UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

INTRODUÇÃO À CRISTALOGRAFIA
GEOMÉTRICA E DETERMINAÇÃO
DE ESTRUTURAS DE PEQUENAS
MOLÉCULAS POR DIFRAÇÃO DE
RAIOS-X

CLAUDIO BARBERATO

Dissertação apresentada no Instituto de Física
Química de São Carlos, USP, para obtenção do
título de mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo E. Castellano

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

1992

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560.970 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CLAUDIO BARBERATO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 21/10/1992

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Eduardo Ernesto Castellano

Prof. Dr. Otaciro Rangel Nascimento

Prof. Dr. Lúcia Collares de Carvalho

Patrocionadores:

CNPq

FAPESP

FINEP

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Eduardo Ernesto Castellano pela orientação e rigor científico.

Aos prof. Glaucius Oliva e Júlio Z. Spector, pelas discussões e conselhos.

Ao Valdir e ao Claudio.

Aos técnicos Geraldo e Guto.

A secretária Maria Helena.

Ao Ítalo e ao Eduardo pelas cópias.

Aos colegas Paulão (Pela ajuda no Micro), Zac (Pela ajuda na Workstation), Fernando (Pela ajuda nos programas Shel), Walter (Pela ajuda nos programas SDP), André, Cristina, Geraldo, Valma, Maria Tereza e Jorge; pelos bons momentos passados juntos.

Ao Prof. Richard Garret.

A Cláudia (sobretudo pela amizade), Bernd, Paulinha e Andy, por tudo aquilo que uma convivência diária traz.

Aos companheiros do CVV, que ajudaram a dar uma dimensão mais humana a minha vida.

Aos meus pais, irmãos e sobrinhos.

Um agradecimento especial ao meu irmão Edson, pela ajuda financeira, viagens e conversas, que ajudaram a suavizar a minha vida de bolsista.

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	v
RESUMO.....	viii
ABSTRACT.....	x
CONTRIBUIÇÕES DA PRESENTE TESE.....	xi
INTRODUÇÃO.....	xii
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO À CRISTALOGRAFIA GEOMÉTRICA.....	1
1.1 - Introdução.....	1
1.2 - Operações de Simetria.....	5
1.3 - Sistemas Cristalinos e Redes de Bravais.....	6
1.4 - Redes não Primitivas.....	15
1.5 - Grupos Pontuais.....	22
1.6 - Grupos Espaciais.....	26
1.7 - Índices de Miller.....	40
1.8 - Tensor Métrico.....	41
1.9 - Transformações de Cella.....	43
1.9.1 - Transformação do Tensor Métrico.....	44
1.9.2 - Transformação das Coordenadas	
Fracionárias.....	45
1.9.3 - Transformação dos índices de Miller.....	46
CAPÍTULO 2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	48
2.1 - Introdução.....	48
2.2 - Espalhamento por uma densidade não uniforme	
de cargas.....	48
2.3 - Espalhamento por um átomo e por uma molécula....	50
2.4 - Difração de raios-X por um monocristal. Fator	
de Estrutura e a Rede Recíproca.....	52

2.5 - O Problema da Fase.....	55
2.6 - O método de Patterson.....	56
2.7 - Sínteses de Fourier Diferença.....	61
2.8 - Fatores de Vibração Térmica.....	62
2.9 - Refinamento.....	63
CAPÍTULO 3 - LANTANÓIDES E ALGUNS DE SEUS POLIEDROS DE	
COORDENAÇÃO.....	65
3.1 - Lantanóides.....	65
3.2 - Geometrias de coordenação.....	65
3.2.1 - Coordenação 8.....	67
3.2.1.1 - Dodecaedro (Dod).....	68
3.2.1.2 - Antiprisma Quadrado (APQ).....	69
3.2.1.3 - Prisma Trigonal	
Biencauzado (PTB).....	70
3.2.1.4 - Transição entre Dod, APQ e PTB....	71
3.2.2 - Coordenação 9.....	72
3.2.2.1 - Prisma Trigonal	
Triencauzado (PTT).....	72
3.2.2.2 - Antiprisma de Arquimedes	
Monoencauzado (APM).....	73
3.2.2.3 - Transição PTT-AAM.....	74
3.3 - Programa COORD.....	75
CAPÍTULO 4 - ESTUDOS ESTRUTURAIS DOS COMPOSTOS	
DE FÓRMULA GERAL $\text{Ln}(\text{pic})_3(\text{HMPA})_2$	78
4.1 - Parte experimental.....	78
4.1.1 - Composto de Y.....	78
4.1.2 - Composto de Ho.....	78

4.2 - Determinação das estruturas dos compostos de	
Y e Ho.....	80
4.3 - Discussão das estruturas e dos poliedros	
de coordenação dos compostos de Y e Ho.....	87
CAPÍTULO 5 - ESTUDOS ESTRUTURAIS DO COMPOSTO	
DE FÓRMULA GERAL $\text{Ln}(\text{pic})_3(\text{TMU})_3$	105
5.1 - Parte experimental.....	105
5.1.1 - Composto de Ce.....	105
5.1.1 - Composto de Nd.....	106
5.2.1 - Determinação da estrutura do composto de	
Ce.....	106
5.2.2 - Determinação da estrutura do composto de	
Nd.....	110
5.3.1 - Discussão da estrutura do composto de	
Ce.....	114
5.3.2 - Discussão da estrutura do composto de	
Nd.....	123
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	131
APÊNDICE A.....	132
APÊNDICE B.....	147
REFERÊNCIAS.....	156

LISTA DE FIGURAS

1	- Cadeira estilizada.....	2
2	- Arranjo de cadeiras.....	2
3	- Eixo de rotação de ordem 2.....	3
4	- Centro de inversão.....	3
5	- Rede de Bravais Bi-dimensional.....	4
6	- Rede de Bravais Tri-dimensional.....	4
7	- Simetria 2/m.....	5
8	- Eixo de roto inversão de ordem 4.....	5
9	- Paralelepípedo de Volume Mínimo e Vetores de Translação.....	7
10	- Rede de Bravais como extensão de pontos associados aos vértices do paralelepípedo de Volume Mínimo.....	8
11	- Celas unitárias primitiva com simetria mmm.....	8
12	- Parâmetros da cela unitária.....	9
13	- Rede de Bravais associada ao sistema triclínico com centros de simetria nos cantos e meios das arestas....	11
14	- Cella monoclínica.....	11
15	- Rede ortorrômbica.....	12
16	- Rede tetragonal.....	12
17	- Rede romboédrica.....	13
18	- Rede hexagonal.....	13
19	- Rede cúbica.....	14
20	- "Cristal" triclínico com parâmetros de rede cúbica....	15
21	- a) Conjunto de Volumes Mínimos com simetria mmm. b) Cella centrada C.....	16
22	- Tipos de redes não-primitivas.....	17

23 - Padrão de distâncias de vizinhos próximos para cela triclinica.....	18
24 - Cella unitária triclinica centrada em duas faces.....	19
25 - Padrão de distâncias de vizinhos próximos para centrado tipo I em cela monoclinica.....	20
26 - Padrão de distâncias de vizinhos próximos para centrado tipo A em cela monoclinica.....	20
27 - Equivalência entre o centrado tipo I e A para cela monoclinica.....	20
28 - Padrão de distâncias de vizinhos próximos para centrado tipo B em cela monoclinica.....	21
29 - Equivalência entre o cela monoclinica primitiva e cela monoclinica centrada tipo B.....	21
30 - Padrão de distâncias de vizinhos próximos para centrado tipo F em cela monoclinica.....	22
31 - As 14 redes de Bravais.....	23
32 - Cristal com simetria $2/m3$	24
33 - Conjunto de pontos relacionados pela simetria $2/m3$	24
34 - Representação bidimensional da simetria $2/m3$	24
35 - Representação plana dos 32 Grupos Pontuais.....	26
36 - Rede Bi-dimensional triclinica com um objeto em (x,y,z).....	27
37 - Rede de Bravais com eixo de ordem 2 passando pela origem.....	28
38 - Objetos e eixos de ordem 2 gerados a partir de translações.....	28
39 - Operações de Simetria.....	30

40 - a) Cadeira não simétrica. b) Arranjo destas utilizando um eixo de ordem 2.....	34
41 - Duas cadeiras não simétricas relacionadas por um eixo de ordem 2_1	35
42 - Eixo helicoidal de ordem 2_1	35
43 - Plano "glide" c.....	37
44 - Cristal Regular com suas faces indexadas pelos índices de Miller.....	41
45 - Equivalência entre os grupos espaciais $P2_1/c$ e $P2_1/n..$	44
46 - Espalhamento de radiação por uma densidade de cargas.....	49
47 - Geometria do espalhamento de raios-X.....	51
48 - Fatores de espalhamento atômico para diversos átomos..	52
49 - Ilustração da obtenção de um mapa de Patterson.....	53
50 - Plano de Harker decorrente de um eixo 2_1	59
51 - Soma de fatores de estrutura no plano de Argand.....	60
52 - Esquema de resolução de estrutura utilizando o método de Patterson e síntese de Fourier.....	52
53 - Dodecaedro mostrando os sítios A e B.....	69
54 - Dodecaedro mostrando os parâmetros característicos....	69
55 - Antiprisma Quadrado.....	69
56 - Prisma Trigonal Biencapuzado.....	70
57 - Transição entre os poliedros Dod, APQ e PTB.....	72
58 - Prisma Trigonal Triencapuzado.....	73
59 - Antiprisma de Arquimedes monoencapuzado.....	75
60 - Transição AAM-PTT.....	76
61 - Distância entre os átomos coordenantes	

do picrato como função do ângulo ϕ	90
62 - Dipolo elétrico no ligante HMPA.....	91
63 - Estrutura do composto de Y evidenciando o poliedro de coordenação (Dod).....	93
64 - Estrutura do composto de Ho evidenciando o poliedro de coordenação (Dod).....	94
65 - Vista estereoscópica da cela unitária da estrutura cristalina do composto de Y.....	95
66 - Poliedro considerado para o cálculo dos valores característicos.....	104
67 - Dipolo elétrico no ligante TMU.....	115
68 - Estrutura do composto de Ce evidenciando o poliedro de coordenação (PTB/Dod).....	116
69 - Vista estereoscópica da cela unitária da estrutura cristalina do composto de Ce.....	118
70 - Poliedro considerado para o cálculo dos valores característicos.....	118
71 - Estrutura do composto de Nd evidenciando o poliedro de coordenação (PTT/AAM).....	126
72 - Poliedro considerado para o cálculo dos valores característicos.....	125
73 - Rotações sobre os eixos c e b.....	135
74 - a) Projeções de b'. b) Rotação WX sobre o eixo a.....	137

LISTA DE TABELAS

I	- Os sete sistemas cristalinos.....	10
II	- Símbolos dos elementos de simetria.....	38
III	- Grupos Espaciais.....	39/40
IV	- Parâmetros característicos do Dodecaedro.....	68
V	- Parâmetros característicos do Antiprisma Quadrado.....	70
VI	- Valores característicos do Prisma Trigonal Biencauzado.....	71
VII	- Parâmetros característicos do Prisma Trigonal Triencauzado.....	74
VIII	- Parâmetros característicos do Antiprisma de Arquimedes Monoencauzado.....	74
IX	- Picos do mapa de Patterson para a estrutura cristalina do composto de Y.....	82
X	- Picos do mapa de Patterson para a estrutura cristalina do composto de Ho.....	82
XI	- Dados cristalográficos do composto de Y.....	83
XII	- Dados cristalográficos do composto de Y (continuação).....	84
XIII	- Dados cristalográficos do composto de Ho.....	85
XIV	- Dados cristalográficos do composto de Ho (continuação).....	86
XV	- Distâncias médias (Å) entre o íon central e seus coordenantes.....	88
XVI	- Valores característicos do poliedro de coordenação para íon Y^{3+}	92

XVII	- Distâncias e ângulos ($\text{\AA},^\circ$) entre o íon Y^{3+} e seus coordenantes.....	96
XVIII	- Distâncias e ângulos ($\text{\AA},^\circ$) entre o íon Ho^{3+} e seus coordenantes.....	97
XIX	- Coordenadas e fatores de vibração térmicas equivalentes para o composto de Y.....	98
XX	- Coordenadas e fatores de vibração térmicas equivalentes para o composto de Ho.....	99
XXI	- Fatores de vibração térmica anisotrópicos e isotrópicos para o composto de Y.....	100
XXII	- Fatores de vibração térmica anisotrópicos e isotrópicos para o composto de Ho.....	101
XXIII	- Distâncias e ângulos ($\text{\AA},^\circ$) entre os átomos do composto de Y.....	102
XXIV	- Distância e ângulos ($\text{\AA},^\circ$) entre os átomos do composto de Ho.....	103
XXV	- Dados cristalográficos do composto de Ce.....	108
XXVI	- Dados cristalográficos do composto de Ce (continuação).....	109
XXVII	- Picos do mapa de Patterson para a estrutura cristalina do composto de Ce.....	109
XXVIII	- Dados cristalográficos do composto de Nd.....	112
XXIX	- Dados cristalográficos do composto de Nd (continuação).....	113
XXX	- Picos do mapa de Patterson para a estrutura cristalina do composto de Nd.....	113
XXXI	- Distâncias médias ($\text{\AA}$) entre o íon central	

	e seus coordenantes.....	114
XXXII	- As RQDM para os poliedros considerados.....	117
XXXIII	- Valores característicos do poliedro de coordenação para íon Ce^{3+}	117
XXXIV	- Coordenadas e fatores de vibração térmicas equivalentes para o composto de Ce.....	119
XXXV	- Distâncias e ângulos ($\text{\AA},^\circ$) entre o íon Ce^{3+} e seus coordenantes.....	120
XXXVI	- Parâmetros geométricos ($\text{\AA},^\circ$) dos átomos dos ligantes do composto de Ce.....	121
XXXVII	- Fatores de vibração térmica anisotrópicos para o composto de Ce.....	122
XXXVIII	- Distâncias médias ($\text{\AA}$) entre o íon central e seus coordenantes.....	123
XXXIX	- As RQDM para os poliedros considerados.....	124
XXXX	- Valores característicos do poliedro de coordenação para íon Nd^{3+}	125
XXXXI	- Coordenadas fraconárias e fatores de vibração térmicas equivalentes para o composto de Nd....	127
XXXXII	- Distâncias e ângulos ($\text{\AA},^\circ$) entre o íon Nd^{3+} e seus coordenantes.....	128
XXXXIII	- Parâmetros geométricos ($\text{\AA},^\circ$) dos átomos dos ligantes do composto de Nd.....	129
XXXXIV	- Fatores de vibração térmica anisotrópicos para o composto de Nd.....	130
XXXXV	- Comparação entre o programa ORTEP e o programa DTMM.....	133

RESUMO

Foram determinadas quatro estruturas de complexos de Lantanóides utilizando a difração de raios-X. As intensidades dos feixes difratados foram medidas com um difratômetro automático de 4 ciclos CAD-4. As estruturas foram resolvidas utilizando o método de Patterson, sínteses de Fourier e Fourier Diferença e refinadas por métodos de mínimos quadrados com matriz bloqueada. Os poliedros de coordenação foram obtidos considerando as distâncias quadráticas médias mínimas entre os coordenantes e poliedros ideais.

$\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O})_3(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OP})_2$ e $\text{Ho}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O})_3(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OP})_2$ são complexos isomorfos pertencentes ao sistema monoclinico, $\text{P2}_1/\text{n}$, tendo como parâmetros de rede para o complexo de Y: $a = 17.104(2)$, $b = 16.328(1)$, $c = 17.671(6)$ Å, $\beta = 95.40(1)^\circ$, $z = 4$, $D_c = 1.53 \text{ gcm}^{-3}$, $V = 4913(4)$ Å³; e para o complexo de Ho: $a = 17.097(2)$, $b = 16.299(1)$, $c = 17.685(3)$ Å, $\beta = 95.41(1)^\circ$, $V = 4907(2)$ Å³, $D_c = 1.63 \text{ gcm}^{-3}$. O poliedro de coordenação para esses complexos é o dodecaedro, simetria D_{2d} (42m).

$\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O})_3(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})_3$, é uma estrutura pertencente ao sistema triclinico, $\text{P}-1$, $a = 1.495(5)$, $b = 11.815(5)$, $c = 18.40(1)$ Å, $\alpha = 83.09(5)^\circ$, $\beta = 76.7995)^\circ$, $\gamma = 77.00(3)^\circ$, $z = 2$, $V = 4800(2)$ Å³, $D_c = 1.63 \text{ gcm}^{-3}$. Existem 8 coordenantes ao redor do átomo pesado formando um Prisma Trigonal Biencauzado.

$\text{Nd}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O})_3(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})_3$, pertence ao sistema monoclinico, $\text{P2}_1/\text{c}$, $a = 18.913(5)$, $b = 12.386(5)$, $c = 22.134(5)$ Å, $\beta = 120.20(5)^\circ$, $V = 4800(2)$ Å³, $D_c = 1.63 \text{ gcm}^{-3}$. O número de coordenação é igual a 9 e o poliedro de coordenação é uma forma intermediária

entre o antiprisma quadrado monoencapuzado e o prisma trigonal
Trigonal Triencapuzado.

ABSTRACT

It were determinated four small molecules structures by X-Ray diffraction. The intensities of the reflections were measured with an automatic four-circle diffractometer CAD-4. The structures were solved by Patterson, Fourier Synthesis and refined by least squares methods. The coordination polyedras were obtained considering the minimal root mean distances between the polyedras founded and the ideal polyedras.

$\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O})_3(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OP})_2$ e $\text{Ho}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O})_3(\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OP})_2$ are isomorphos strutures belong to the monoclinic sistem, $P2_1/n$; Y: $a = 17.104(2)$, $b = 16.328(1)$, $c = 17.671(6)$ Å, $\beta = 95.40(1)^\circ$, $Z = 4$, $D_c = 1.53 \text{ gcm}^{-3}$, $V = 4913(4)$ Å³; Ho: $a = 17.097(2)$, $b = 16.299(1)$, $c = 17.685(3)$ Å, $\beta = 95.41(1)^\circ$, $V = 4907(2)$ Å³, $D_c = 1.63 \text{ gcm}^{-3}$. The coordination number of these structures is 8 and the coordination polyedra is dodecahedro, with simetry D_{2d} ($42m$).

$\text{Ce}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O})_3(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})_3$, is a struture belongs to the triclinic sistem. $P\bar{1}$, $a = 1.495(5)$, $b = 11.815(5)$, $c = 18.40(1)$ Å, $\alpha = 83.09(5)^\circ$, $\beta = 76.7995^\circ$, $\gamma = 77.00(3)^\circ$, $Z = 2$, $V = 4800(2)$ Å³, $D_c = 1.63 \text{ gcm}^{-3}$. There are 8 coordinates around the heavy metal forming a Two-couped Trigonal Prism.

$\text{Nd}(\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O})_3(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})_3$, belongs to the monoclinic sistem, $P2_1/c$, $a = 18.913(5)$, $b = 12.386(5)$, $c = 22.134(5)$ Å, $\beta = 120.20(5)^\circ$, $V = 4800(2)$ Å³, $D_c = 1.63 \text{ gcm}^{-3}$. The coordination number is 9 and the coordination polyedra is intermediate between mono-couped square antiprism and three-couped trigonal.

CONTRIBUIÇÕES DA PRESENTE TESE.

1) Determinação das estruturas cristalinas de fórmulas $Y(C_6H_2N_3O)_3(C_6H_{18}N_3OP)_2$ e $Ho(C_6H_2N_3O)_3(C_6H_{18}N_3OP)_2$ e seus poliedros de coordenação.

2) Determinação da estrutura cristalina de fórmula $Ce(C_6H_2N_3O)_3(C_5H_{12}N_2O)_3$ e seu poliedro de coordenação.

3) Determinação da estrutura cristalina de fórmula $Nd(C_6H_2N_3O)_3(C_5H_{12}N_2O)_3$ e seu poliedro de coordenação.

4) Elaboração de um programa em FORTRAN para a determinação de poliedros de coordenação.

5) Elaboração de um programa em FORTRAN para auxiliar a representação de estruturas utilizando o programa ORTEP.

INTRODUÇÃO

O objetivo deste trabalho é o aprendizado das técnicas de difração de raios-X aplicadas a resolução de estruturas moleculares cristalinas e aplicação desses métodos a alguns compostos de Lantanóides. Dois programas foram elaborados no decorrer do trabalho; um para auxiliar a determinação dos poliedros de coordenação e outro para auxiliar a representação das estruturas utilizando o programa ORTEP. No Capítulo 1, da presente Tese, é feita uma abordagem à Cristalografia Geométrica empregando uma grande quantidade de exemplos e figuras para uma boa compreensão de alguns de seus conceitos básicos. No capítulo 2 é feita uma breve introdução aos conceitos da difração de raios-X. As estruturas aqui determinadas fazem parte de um amplo programa de pesquisa para estudar a química de coordenação dos lantanóides e são mostradas nos capítulos 3, 4 e 5.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO À CRISTALOGRAFIA GEOMÉTRICA

1.1 - INTRODUÇÃO

O objetivo principal da técnica a ser descrita é obter, a partir da análise do espalhamento de raios-X provocado por um cristal, a disposição tridimensional dos átomos das moléculas que constituem a mesma (estrutura da molécula). Um cristal é formado pela repetição periódica no espaço de unidades estruturalmente idênticas. Para melhor compreensão da maneira como estas unidades são formadas iremos utilizar um exemplo bem conhecido de todos, que é o problema de arranjar cadeiras de forma a ocupar o menor espaço possível.

Na figura 1 temos o desenho esquemático de uma cadeira, e na figura 2 o arranjo típico utilizado quando intenciona-se juntá-las de forma a ocupar o menor espaço.

Uma análise mais detalhada mostrará propriedades geométricas inerentes a este arranjo. Existe um eixo, indicado nas figuras 2 e 3, pelo qual o arranjo de cadeiras pode fazer uma rotação de 180° e permanecer com a forma inalterada. A figura 4, mostra o mesmo arranjo "serrado" ao meio, mostrando que uma metade é relacionada com a outra através de um "espelho" no plano do corte. E existe ainda o ponto "C" indicado nesta mesma figura; este

Figura 1: Cadeira Estilizada.

Figura 2: Arranjo de Cadeiras

ponto está no meio de qualquer reta que ligue 2 pontos equivalentes das duas cadeiras. Este eixo, o plano e o ponto são conhecidos na cristalografia como elementos de simetria, e recebem os nomes, respectivamente, de eixo de rotação de ordem 2, plano especular e centro de inversão.

Figura 3: Eixo de rotação de ordem 2

Figura 4: Centro de inversão

As figuras 5 e 6 mostram como o arranjo da figura 2 pode ser organizado primeiramente num plano e depois no espaço. Podemos fazer uma melhor idéia destas organizações espaciais associando a cada arranjo de cadeiras um ponto, como mostrado nestas figuras. Estes conjuntos de pontos recebem o nome de redes bi e tri-dimensionais de Bravais.

As moléculas se organizam num cristal utilizando procedimentos similares aos desse exemplo, entretanto, explicar as diversas partes da cristalografia geométrica, a partir de um único exemplo, acarreta em perdas de generalidade e precisão. Faz-se necessário portanto redefinir os conceitos dados anteriormente em bases mais gerais e abrangentes.

Figura 5: Rede de Bravais Bi-Dimensional

Figura 6: Rede Tri-Dimensional de Bravais.

1.2 - OPERAÇÕES DE SIMETRIA PONTUAIS^[1]

Como visto no exemplo das cadeiras, a organização de objetos pode levar ao aparecimento de simetrias que podem caracterizar univocamente o tipo de organização efetuada. Inicialmente usaremos dois tipos de operações de simetria para classificarmos as redes de Bravais e os sistemas cristalinos: as rotações e reflexão. Designaremos uma rotação de $360^\circ/n$ como **eixo de rotação de ordem "n"**, representando-a pelo número inteiro "n". Somente eixos de ordem 1, 2, 3, 4 e 6 ocorrerem num cristal. Se existir um plano em um arranjo, tal que, qualquer parte de um lado do plano esteja relacionado com o outro lado através da reflexão por este, este arranjo possuirá então um plano de simetria ou plano especular, sendo representado pela letra "m".

Um eixo de rotação de ordem 2 perpendicular a um plano de simetria gera um novo tipo de elemento chamado centro de inversão, ou centro de simetria e é designado pela letra "o". Da mesma forma, um eixo de ordem 2 passando através de

Figura 7: Simetria 2/m

um centro de inversão gera

um plano de simetria, assim como um centro de inversão em cima de um plano de simetria gera um eixo de ordem 2. Invariavelmente estes

três elementos estão univocamente relacionados (Figura 7).

Além desses existe o eixo de roto-inversão, que é a combinação de uma rotação seguida de uma inversão sobre um ponto localizado sobre este eixo. Essa operação de simetria é designada como os eixos descritos anteriormente com uma barra em cima para a

Figura 8: Eixo de roto-inversão de ordem $\bar{4}$.

diferenciação (Figura 8). O efeito de um eixo $\bar{2}$ é o mesmo de um plano de simetria perpendicular ao eixo e passando pelo centro de inversão, consequentemente, não é representado.

Para descrevermos um arranjo temos que combinar os elementos de simetria, dessa forma, quando temos um eixo de rotação de ordem "n" perpendicular a um plano de simetria, dizemos que a simetria do arranjo é "n/m". Um plano de simetria perpendicular a outro é indicado por m/m. Há apenas sete sistemas cristalinos, limitando bastante a combinação entre esses elementos a ponto de poder-se fazer algumas simplificações; exemplificando, o sistema cristalino ortorrômbico tem simetria m/m/m, porém é indicado sem ambiguidade por mmm. As simetrias obtidas a partir da combinação dos elementos mostrados são designadas por simetrias pontuais.

1.3 - SISTEMAS CRISTALINOS E REDES DE BRAVAIS

Pode-se imaginar o cristal como sendo formado por paralelepípedos de volume mínimo, idênticos em forma e conteúdo. O cristal pode ser gerado a partir de um único desses através de translações definidas pelos vetores de translação ($\vec{t}_1, \vec{t}_2, \vec{t}_3$) que são coincidentes com três arestas do paralelepípedo (figura 9).

Figura 9: paralelepípedos de volume mínimo e vetores de translação.

É sempre possível escolher um paralelepípedo que possui uma das seguintes simetrias pontuais: $\bar{1}$, $2/m$, mmm , $4/mmm$, $6/mmm$, $\bar{3}m$ ou $\bar{4}/mmm$. A rede obtida através da associação de um ponto a cada vértice desses paralelepípedos é conhecida por Rede Direta. A extensão infinita desses pontos nas três direções do espaço é denominada Rede de Bravais (figura 10).

Quando os eixos de translação forem coincidentes com os eixos e planos de simetria que caracterizam o paralelepípedo este será chamado cela unitária primitiva. A figura 11 exemplifica este

Figura 10: Rede de Bravais como extensão de pontos associados aos vértices do paralelepípedo de volume mínimo.

Figura 11: Celas unitárias primitivas com simetria mmm .

caso; um conjunto de paralelepípedos de simetria mmm é representado

bidimensionalmente (dois planos m perpendiculares ao plano do papel e um paralelo). Os eixos de translação são paralelos ou perpendiculares aos elementos de simetria, logo este paralelepípedo forma uma cela unitária primitiva. Os sistemas de coordenadas (Bases) que descrevem as celas unitárias, e cujos eixos são coincidentes com os vetores de translação, são designados genericamente por **Sistemas Cristalinos**. A cela unitária primitiva é caracterizada por seis parâmetros: três eixos $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$ e três ângulos α , β e γ , como indicados na figura 12. Na tabela I estão listados os 7 sistemas cristalinos com seus respectivos parâmetros e a simetria da rede de Bravais correspondente.

Figura 12: Parâmetros de cela unitária.

Tabela I: Os sete Sistemas Cristalinos.

Sistema Cristalino	N° de par.		Simetria da Rede
	ind.	Parâmetros	
Triclínico	6	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$	$\bar{1}$
Monoclínico	4	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	2/m
Ortorrômbico	3	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	mmm
Tetragonal	2	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	4/mmm
Romboédrica/Trigonal	2	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$\bar{3}m$
Hexagonal	2	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	6/mmm
Cúbica	1	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	m3m

Certas convenções são usadas na tabulação dos parâmetros. No sistema monoclínico um dos eixos é único no sentido que somente ele é paralelo aos eixos de ordem 2 característicos do sistema, e é geralmente tomado como o eixo $\vec{b}$. Nos sistemas tetragonal e hexagonal somente um eixo é paralelo aos eixos de ordem 4 e 6, sendo tomado convencionalmente como eixo $\vec{c}$.

A seguir descreveremos as simetrias das rede de Bravais correspondentes aos sistemas cristalinos associadas à elas.

TRICLÍNICO: O único tipo de elemento de simetria existente para este sistema é o eixo de rotação de ordem 1. A análise da simetria da rede de Bravais associada ao sistema triclinico nos mostra porém que, por ela ser formada de pontos, existem ainda centros de simetria como mostrado na figura 13, o que leva a rede de Bravais a ter uma simetria maior ou igual que

Figura 13: Rede de Bravais associada ao sistema triclinico, com centros de simetria nos cantos e meios das arestas.

o sistema cristalino associado. Todas as redes de Bravais associadas aos respectivos sistema são **Centro Simétricas**, isto é, apresentam centro de simetria.

MONOCLÍNICO: Esta rede apresenta a simetria $2/m$, ou seja, um eixo de ordem 2 perpendicular a um plano de simetria como mostra a figura 14.

Figura 14: Cella monoclinica.

ORTORRÔMBICO: A simetria dessa rede, como mencionado anteriormente, é caracterizada por três planos de simetria mutuamente perpendiculares. Como não há nenhum outro sistema com essa simetria podemos simplificar a notação e escrever mmm no lugar de $m/m/m$ (figura 15).

Figura 15: Rede ortorrômbica.

TETRAGONAL: A rede tetragonal apresenta um eixo de ordem 4 perpendicular a um plano de simetria. Paralelo a este eixo temos 2 planos de simetria que interceptam-se formando um ângulo de 90° , designados por " mm ". Para indicar a presença desses planos a simetria da rede tetragonal é designada por $4/mmm$ (figura 16).

Figura 16: Rede tetragonal.

ROMBOÉDRICO: A cela unitária de uma rede romboédrica pode ser imaginada como um cubo o qual foi comprimido ou esticado por uma diagonal. Esta diagonal é um eixo de rotação inversão de ordem $\bar{3}$. Paralelamente a este eixo há um plano de simetria, portanto a simetria da rede é indicada por $\bar{3}m$. A figura 17 mostra esta cela romboédrica. Neste caso não temos a concordância entre os vetores de translação e os elementos de simetria, mas é sempre possível passar de uma cela unitária romboédrica para uma cela hexagonal onde haverá essa concordância.^[2]

Figura 17: Cela romboédrica.

HEXAGONAL: Esta rede tem um eixo de ordem 6 perpendicular a um plano de simetria, tendo 2 planos de simetria paralelos a este que formam um ângulo de 30° entre si, como mostrado na figura 18.

Figura 18: Cela Hexagonal.

CÚBICO: O sistema cúbico pode ser caracterizado por um eixo de rotação de ordem $\bar{4}$ paralelo a 2 planos de simetria "m" que interceptam a 90° , e perpendicular a outro plano de simetria "m". O sistema cúbico é também usualmente caracterizado por um eixo de rotação de

Figura 19: Cella cúbica.

ordem 3 paralelo a um plano de simetria que intersecciona um outro plano de simetria com um ângulo de 45° , como mostra a figura 19.

Antes do encerramento desta parte do capítulo é necessário de ressaltar a importância da simetria na classificação de um cristal. A figura 20 mostra o empacotamento de cubos com um pequeno corte assimétrico em um dos seus cantos. Os parâmetros da cela unitária obtidos podem ser, dentro dos erros experimentais iguais aos da cela unitária pertencente ao sistema cúbico, porém este "cristal" pertencerá ao sistema triclinico pois a única operação que deixa invariante este arranjo é o eixo de ordem 1. A simetria da cela unitária influencia o espalhamento do cristal, de forma que, a análise do espalhamento do suposto cristal indicado na figura 17, mostraria que este pertence ao sistema triclinico, apesar dos parâmetros de cela.

Figura 20: Sistema triclinico com parâmetros de rede de cela cúbica.

1.4 - REDES NÃO PRIMITIVAS

Nas redes descritas há somente um ponto da rede por cela unitária. Tais redes são chamadas primitivas e são designadas pela letra "P" precedida do símbolo de simetria, com exceção da rede romboédrica que é designada pela letra "R", logo as sete redes primitivas ficam designadas por P1, P2/m, Pmmm, P4mmm, R3m, P6/mmm e Pm3m.

Figura 21: a) Conjunto de volumes mínimos com simetria mmm. b) Cella centrada.

A figura 21a mostra que pode-se encontrar cristais nos quais os vetores de translação não coincidem com os elementos de simetria do paralelepípedo. Nestes casos é sempre possível encontrar um volume n vezes maior que o volume inicial de forma que os vetores de translação coincidam com os elementos de simetria (figura 21b). O aumento do volume implica que alguns pontos da rede de Bravais original ficarão centrados em faces ou no centro da nova rede de Bravais maior, que é denominada por este motivo Não-Primitiva. Estas centragens são designadas "A", "B" ou "C", dependendo da face em que os novos pontos estão, "F" quando todas as faces são centradas e "I" quando o novo ponto é colocado no centro da cela (figura 22).

Figura 22: Tipos de redes não primitivas.

De todas as possíveis redes Não-Primitivas, obtidas a partir das centragens em redes Primitivas, somente sete são únicas. Surge então o problema de se encontrar um critério para descobrir quando uma das centragens descritas produz uma nova simetria e quando não. Isto pode ser facilmente resolvido analisando o padrão de distâncias de um ponto qualquer da rede à seus vizinhos próximos. Primeiramente este padrão tem de ser igual para qualquer ponto da rede e diferente em relação aos pontos de outros tipos de rede. Prova-se então, com este critério, que não se pode centrar em dois pares de faces da cela unitária, a figura 23 mostra uma cela triclinica e o padrão de distâncias de um pontos à seus vizinhos próximos. Nota-se que qualquer ponto apresenta o mesmo padrão.

Figura 23: Padrão de vizinhos próximos da célula Triclínica.

A análise dessa figura mostra o seguinte padrão, $OA \neq OB \neq OC$ e $\angle AOB \neq \angle AOC \neq \angle BOC$, onde OA , OB e OC são as distâncias aos vizinhos próximos e $\angle AOB$, $\angle AOC$ e $\angle BOC$ são os ângulos entre estas distâncias.

A figura 24 mostra uma célula triclínica centrada em duas faces, observa-se que há dois tipos de padrão pois $OA \neq PD$, $OB \neq PE$ e $OC = PF$ e $\angle AOB \neq \angle DPE$, $\angle AOC \neq \angle DPF$ e $\angle BOC \neq \angle DPF$. Como isto descaracteriza uma rede, tem-se então a impossibilidade de redes centradas em duas faces apenas.

Figura 24: Cella unitária triclinica centrada em duas faces.

A seguir serão analisados alguns casos começando com a rede triclinica. O padrão de distâncias aos vizinhos próximos foi mostrado na figura 23 e consiste em $OA \neq OB \neq OC$ e $A\delta B \neq A\delta C \neq B\delta C$. Qualquer tipo de centrage não modificará este padrão, resultando que o único tipo de rede associado ao sistema triclinico é a rede primitiva.

Todos os tipos de centrage possíveis para a rede monoclinica são agora analisados. A figura 25 mostra o centrado tipo I, no qual o padrão de distâncias aos vizinhos próximos é $OA = OB \neq OC$ e $A\delta B \neq A\delta C \neq B\delta C$, como este padrão é diferente em relação à qualquer outra rede conclui-se que esta centrage leva à outro tipo de simetria.

Figura 25: Padrão de distâncias de vizinhos próximos para centrado tipo I em cela monoclinica.

A figura 26 mostra o centrado tipo A e seu padrão de distâncias aos vizinhos próximos, $OA=OB \neq OC$ e $A\delta B \neq A\delta C \neq B\delta C$, que é o mesmo padrão do centrado tipo I. Conclui-se então, que para a cela monoclinica o centrado tipo I e tipo A são equivalentes. A figura 27 mostra como é possível passar de uma cela I para uma cela A.

Figura 26: Padrão de distâncias aos vizinhos próximo para centrado tipo A em uma cela monoclinica.

Figura 27: Equivalência entre o centrado tipo I e A para cela monoclinica.

A centragem do tipo C é desnecessária dado que existe para a rede monoclinica a equivalência entre os eixos a e b . Para o centrado tipo B (figura 28), temos o seguinte padrão, $OA \neq OB \neq OC$ e $A\hat{O}B = B\hat{O}C = 90^\circ \neq A\hat{O}C$, que é o mesmo padrão da cela monoclinica, a figura 29 mostra a equivalência entre estes dois tipos de cela.

Figura 28: padrão de distâncias aos vizinhos próximos para cela monoclinica tipo B.

Figura 26.1 : Equivalência entre cela monoclinica primitiva e centrada tipo B.

E concluindo tem-se o centrado tipo F, mostrado na figura 30, que apresenta o seguinte padrão, $OA \neq OB \neq OC$ e $A\hat{O}B \neq A\hat{O}C \neq B\hat{O}C$ sendo igual ao padrão da cela triclínica, logo centrar em todas faces não leva à nenhuma nova simetria quando isso é feito numa cela monoclinica.

Figura 30: Padrão de distâncias entre vizinhos próximos para centrado tipo F em cela monoclinica.

Repetindo o mesmo procedimento para outros tipos de rede é encontrado além das 7 redes primitivas mais 7 redes não primitivas que formam então as 14 redes de Bravais conhecidas. A figura 31 mostra todas essas 14 possíveis redes.

1.5 - GRUPOS PONTUAIS:

Um cristal macroscópico poderá apresentar faces que se

Figura 31: As 14 redes de Bravais.

se relacionam através das operações de simetria, fornecendo uma maneira de classificar o cristal em termos destas. Este conjunto recebe o nome de **GRUPO PONTUAL**. A figura 32 mostra um cristal idealizado onde todas as faces equivalentes se relacionam através da aplicação das operações de simetria mostradas. A figura 33 mostra uma montagem de pontos que estão relacionados através das mesmas operações de simetria que o cristal mostrado anteriormente; a figura 34 é uma representação bidimensional desse grupo pontual,

Figura 32 : Cristal com simetria $2/m\bar{3}$.

que é conhecida por projeção esterográfica^[2]. É característico dos grupos pontuais a existência de um ponto que permanece invariante, mesmo se a este forem aplicadas as operações de simetria. Este ponto é indicado por um círculo preto maior nas três figuras mencionadas anteriormente.

Figura 33: Conjunto de pontos relacionados pela simetria $2/m\bar{3}$.

Figura 34: Representação bidimensional da simetria $2/m\bar{3}$.

A simetria dos 32 grupos pontuais únicos estão ilustradas na figura 35. Eles são tabulados em colunas de acordo com o eixo principal, assumido perpendicular ao plano do papel. Na primeira linha da figura estão listados somente os principais eixos de simetria. Nas linhas seguintes são adicionadas novas operações de simetria indicadas à esquerda. Das 42 combinações somente 32 são únicas pois 10 são designações diferentes de alguns dos elementos deste conjunto único. Os símbolos usados enfatizam o eixo principal e as principais simetrias, apesar da possibilidade de existirem outras simetrias no grupo. Podemos exemplificar isso utilizando grupo pontual mostrado anteriormente, a simetria completa é designada por $2/m\bar{3}2/m\bar{3}2/m\bar{3}$, porém o símbolo $2/m\bar{3}$ é suficiente para especificar a simetria essencial.

Os 32 grupos pontuais são divididos entre os sete sistemas cristalinos. A rede característica de cada classe sempre tem a maior simetria possível dentro dessa definindo o mais simétrico grupo pontual que pode ser acomodado. Grupos pontuais de menor simetria podem entretanto ser acomodados nas redes, desde que o efeito de suas operações concorde com a simetria da rede. O grupo pontual 2 requer somente um eixo de ordem 2, o único sistema cristalino compatível com essa simetria é o monoclinico. Desta mesma forma os grupos pontuais 222, $2mm$ e mmm requerem três eixos mutuamente perpendiculares caindo então no sistema ortorrômbico. As relações entre as faces de um cristal perfeitamente crescido sempre estarão concordando com um dos 32 grupos pontuais descritos. Na prática, porém, o crescimento de cristais é suficientemente não uniforme de tal forma que a simetria ideal é obscurecido e somente

mostradas anteriormente. Antes é conveniente analisar algumas características do arranjo de objetos numa rede de Bravais.

A figura 36 mostra uma rede bidimensional triclinica com um objeto, indicado pelo número 1, na posição x,y de uma cela unitária tomada como origem. Pela característica periódica da rede este mesmo objeto se repetirá em coordenadas do tipo

Figura 36: Rede Bidimensional Triclinica com um objeto em x,y,z .

$x+N1.a, y+N2.b, z+N3.c$, onde $N1, N2$ e $N3$ são números inteiros.

A seguir é analisada uma rede bi-dimensional com um eixo de rotação de ordem 2 localizado na origem. Esta operação de simetria levará o objeto (1), posição (x,y) , à posição do objeto (2), posição $(-x,-y)$; este objeto se repetirá por translação nas posições dos objetos (3) e (4). Este procedimento faz aparecer dois novos eixos de ordem 2, mostrados na figura 37. A figura 38 mostra esta mesma rede com todos os eixos de ordem 2 gerados pela translação dos objetos (1) e (2).

O tratamento analítico fica simplificado quando trabalha-se com coordenadas fracionárias, obtidas dividindo as coordenadas (x,y,z) pelos parâmetros de rede correspondentes. Assim o objeto que tem as coordenadas (x,y,z) terá as seguintes coordenadas fracionárias (X,Y,Z) , onde: $X = x/a$; $Y = y/b$; $Z = z/c$. As translações ao longo dos eixos $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ serão então números inteiros

Figura 37: Rede de Bravais com eixos de ordem 2.

Figura 38: Rede de Bravais com eixos de ordem 2 gerados a partir de translações.

$(\dots -2, -1, 0, 1, 2, \dots)$.

As operações de simetria mostradas até agora são

representadas analiticamente por matrizes e vetores e denominadas algebricamente como **Operações Afins**. Um eixo de ordem 2 paralelo ao eixo $\vec{b}$ passando pela origem (figura 39a), relaciona um objeto em (X,Y,Z) a outro em $(-X,Y,-Z)$; esta operação é representada analiticamente como mostrado abaixo:

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.1)$$

Um plano de simetria perpendicular ao eixo $\vec{b}$, contendo $\vec{a}$ e $\vec{eb}$, é mostrado na figura 39b e é representado por:

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.2)$$

A operação de inversão através da origem é mostrada na figura 39c, e representada analiticamente por:

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

Finalmente, para nossos exemplos, temos a operação de centragem tipo "C" mostrada na figura 39d e representada por:

$$\begin{pmatrix} X' \\ Y' \\ Z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

Figura 39: Operações de Simetria.

Há 230 maneiras únicas de se classificar um cristal utilizando operações de simetria e redes de Bravais. A classificação do cristal em termos desses dão origem aos chamados Grupos Espaciais. A associação entre os grupos pontuais e as 14 redes de Bravais forma um subgrupo de 66 grupos espaciais chamados Grupos Espaciais Simorfos.

Há um ramo da matemática chamado Teoria de Grupos^[3] que formaliza o estudo dos grupos espaciais. Neste texto iremos mencionar apenas as idéias básicas dessa teoria.

Um conjunto de elementos abstratos formam um grupo (pontual, espacial, ou qualquer outro tipo) se ele apresentar as seguintes propriedades:

1) Existência do Elemento Unitário: Todo grupo possui o elemento unitário, isto é, um elemento pertencente ao grupo que aplicado aos outros deixa-os invariantes.

2) Existência do Elemento Inverso: Existe um elemento pertencente ao grupo que se aplicado à outro, também pertencente a este, resulta no elemento unitário.

3) Relação de Fechamento: Qualquer combinação entre as operações pertencentes a este grupo leva a uma operação deste mesmo grupo.

Um grupo espacial, em particular, pode ser descrito pelas operações Afins que representam as operações de simetria do mesmo. Esta representação não é única, porém é a mais apropriada neste contexto. Abaixo temos um conjunto de operações afim que representam a combinação entre as operações de simetria do grupo pontual $2/m$ e uma rede de Bravais monoclinica centrada tipo C.

I)	II)	III)	IV)
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix};$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix};$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix};$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix};$

V)	VI)	VII)	VIII)
$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix};$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix};$	$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix};$	$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix};$

As operações numeradas de I) à IV) são respectivamente identidade, inversão, eixo de ordem 2 (paralelo à $\vec{b}$) e plano de simetria (perpendicular à $\vec{b}$), e as operações numeradas de V) à VIII) são as mesmas anteriores diferenciadas pelas translações de 1/2 nos eixos a e b, característico da rede de Bravais centrada em "C".

A operação I) é claramente o elemento unitário, portanto o grupo mostrado anteriormente satisfaz a condição nº1.

As operações inversas de todas as operações mostradas são as próprias operações. Exemplificando, a operação VII) quando aplicada duas vezes às coordenadas fracionárias (X,Y,Z) de um objeto, levam este à novas coordenadas (X+1,Y+1,Z); como visto anteriormente somar ou subtrair números inteiros de coordenadas fracionárias apenas translada o objeto de uma cela unitária para outra numa mesma posição, logo a operação inversa de VII) é a própria; assim acontecendo para todas as outras.

$$\begin{pmatrix} X+1 \\ Y+1 \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \left[\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} \right] + \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

A aplicação da operação VII) seguida da operação IV) às

coordenadas fracionárias (X,Y,Z) deste mesmo objeto, como mostrado na equação 6.1, resulta nas coordenadas $(-X+1/2, -Y+1/2, -Z)$, que é idêntico ao resultado da aplicação da operação VI).

$$\begin{pmatrix} -X+1/2 \\ -Y+1/2 \\ -Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \left[\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} \right] + \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1/2 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

Uma investigação extensiva das combinações entre as operações do grupo mostrado anteriormente, mostrará que este preenche todos os requisitos para sua classificação como grupo espacial.

Analisemos agora o seguinte conjunto de operações:

I)

II)

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix}$$

A operação I) é claramente a operação unitária, e o elemento inverso da operação II) é a própria como mostrado na equação seguinte:

$$\begin{pmatrix} X \\ Y+1 \\ Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \left[\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} \right] + \begin{pmatrix} 0 \\ 1/2 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (1.7)$$

Isto demonstra que a dupla aplicação de II) resulta na operação I) com uma translação unitária ao longo do eixo b , que como visto anteriormente não leva a nenhuma nova posição na cela unitária. Como qualquer combinação entre as duas operações mostradas sempre as deixam invariantes (pois uma é o elemento unitário), temos que o conjunto mostrado anteriormente é um grupo espacial, já que satisfaz as condições necessárias. A operação II) pode ser descrita como uma rotação de ordem 2 sobre o eixo b , seguida de uma translação de comprimento igual a $b/2$ ao longo do mesmo. Esta operação pode ser facilmente compreendida se retornarmos ao exemplo das cadeiras colocando um pequeno objeto de forma a quebrar a simetria desta (figura 40a). Se tentarmos "empacotar" essa cadeira da mesma maneira como fizemos na figura 2, isto é, apenas aplicando um eixo de rotação de ordem 2, o arranjo obviamente não minimizaria o espaço ocupado por elas (figura 40b).

Figura 40: Cadeira não simétrica e arranjo destas utilizando um eixo de rotação de ordem 2.

A figura 41 mostra uma solução melhor que esta: a aplicação, além da rotação, de uma translação ao longo do eixo de rotação. repetindo esse arranjo espacialmente como feito nas figuras 3 e 4 obtem-se redes de Bravais idênticas àquelas (monoclínicas). A experiência mostra que este tipo de simetria (rotação + translação) é muito mais frequente na natureza do que as simples rotações, justificado pelo fato que as moléculas mais complexas raramente apresentam uma alta simetria.

Figura 41: Duas cadeiras não simétricas relacionadas por um eixo de ordem 2_1 .

A teoria de grupos mostrará que outros tipos de combinação entre as rotações e os planos de simetria com translações formarão grupos. Todos esses poderão ser facilmente

designados se introduzirmos novos tipos de simetria: os eixos helicoidais (rotação + translação) e os planos de simetria com deslizamento (plano especular + translação). A combinação destes com os elementos de simetria já descritos levam aos mesmos 230 grupos espaciais obtidos a partir da Teoria de Grupos. Os eixos helicoidais são designados por um número inteiro "n" e por um subescrito "m", onde "n" tem o mesmo significado dos eixos de rotação normais e "m" é também inteiro menor que "n"; então 2_1 designa um eixo helicoidal que gira um objeto de $360^\circ/2$ e translada-o de $1/2$ unidades fracionárias ao longo do eixo de rotação. A figura 42 mostra um objeto (1) relacionado à (2) através de um eixo helicoidal de ordem 2_1 .

Figura 42: Eixo Helicoidal 2_1 .

A combinação de um plano de simetria com translação produz um plano com deslizamento, em Inglês este plano é designado por "glide plane". Para simplificação e por este termo estar

incorporado à linguagem cotidiana da cristalografia iremos nos referir a estes como "planos glide". A translação em tal plano se dá ao longo de alguma aresta ou da diagonal da cela unitária, geralmente de magnitude $1/2$ do comprimento de um eixo ou diagonal. Um plano glide é designado por a , b ou c se a translação é ao longo dos eixos $\vec{a}$, $\vec{b}$ ou $\vec{c}$, de comprimento $a/2$, $b/2$ ou $c/2$ respectivamente. Existem também planos glide tipo "n" se o deslocamento de $(a+b)/2$, $(a+c)/2$ ou $(b+c)/2$ for ao longo de alguma das diagonais. Há adicionalmente mais um plano glide caracterizado pela translação de comprimento $(a+b)/4$, $(a+c)/4$ ou $(b+c)/4$ ao longo das diagonais, sendo designado por plano glide d . A figura 43 mostra dois objetos sendo relacionados por um plano glide c .

Figura 43: Plano "glide" c .

A tabela seguinte relaciona todos os elementos de simetria e suas respectivas representações:

Tabela II: Símbolos dos elementos de simetria.

Simetria	Símbolo	Designação se paral. ao plano de projeção	Designação se perp. ao plano de projeção
Centro de inversão	$\bar{1}$
eixo de ordem			
2	2
3	3
4	4
6	6
eixo helic. de ordem			
2	2 ₁
3	3 ₁
3	3 ₂
4	4 ₁
4	4 ₂
4	4 ₃
6	6 ₁
6	6 ₂
6	6 ₃
6	6 ₄
6	6 ₅
Plano Espec.	m
Plano Glide Tipo			
A	a
B	b
C	c
N	n
D	d

Um grupo espacial é designado por uma letra maiúscula identificando o tipo de rede (P, C, etc...) seguida de um símbolo designando os tipos de simetria que relacionam as moléculas dentro da cela unitária. Dessa forma C2/m será a designação do primeiro grupo espacial mostrado neste texto e P2₁ será a designação do segundo. Abaixo temos a tabela 2.1 com todos os grupos espaciais, os sistemas cristalinos a que pertencem e os grupos pontuais a eles relacionados.

Point groups	Space groups					
1 $\bar{1}$	P1 $P\bar{1}$					
2 m 2/m	P2 Pm P2/m	P2 ₁ Pc P2 ₁ /m	C2 Cm C2/m	Cc P2 ₁ c	P2 ₁ /c	C2/c
222	P222 F222	P222 ₁ I222	P2 ₁ 2 ₁ 2 I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	C222 ₁	C222
mm2	Pmm2 Pmn2 ₁ Ccc2 Fdd2	Pmc2 ₁ Pba2 Amm2 Imm2	Pcc2 Pna2 ₁ Abm2 Iba2	Pma2 Pnn2 Ama2 Ima2	Pca2 ₁ Cmm2 Aba2	Pnc2 Cmc2 ₁ Fmm2
mmm	Pnmm Pmna Pmna Cmmm Immm	Pnnn Pcca Pbcn Cccm Ibam	Pccm Pham Pbca Cmma Ibca	Pban Pccn Pnma Ccca Imma	Pmma Pbcm Cmcm Fmmm	Pnna Pnnm Cmca Fddd
4 $\bar{4}$ 4/m	P4 $P\bar{4}$ P4/m	P4 ₁ $I\bar{4}$ P4 ₂ /m	P4 ₂ P4/n	P4 ₃ P4 ₂ /n	I4 I4/m	I4 ₁ I4 ₁ /a
422	P422 P4 ₃ 22	P42 ₁ 2 P4 ₃ 2 ₁ 2	P4 ₁ 22 I422	P4 ₁ 2 ₁ 2 I4 ₁ 22	P4 ₂ 22	P4 ₂ 2 ₁ 2
4mm	P4mm P4 ₂ mc	P4bm P4 ₂ bc	P4 ₂ cm I4mm	P4 ₂ nm I4cm	P4cc I4 ₁ md	P4nc I4 ₁ cd

Tabela III: Grupos Espaciais.

42m	P42m	P42c	P42 ₁ m	P42 ₁ c	P4 ₂ m2	F4c2
4/mmm	P4b2	P4n2	I4m2	I4c2	I42m	I42d
	P4/nmm	P4/mcc	P4/nbm	P4/nnc	P4/nbm	P4 ₂ mnc
	P4/nmm	P4/ncc	P4 ₂ /mmc	P4 ₂ /mcm	P4 ₂ nbc	P4 ₂ /nmm
	P4 ₂ /nbc	P4 ₂ /nmm	P4 ₂ /nnc	P4 ₂ /ncm	I4 ₂ nmm	I4 ₂ mcm
	I4 ₁ /amd	I4 ₁ /acd				
3	P3	P3 ₁	P3 ₂	R3		
3	P3	R3				
32	P312	P321	P3 ₁ 12	P3 ₁ 21	P3 ₁ 12	P3 ₁ 21
	R32					
3m	P3m1	P31m	P3c1	P31c	R3m	R3c
3m	P31m	P31c	P3m1	P3c1	R3m	R3c
6	P6	P6 ₁	P6 ₅	P6 ₂	P6 ₄	P6 ₃
6	P6					
6/m	P6/m	P6 ₃ /m				
622	P622	P6 ₁ 22	P6 ₅ 22	P6 ₂ 22	P6 ₄ 22	P6 ₃ 22
6mm	P6mm	P6cc	P6 ₃ cm	P6 ₃ mc		
6m2	P6m2	P6c2	P62m	P62c		
6/mmm	P6/nmm	P6/mcc	P6 ₃ /mcm	P6 ₃ /mmc		
23	P23	F23	I23	P2 ₁ 3	I2 ₁ 3	
m3	Pm3	Pn3	Fm3	Fd3	Im3	Pa3
	Ia3					
432	P432	P4 ₂ 32	F432	F4 ₁ 32	I432	P4 ₃ 32
	P4 ₁ 32	I4 ₁ 32				
43m	P43m	F43m	I43m	P43n	F43c	I43d
m3m	Pm3m	Pn3n	Pm3n	Pn3m	Im3m	Fm3c
	Fd3m	Fd3c	Im3m	Ia3d		

Tabela 2.1 : Grupos Espaciais (continuação) .

1.7 - ÍNDICES DE MILLER

Os índices de Miller servem, entre outras finalidades, para a indexação das faces de um cristal regular e são designados genericamente por (h,k,l). Pode-se obter esses sem o conhecimento prévio da cela unitária. Primeiramente é necessário escolher no cristal três eixos (a,b,c) cuja simetria seja compatível com a do grupo pontual do cristal. O plano, cujos índices deseja-se determinar, irá cortar esses eixos em pontos que distarão P_a, P_b e P_c da origem (figura 44). Os três menores números inteiros que tenham a mesma razão que: a/P_a, b/P_b e c/P_c; serão os índices de

Figura 44: Cristal regular com suas faces indexadas pelos índice de Miller.

Miller para este plano. Quando o plano é paralelo a algum eixo considera-se que a intersecção entre este e o plano ocorre no infinito; consequentemente o índice de Miller será zero.

1.7 - TENSOR METRICO

Como visto anteriormente uma cela unitária é caracterizada por 6 parâmetros a , b , c , α , β e γ . Um vetor $\vec{P}$ que vai da origem até um ponto A de coordenadas fracionárias (X,Y,Z) é representado como:

$$\vec{P} = X\vec{a} + Y\vec{b} + Z\vec{c} = (X \ Y \ Z) \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix} \quad (1.8)$$

O quadrado da distância entre o ponto A e a origem é o produto escalar de $\vec{P}$ com ele mesmo:

$$|\vec{P}|^2 = (X\vec{a} + Y\vec{b} + Z\vec{c}) \cdot (X\vec{a} + Y\vec{b} + Z\vec{c}) \quad (2.2) \quad (1.9)$$

$$|\vec{P}|^2 = X^2 \vec{a} \cdot \vec{a} + XY \vec{a} \cdot \vec{b} + XZ \vec{a} \cdot \vec{c} + \dots \quad (1.10)$$

$$|\vec{P}|^2 = (X \ Y \ Z) \begin{pmatrix} \vec{a} \cdot \vec{a} & \vec{a} \cdot \vec{b} & \vec{a} \cdot \vec{c} \\ \vec{b} \cdot \vec{a} & \vec{b} \cdot \vec{b} & \vec{b} \cdot \vec{c} \\ \vec{c} \cdot \vec{a} & \vec{c} \cdot \vec{b} & \vec{c} \cdot \vec{c} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

A matriz acima é conhecida como tensor métrico e é obviamente simétrica pois $\vec{a} \cdot \vec{b} = \vec{b} \cdot \vec{a}$. Os seis números $\vec{a} \cdot \vec{a}$, $\vec{b} \cdot \vec{b}$, $\vec{c} \cdot \vec{c}$, $\vec{a} \cdot \vec{b}$, $\vec{a} \cdot \vec{c}$ e $\vec{b} \cdot \vec{c}$ são conhecidos como números de Niggli e também determinam a cela unitária.

O tensor métrico é muito útil nos cálculos em bases não ortonormais. A distância entre dois pontos A (X,Y,Z), e B (X',Y',Z') tem o mesmo valor do módulo de um vetor que vai da origem até o ponto de coordenadas (X-X',Y-Y',Z-Z') que pode ser calculado através da equação 1.11. Outra característica interessante do tensor métrico é que a raiz quadrada do seu determinante é o volume da cela unitária, como demonstrado a seguir:

O volume do paralelepípedo formado por 3 vetores é o produto misto entre eles, ou seja:

$$VOLUME = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = \sqrt{(\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})) (\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}))} \quad (1.12)$$

Como:

$$\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}) = \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{vmatrix} \quad (1.13)$$

$$\det A \cdot \det B = \det (A \cdot B) \quad (1.14)$$

$$\det A = \det A^t \quad (1.15)$$

Substituindo 1.15, 1.14 e 1.13 em 1.12 temos:

$$volume = \sqrt{\begin{vmatrix} \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_1 & b_1 & c_1 \\ a_2 & b_2 & c_2 \\ a_3 & b_3 & c_3 \end{pmatrix} \end{vmatrix}} \quad (1.16)$$

E finalmente:

$$volume = \sqrt{\begin{vmatrix} \vec{a} \cdot \vec{a} & \vec{a} \cdot \vec{b} & \vec{a} \cdot \vec{c} \\ \vec{b} \cdot \vec{a} & \vec{b} \cdot \vec{b} & \vec{b} \cdot \vec{c} \\ \vec{c} \cdot \vec{a} & \vec{c} \cdot \vec{b} & \vec{c} \cdot \vec{c} \end{vmatrix}} \quad (1.17)$$

1.9 - TRANSFORMAÇÕES DE CELA

A figura 45 mostra a equivalência entre os grupos espaciais $P2_1/c$ e $P2_1/n^1$. O que determina a escolha entre estes é a conveniência. Para a determinação de uma estrutura que cristalize neste grupo espacial, um ou outro tipo de cela pode se mostrar mais apropriado, surge então o problema de passar de um grupo para o

¹ A International Tables Vol. IV (Grupos Espaciais) mostra a representação desses grupos espaciais.

Figura 45 : Equivalência entre os grupos espaciais $P2_1/c$ e $P2_1/n$.

outro. Isto é facilmente realizável com a utilização de matrizes mudança de base. A equação abaixo mostra como isto pode ser feito:

$$\begin{pmatrix} \vec{a}' \\ \vec{b}' \\ \vec{c}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix} \quad (1.18)$$

A matriz mudança de base é designada pela letra γ . A passagem de uma base para a outra implica na mudança do tensor métrico, coordenadas fracionárias e índices de Miller. A seguir é demonstrado de que forma esses elementos mudam.

1.9.1 - TRANSFORMAÇÃO DO TENSOR MÉTRICO

O tensor métrico muda conforme o desenvolvimento abaixo:

$$[A] = \begin{pmatrix} \vec{a} \\ \vec{b} \\ \vec{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a1 & a2 & a3 \\ b1 & b2 & b3 \\ c1 & c2 & c3 \end{pmatrix} \quad (1.19)$$

$$[A']^t = (\vec{a}' \ \vec{b}' \ \vec{c}') = \begin{pmatrix} a1' & b1' & c1' \\ a2' & b2' & c2' \\ a3' & b3' & c3' \end{pmatrix} \quad (1.20)$$

$$[A'] = [\gamma] [A] \quad (1.21)$$

$$TENSOR \text{ MÉTRICO} = [D] = [A] [A]^t \quad (1.22)$$

$$[D'] = [A'] [A']^t \quad (1.23)$$

$$[D'] = [\gamma] [A] [A]^t [\gamma]^t \quad (1.24)$$

$$[D'] = [\gamma] [D] [\gamma]^t \quad (1.25)$$

1.9.2 - TRANSFORMAÇÃO DAS COORDENADAS FRACIONÁRIAS

As coordenadas fracionárias mudam conforme demonstrado pelo desenvolvimento a seguir:

Um vetor $\vec{P}$ que vai da origem até o ponto $[X]$ de

$$[X] = \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} \quad (1.26)$$

coordenadas fracionárias (X,Y,Z) , numa base $[A]$, é descrito por:

$$\vec{P} = (\vec{a} \ \vec{b} \ \vec{c}) \begin{pmatrix} X \\ Y \\ Z \end{pmatrix} = [A]^t [X] \quad (1.27)$$

Este mesmo vetor, numa base $[A']$, será descrito por:

$$\vec{P} = [A']^t [X'] = [A]^t [\gamma]^t [X'] \quad (1.28)$$

Comparando a equação 1.28 com 1.27 concluímos que:

$$[X] = [\gamma]^t [X'] \quad \text{ou} \quad [X'] = [\gamma]^{t^{-1}} [X] \quad (1.29)$$

1.9.3 - TRANSFORMAÇÃO DOS ÍNDICES DE MILLER

O produto escalar, numa base $[A]$, entre o vetor de coordenadas iguais ao recíproco dos índices de Miller ($[X_{hkl}]$) e o vetor de coordenadas iguais aos índices de Miller ($[H]$) é igual a 3:

$$(X_h \ Y_k \ Z_l) \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} = [X_{hkl}]^t [H] = 3 \quad (1.30)$$

Numa base $[A']$:

$$[X']^t [H'] = [X]^t [\gamma]^{-1} [H] = 3 \quad (1.31)$$

Comparando 1.31 e 1.30 concluimos:

$$[H] = [\gamma]^{-1} [H'] \quad \text{ou} \quad [H'] = [\gamma] [H] \quad (1.32)$$

CAPÍTULO 2

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X^[4, 5]

2.1 - INTRODUÇÃO:

Os raios-x são uma pequena faixa do espectro de ondas eletromagnéticas que abrange de 0.1 a 100Å. Durante a interação entre os raios-x e o cristal os elétrons dos átomos que compõe este absorvem e reemitem essa radiação ocasionando o espalhamento da onda eletromagnética incidente. A intensidade dos raios espalhados elásticamente por um elétron foi desenvolvida por J.J. Thomson^[6] e é dada, para radiação incidente não polarizada, por:

$$I_{2\theta} = I_0 \frac{e^4}{2r^2 m^2 c^4} (1 + \cos^2 2\theta) \quad (2.1)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, r a distância do centro espalhador, e a carga do elétron e c a velocidade da luz. O termo entre parênteses é conhecido por termo de polarização.

2.2 - ESPALHAMENTO POR UMA DENSIDADE DE CARGAS NÃO UNIFORME

Um feixe de raios-X incidindo e espalhando numa densidade de cargas não uniforme é representado na figura 46.

Figura 46: Espalhamento de radiação por uma densidade de cargas.

O ponto O é tomado como origem; $\vec{r}$ é o vetor que vai da origem até o ponto P; ϕ é o ângulo entre $\vec{r}$ e o feixe incidente e ψ o ângulo entre $\vec{r}$ e o feixe espalhado. A amplitude de onda do feixe espalhado será a resultante da soma entre a onda do feixe espalhado em O e a onda do feixe espalhado em P. A diferença de fase entre estes será:

$$\frac{2\pi}{\lambda} r (\cos\psi - \cos\phi) \quad (2.2)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

As amplitudes espalhadas serão divididas pela raiz quadrada da equação 2.1, que serão então descritas em números de elétrons. A amplitude da onda espalhada em P relativamente a uma onda espalhada por um elétron na origem será:

$$(\rho(\vec{r}) dv) e^{\frac{2\pi}{\lambda} i r (\cos\psi - \cos\phi)} \quad (2.3)$$

A onda total espalhado pela densidade será:

$$\int \rho(\vec{r}) e^{\frac{2\pi}{\lambda} i r (\cos\psi - \cos\phi)} dv \quad (2.4)$$

ou

$$\int \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0)} dv \quad (2.5)$$

onde $\vec{s}$ e $\vec{s}_0$ são vetores de módulos $1/\lambda$, e com a direção e o sentido do feixe espalhado e incidente. Podemos ainda fazer $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$ e obter:

$$G(\vec{S}) = \int \rho(\vec{r}) e^{2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}} dv \quad (2.6)$$

onde $G(\vec{S})$ é a transformada de Fourier da densidade eletrônica e denominada por **Função de Espalhamento**. O vetor $\vec{S}$ determina completamente a geometria do espalhamento. Da figura 47 temos que $S = 2 \sin\theta / \lambda$, onde 2θ é o ângulo de espalhamento. A dimensão de S é o inverso de um comprimento e por esta razão é também chamado de **vetor recíproco**.

2.3 - ESPALHAMENTO POR UM ÁTOMO E POR UMA MOLÉCULA

Figura 47: Geometria do espalhamento de raios-X.

Se considerarmos que a densidade eletrônica atômica seja esférica, e o espalhamento elástico, teremos $G_{at}(\vec{S})$ para um átomo numa posição $\vec{r}_n$, em relação a origem como:

$$f(\vec{S}) = G_{at}(\vec{S}) = \int \rho_{at}(\vec{r}) e^{2\pi i (\vec{r} + \vec{r}_n) \cdot \vec{S}} dV =$$

$$= f_n(S) e^{2\pi i \vec{r}_n \cdot \vec{S}} \quad (2.7)$$

onde $f_n(\vec{S})$ é chamado de fator de espalhamento atômico, e depende apenas do módulo de $\vec{S}$. A figura 48 mostra gráficos da dependência do fator de espalhamento com o ângulo θ . Para $\theta = 0^\circ$ o fator de espalhamento é igual ao número de elétrons espalhadores. Se a densidade eletrônica for formada por uma molécula que contenha N átomos teremos para a onda espalhada:

$$G_o(\vec{S}) = \sum_{n=1}^N f_n(S) e^{2\pi i \vec{f}_n \cdot \vec{S}} \quad (2.8)$$

Figura 48: Fatores de espalhamento atômico para diversos átomos.

2.4 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X POR UM MONOCRISTAL. FATOR DE ESTRUTURA E A REDE RECÍPROCA

A rede direta (R.D.), descrita na seção 1.3, pode ser representada por um somatório de deltas de Dirac:

$$R.D.(\vec{r}) = \sum \delta(\vec{r}-\vec{R}) \quad (2.9)$$

onde $\vec{R} = m\vec{a}+n\vec{b}+p\vec{c}$, (m,n,p inteiros)

A densidade eletrônica de um cristal pode ser descrita pela convolução^[7] entre a densidade eletrônica de uma cela unitária pelo somatório da equação 2.9 que reproduz a densidade em cada ponto da rede:

$$\rho_{crist}(\vec{r}) = \rho_{cela}(\vec{r}) * R.D.(\vec{r}) \quad (2.10)$$

Como demonstrado anteriormente a onda espalhada é a transformada de Fourier da densidade eletrônica, então:

$$G_{crist}(\vec{S}) = T.F. [\rho_{crist}(\vec{r})] = T.F. [\rho_{cela}(\vec{r}) * R.D.(\vec{r})] \quad (2.11)$$

utilizando o teorema da convolução^[8] temos:

$$G_{crist}(\vec{S}) = T.F. [\rho_{cela}(\vec{r})] T.F. [R.D.(\vec{r})] \quad (2.12)$$

A transformada de Fourier de uma série infinita de δ 's é outra série infinita de δ 's a qual é designada por REDE RECÍPROCA (RR) :

$$R.R.(\vec{S}) = T.F. [R.D.(\vec{r})] = \sum \delta(\vec{S}-\vec{S}') \quad (2.13)$$

onde $\vec{S}'$ cumpre as chamadas condições de Laue:

- a) $\vec{a} \cdot \vec{S}' = h$
- b) $\vec{b} \cdot \vec{S}' = k$ com h,k,l = inteiros
- c) $\vec{c} \cdot \vec{S}' = l$

$\vec{S}$, assim definido descreve uma rede, o que pode ser comprovado se rescrevermos as equações acima como:

$$\vec{X}_i \cdot (\vec{S}' - \frac{J_i}{X_i} \vec{X}_i) = 0 \quad (2.14)$$

onde X_i pode ser $\vec{a}$, $\vec{b}$ ou $\vec{c}$ e J_i pode ser h, k ou l e $\vec{x}_i$ é o versor desta direção. A equação 2.13 restringe os possíveis valores de $\vec{S}$ às intersecções das famílias de planos igualmente espaçados de $1/X_i$ e normais a $\vec{x}_i$. A rede formada por estas intersecções recebe o nome de rede recíproca. O vetor $\vec{S}'$ desta rede pode ser representado por:

$$\vec{S}' = \vec{h} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2.15)$$

A determinação dos vetores recíprocos $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ e $\vec{c}^*$ partindo dos vetores da rede direta, se faz através das seguintes relações deduzidas a partir das condições de Laue:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} ; \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} ; \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}} \quad (2.16)$$

Da expressão 2.8 tem-se:

$$T.F. [\rho_{\text{cels}}(\vec{r})] = G_o(\vec{S}) = \sum_{n=1}^N f_n(\vec{S}) e^{2\pi i \vec{r}_n \cdot \vec{S}} \quad (2.17)$$

E das expressões 2.8, 2.10, 2.11, 2.14, 2.15 e 2.17 obtem-se:

$$G_{crist}(\vec{S}) = F(\vec{h}) = \sum_{n=1}^N f_n(|\vec{h}|) e^{2\pi i \vec{r}_n \cdot \vec{h}} \quad (2.18)$$

onde $F(\vec{h})$, denominada Fator de Estrutura, é a onda total espalhada pelo cristal. $F(\vec{h})$ é a transformada de Fourier do conteúdo da cela unitária, e é uma função contínua no espaço recíproco tomada apenas nos pontos da rede recíproca. A equação 2.18 nos mostra que o fator de estrutura é um número complexo. A densidade eletrônica poderá ser obtida pela transformada de Fourier inversa da equação 2.6:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)| e^{i\phi} e^{-i2\pi(hx+ky+lz)} \quad (2.19)$$

onde o fator de estrutura foi representado pelo seu módulo e fase (ϕ) .

2.5 - O PROBLEMA DA FASE

Se as posições e tipo de átomos que estiverem na cela unitária forem conhecidas é possível calcular $F(hkl)$, porém o que a cristalografia busca é solucionar o problema inverso, isto é, dado $|F(hkl)|$ encontrar as posições atômicas. A equação relaciona $\rho(\mathbf{r})$ com $F(hkl)$, porém o que se mede, é apenas $|F(hkl)|$. A recuperação das fases dos fatores de estruturas, utilizando apenas as intensidades medidas, é conhecida na Cristalografia como o problema da fase e absorve a maior parte dos esforços nas determinações de estruturas. Os dois métodos mais utilizados para a solução desse problema são os métodos diretos e do átomo pesado

ou método de Patterson. Por ter sido empregado neste trabalho descreveremos resumidamente este último método.

2.6 - MÉTODO DE PATTERSON

Se dentro da cela unitária existir um ou mais átomos de elevado número atômico em relação aos demais é possível, como demonstrou A.L.Patterson, obter informações a respeito da posição destes e de uma maneira aproximada das fases de $F_{o,hkl}$.

A convolução das funções $v(\vec{r})$ e $w(\vec{r})$ é definida por:

$$C_v(\vec{r}) = v(\vec{r}) * w(\vec{r}) = \int_{V(\vec{r}')} v(\vec{r}') w(\vec{r} - \vec{r}') dV(\vec{r}') \quad (2.20)$$

Seja $V(\vec{S})$ e $W(\vec{S})$ as transformadas de Fourier de $v(\vec{r})$ e $w(\vec{r})$, mostra-se que^[9]:

$$T.I.F[V(\vec{S}) . W(\vec{S})] = C_v(\vec{r}) = \int_{V(\vec{r}')} v(\vec{r}') w(\vec{r} - \vec{r}') dV(\vec{r}') \quad (2.21)$$

onde T.F.I significa Transformada de Fourier Inversa. Mostra-se também que^[10]:

$$T.I.F[V(\vec{S}) . W^*(\vec{S})] = C_r(\vec{r}) = \int_{V(\vec{r}')} v(\vec{r}') w(\vec{r} + \vec{r}') dV(\vec{r}') \quad (2.22)$$

onde $C_r(\vec{r})$ é chamada de **Correlação de $v(\vec{r})$ com $w(\vec{r})$** .

A intensidade do feixe difratado é dado por:

$$I \propto F \cdot F^* \quad (2.23)$$

e como:

$$T.I.F. [|F(\vec{h})|] = \rho_{cris.}(\vec{r})$$

então:

$$T.I.F. [|F(\vec{h})|^2] = P(\vec{u}) = \int_{V_r} \rho(\vec{r}) \rho(\vec{u} + \vec{r}) dV_r \quad (2.24)$$

onde $P(\vec{u})$ é a **Função de Patterson**^[11], em homenagem a A.L. Patterson que a definiu em 1935 como:

$$P(\vec{u}) = \frac{1}{V} \cdot \sum_{\vec{h}} |F(hkl)|^2 e^{-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{u}} \quad (2.25)$$

onde "V" é o volume da cela unitária, e a integral é substituída pelo somatório, pois $F(\vec{h})$ é discreto.

Como definida, a função de Patterson corresponde a integração por todo volume da cela unitária da multiplicação entre a densidade eletrônica referida à origem e a mesma densidade deslocada da origem pelo vetor $\vec{v}$. Logo $P(\vec{u})$ será grande se muitas regiões de densidade eletrônica se superpõem com a densidade eletrônica transladada. Quando $\vec{u} = 0$, a superposição é total e $P(\vec{u})$ alcança seu valor máximo.

Como os átomos de dentro da cela unitária é que são responsáveis pela densidade eletrônica a função de Patterson fornece então um mapa de vetores interatômicos com intensidades

Figura 49: Simulação da obtenção de um mapa de Patterson.

proporcionais ao produto dos números atômicos envolvidos. Dessa forma, os vetores entre os átomos pesados apresentarão no mapa de Patterson valores muito superiores aos vetores interatômicos dos átomos restantes, possibilitando a determinação das coordenadas deste. A figura 49 faz uma ilustração em uma dimensão da obtenção de um mapa de Patterson. Em 49a o vetor $\vec{u}$ é igual a zero e obtem-se em 49d (mapa de Patterson) o valor máximo possível, em 49b mostra o deslocamento de $\vec{u}_1$ que não acarreta superposições relevantes entre as densidades eletrônicas ocasionando portanto um baixo valor para o mapa de Patterson (49e). Finalmente em 49c é mostrado a superposição de duas densidades eletrônicas altas ($\vec{u}=\vec{u}_2$), representando dois átomos pesados, que acarretam um valor

significativamente maior que o anterior no mapa de Patterson (49f), possibilitando, portanto, a determinação da distância entre estes. A continuidade dessa simulação revelaria que o mapa de Patterson é centro-simétrico. Esta é uma característica geral que pode ser explicado pelo fato de a cada vetor $\vec{u}$ entre dois átomos existir o vetor $-\vec{u}$ que também representa o vetor entre esses mesmos dois átomos.

Se na cela unitária existirem dois átomos relacionados por operações de simetria com componentes translacionais, os picos no mapa de Patterson, provocados pela superposição desses, estarão

Figura 50: Plano de Harker.

em regiões especiais denominadas linhas ou planos de Harker^[12]. A figura 50 exemplifica o caso para dois átomos relacionados por um eixo helicoidal 2_1 . A componente u_b sempre será 0.5, independentemente das posições dos átomos. Desta forma, a extremidade do vetor $\vec{u}$ residirá, no mapa de Patterson, em um plano

$[x_{\text{Patt}}, 0.5, z_{\text{Patt}}]$ (Plano de Harker), onde x_{Patt} e z_{Patt} referem-se as coordenadas de um pico no mapa de Patterson.

As densidades eletrônicas relativas aos átomos dentro da cela unitária tem uma certa largura. A presença, dentro da cela unitária, de vários átomos que sejam separados por vetores $\vec{u}$'s parecidos dificulta ou mesmo impossibilita a interpretação do mapa de Patterson correspondente, pois haverá muita sobreposição das densidades eletrônicas de forma a não haver resolução suficiente para a distinção dos picos. Estes fatos tornam o método limitado à estruturas com poucos átomos ou que contenham um número reduzido de átomos pesados relativamente aos restantes.

Com as coordenadas do Átomo Pesado (AP) determinada faz-se, utilizando a equação 2.8, o cálculo dos $F_{\text{AP}}(hkl)$'s:

$$F_{\text{AP}}(hkl) = \sum_{j=1}^{N_{\text{AP}}} f_{\text{AP}} e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.26)$$

Figura 51: Soma dos fatores de estrutura atômicos no plano de Argand.

O fator de estrutura é a soma dos fatores de espalhamento atômico de cada átomo da cela unitária. A figura 51 mostra como essa soma é representada num plano de Argand. Pode-se esperar que a soma dos fatores de estrutura dos átomos de número atômico baixo resulte em uma posição próxima da origem, dada a relativa aleatoriedade de suas fases. Dessa forma, o fator de estrutura do átomo pesado será dominante no resultado final da soma fazendo a fase deste asselhar-se bastante à do fator de estrutura.

2.7 - SÍNTESES DE FOURIER DIFERENÇA

Pode-se então, usar estas como primeira aproximação como as fases dos $|F_o(hkl)|$'s. A aplicação dos $|F_o(hkl)|$'s com as fases dos átomos pesados na equação 2. origina um mapa de densidade eletrônica (síntese de Fourier) que pode vir a fornecer, em condições favoráveis, as posições de novos átomos na cela unitária. A equação 2.22 mostra como isso é feito:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \cdot \sum_h \sum_k \sum_l k |F_o(hkl)| e^{i\phi_{AP}} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (2.27)$$

onde k é uma constante que coloca os F_o na mesma escala que os F_e e ϕ_{AP} é a fase calculada para o átomo pesado.

A presença dos átomos pesados ocasiona o aparecimento de flutuações nos mapas de Fourier, muitas vezes comparáveis à altura dos picos dos átomos leves, neste caso a contribuição do átomo pesado e dos outros átomos encontrados pode ser subtraída do mapa, o que é feito na "síntese de Fourier Diferença"^[13]:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l (k|F_o(hkl)| - |F_p(hkl)|) e^{i[\phi(hkl) - 2\pi(hx+ky+lz)]} \quad (2.28)$$

A síntese Fourier Diferença permite também a localização de novos átomos. O retorno a equação 2.8 com as novas posições de átomos, localizados pela síntese de Fourier e síntese de Fourier Diferença, permite um melhor cálculo da fase, logo os mapas obtidos pela equação 2.19, utilizando essas novas fases, serão mais precisos e, geralmente, revelarão novos átomos.

Com o crescimento do número de átomos na equação 2.8 é esperado que os fatores de estrutura calculados ($|F_c(hkl)|$) se aproximem dos fatores de estrutura medidos ($|F_o(hkl)|$). A avaliação da consistência entre o modelo da estrutura encontrada e a estrutura real é dada pelo "índice de discordância (R)", e definido por:

$$R = \frac{\sum |k|F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad (2.29)$$

2.8 - FATORES DE VIBRAÇÃO TÉRMICA ISOTRÓPICOS:

Prova-se^[14], que a temperatura influencia no fator de espalhamento atômico multiplicando-se este pelo seguinte fator :

$$f = f_o e^{-B \sin^2 \theta / \lambda} \quad (2.30)$$

onde B é igual a:

$$B = 8\pi^2 \overline{\mu}^2 \quad (2.31)$$

e onde $\overline{\mu}^2$ é o quadrado da amplitude média de vibração do átomo.

2.9 - REFINAMENTO

O objetivo do refinamento da estrutura é fazer com que os $|F_o|$ se aproximem dos valores de $|F_c|$ através de pequenos deslocamentos nos parâmetros que influenciam o espalhamento (Posição dos átomos, fatores de vibração térmica, e outros). O deslocamento para cada parâmetro é obtido da minimização da função definida por:

$$M = \sum_{hkl} W_{hkl} (k|F_o| - |F_c|)^2 \quad (2.32)$$

onde W_h é o peso aplicado a cada reflexão de modo que todas tenham um mesmo valor estatístico na função de minimização. Este processo permite a redução do índice de discordância R . Geralmente os valores de R inferiores a 0,1 indicam uma aproximação aceitável entre o modelo calculado e a estrutura real.

A figura 52 mostra de modo esquemático o procedimento de resolução de estruturas através da difração de raios-X utilizando o método de Patterson e as sínteses de Fourier.

Figura 52: Esquema de resolução de estruturas por método de Patterson e sínteses de Fourier.

CAPÍTULO 3

LANTANÓIDES E ALGUNS DE SEUS POLIEDROS DE COORDENAÇÃO^[15]

3.1 - LANTANÓIDES

Os lantanóides são os elementos químicos que estão entre o $_{58}\text{Ce}$ e o $_{71}\text{Lu}$ e se caracterizam por apresentar um comportamento químico semelhante. O $_{57}\text{La}$ e o Y_{39} , tem propriedades tão próximas que geralmente são neste grupo. Estes elementos tem por característica comum um estado de oxidação (III) estável^[16].

Os elétrons das camadas $5s^2$ e $5p^6$ dos ions Ln^{3+} (Ln = Lantanóide) "protegem" os elétrons da camada $4f$ do ambiente de modo que esses elétrons não participam significamente nas ligações^[17] covalentes, resultando numa grande predominância de ligações eletrostáticas entre os lantanóides e seus ligantes.

O termo "número de coordenação" será empregado neste texto como o número de átomos que interagem com o átomo central, como definido por COTTON & WILKINSON^[18] e PAULING^[19].

3.2 - GEOMETRIAS DE COORDENAÇÃO

Alguns fatores que influenciam a distribuição dos ligantes em torno do átomo central são^[20]:

- 1) Interação entre o átomo central e os átomos ligantes.
- 2) Repulsão mútua entre os ligantes.
- 3) Perturbações introduzidas pelos elétrons não ligantes.
- 4) Impedimentos estéricos dos ligantes polidentados.

Para os complexos de lantanóides os fatores 2 e 4 são de maior importância do que os restantes, devido as características já mencionadas. Dentro do estudo dessa distribuição temos a expressão de PAULING^[21] para a energia potencial envolvendo os ions coordenantes:

$$V_{ij} = \frac{Z_i Z_j e^2}{r_{ij}} + \frac{b_{ij} e^2}{r_{ij}^n} \quad (3.1)$$

O primeiro termo da expressão refere-se às interações coulombianas entre átomo central e ligantes, e o segundo às forças de repulsão entre os átomos ligantes, sendo que o valor de "n" pode variar de 1 ao ∞ . Este segundo termo é usado por diversos autores para o cálculo da energia de repulsão entre os átomos ligantes que é dada pela expressão abaixo:

$$E = k \cdot \sum (r_{ij})^{-n} \quad (3.2)$$

onde k é uma constante e r_{ij} a distância entre os átomos ligantes i e j. O objetivo dos trabalhos desses autores é encontrar as distâncias que minimizam esta energia. GILLESPIE e NYHOLM^[22, 23, 24, 25], desenvolveram uma teoria onde a distribuição dos elétrons de

valência encontra-se sobre uma superfície esférica com o átomo central no meio desta. Essa teoria ficou conhecida como Teoria da Repulsão dos Pares de Elétrons de Valência e, apesar de estar fundamentada em postulados simples, consegue prever as formas de coordenação de um grande número de moléculas. Utilizando os conceitos descritos diversos autores na área propuseram então duas abordagens: o modelo da esfera rígida (MER), onde os átomos ligantes estão distribuídos numa esfera rígida com o átomo central no meio desta, e o modelo do poliedro mais favorável (PMF), no qual algumas distâncias variam livremente mas deixam invariantes as simetrias do conjunto. Em ambos os casos busca-se minizar a energia dada pela expressão 2.3.

3.2.1 - COORDENAÇÃO 8

O número de coordenação 8 é muito comum entre os lantanóides e tem (III) como número de oxidação característico. DREW^[26] descreve as seguintes geometrias para este número: dodecaedro, antiprisma quadrado, cubo bipirâmide hexagonal e prisma trigonal biencauzado. Cálculos de minimização de energia com ligantes monodentados mostram que as duas primeiras formas apresentam os menores mínimos, com um favorecimento ao antiprisma^[27]. A investigação sistemática de complexos de lantanóides confirmam estes cálculos, porém, como estes cálculos não levam em conta ligantes bidentados e problemas estéricos pode-se ainda ter a ocorrência das outras geometrias, como comprova a análise das estruturas mostradas nos próximos capítulos.

3.2.1.1 - DODECAEDRO (Dod)

O dodecaedro (figura 53) tem simetria D_{2d} ($\overline{4}2m$) e apresenta dois sítios diferentes, A e B. Os coordenantes do sítio A estão numerados de 1 a 4 e os do sítio B de 5 a 8 (figura 54). Os parâmetros característicos mais usados na descrição do dodecaedro são as distâncias M-A/M-B, onde M representa a posição do átomo de metal central, θ' e θ'' que são os ângulos entre os átomos dos sítios A e B com o eixo $\overline{4}$, e o ângulo δ formado pelas faces comuns das arestas b. A tabela IV apresenta os valores para estes parâmetros (MER).

Tabela IV: Dados característicos do dodecaedro.

MER Modelo da Esfera Rígida	PMF Poliédro Mais Favorável
$M-A = M-B = 1.00$ $\theta' = 36.9^\circ, \theta'' = 69.5^\circ$ $a = m = g = 1.20, b = 1.50$ $\delta = 29.5^\circ$	$M-A/M-B = 1.03$ $\theta' = 35.2^\circ, \theta'' = 73.5^\circ$ $a = m = 1.17, g = 1.24$ $b = 1.49$

Figura 53: Dodecaedro mostrando os sítios A e B.

Figura 54: Dodecaedro mostrando os parâmetros característicos.

3.2.1.2 - ANTIPRISMA QUADRADO (APQ)

A simetria deste poliedro é D_{4d} ($\bar{8}2m$) e apresenta apenas um tipo de sítio de ligação. O antiprisma quadrado pode ser imaginado como um cubo que teve um de seus lados rodado 45° em relação ao outro. Os parâmetros mais usados estão mostrados na figura 55 e seus valores (MER) na tabela V.

Figura 55: Antiprisma quadrado.

Tabela V: Parâmetros característicos do antiprisma quadrado.

MER	PFM
M-L = 1.00 (L = Ligante) l = s = 1.21 $\theta = 59,2^\circ$ $\delta' = 0.0^\circ$, $\delta'' = 52,4^\circ$	M-L = 1.00 (L = Ligante) l = 1.27, s = 1.19 $\theta = 57,3^\circ$

3.2.1.3 - PRISMA TRIGONAL BIENCAPUZADO (PTB)

O PTB tem provado ser útil na descrição da geometria de alguns complexos de coordenação 8. Ele é obtido encapuzando duas das três faces quadradas de um prisma trigonal. A simetria dessa geometria é C_{2v} .

Há três tipos de sítios e seis arestas. A figura 56 mostra esse poliedro e a tabela VI

Figura 56: Prisma Trigonal Biencapuzado.

seus valores característicos. Os ângulos δ' s característicos estão representados pelos números dos átomos coordenantes, sendo que os números entre parênteses significam os átomos comuns aos dois planos.

Tabela VI: Valores característicos do PTB (MER) .

$v_1 = v_2 = 1.49$		
$h_1 = h_2 = c_1 = c_2 = 1.16$		
$\delta' s$	$1(57)3 = 21.8^\circ$	$2(68)4 = 0.0^\circ \quad 1(67)4 = 2(58)3 = 48.2^\circ$

3.2.1.4 - TRANSIÇÃO ENTRE Dod, APQ e PTB

De modo frequente, principalmente quando os coordenantes são bidentados, encontramos uma coordenação que não se aproxima exatamente dos poliedros mostrados. Em muitos dos casos a coordenação será um poliedro deformado o qual pode ser considerado em alguns casos como um estado intermediário entre estes, portanto é importante o estudo da transição de um estado para outro. Os cálculos de BLIGHT & KEPERT^[28] indicam a ausência de barreira energética entre a coordenação tipo Dod e APQ, de modo que na falta de outros fatores pode ocorrer uma transição contínua entre estas coordenações. A figura 57 mostra a transição descrita por MUETTERTIES & GUGGENBERGER^[29] na qual estes consideram também a formação do PTB.

A formação de uma aresta entre B_1 e B_4 fazendo com que A_1 e A_3 formem capuzes transforma o antiprisma quadrado em um prisma trigonal biencauzado. A formação de outra aresta entre B_2 e B_3 e o rearranjo dos outros coordenantes leva o PTB a transformar-se em um Dod.

Figura 57: Transição entre os poliedros Dod, APQ e PTBE.

3.2.2 - COORDENAÇÃO 9

O número de coordenação 9 restringe-se basicamente a complexos de lantanóides e actinóides, devido ao grande raio destes elementos. A geometria de coordenação é descrita em termos do prisma trigonal triencapuzado (PTT) e do antiprisma de Arquimedes monoencapuzado (AAM). Segundo o modelo da esfera rígida o poliedro mais favorável é o PTT^[30].

3.2.2.1 - PRISMA TRIGONAL TRIENCAPUZADO (PTT)

Este poliedro (figura 58) é construído pela encapsamento das três faces quadradas do prisma trigonal e tem simetria D_{3h} . Este poliedro apresenta três tipos de arestas: v, h e c. A tabela VII

mostra os valores obtidos por GUGGENBERGER e MUETERTIES^[31] utilizando $n = 6$ na equação 3.1, conforme o modelo da esfera rígida.

Figura 58: Prisma Trigonal Triencapuzado.

3.2.2.2 - ANTIPRISMA DE ARQUIMEDES MONOENCAPUZADO (APM)

Obtem-se esse poliedro encapuzando-se um dos lados quadrados do antiprisma quadrado já descrito, conseqüentemente a simetria é reduzida para C_{4v} . O eixo de ordem 4 passa através do vertice 2 e este é simetricamente independente dos demais, que formam dois sítios, um deles composto pelos vértices 1, 2, 3, 4 e 7 e o outro pelos vértices 5, 6, 8 e 9. A figura 59 mostra este poliedro e a tabela VIII seus valores característicos seguindo os mesmos conceitos utilizados no PTT.

Tabela VII: Parâmetros característicos do PTT.

Arestas	$v = 1.42$ $h = 1.22$ $c = 1.14$		
Ângulos entre as faces	Face 1 4,5,6 1,4,7 1,4,7	Face 2 7,8,9 2,6,9 3,4,7	Ângulo (°) 180 146.4 26.4

Tabela VIII: Parâmetros característicos do AAM.

Arestas	$s_1 = 1.32$ $s_2 = 1.13$ $c = 1.13$ $l = 1.17$		
Ângulos entre as faces	Face 1 1,5,8 1,4,5 1,3,4	Face 2 3,6,9 3,7,9 1,7,3	Ângulo (°) 163.5 138.2 0.0

3.2.2.3 - TRANSIÇÃO AAM-PTT

A transição ocorre segundo mostra a figura 60. GUGGENBERGER e MUTTERTIES^[32], ROBERTSON^[33] e DREW^[34] indicam que pode ocorrer uma simetria intermediária C_{2v} . A transição ocorre quando há o aparecimento de uma aresta entre os coordenantes 4 e 7 no AAM e o conseqüente rearranjo dos átomos coordenantes.

Figura 59: Antiprisma de Arquimedes monoencapuzado.

3.3 - PROGRAMA COORD

A determinação do poliedro de coordenação de um complexo de lantanóide através do cálculo dos parâmetros característicos e da comparação com os parâmetros dos poliedros ideiais é muito trabalhosa, e pode levar a algumas conclusões equivocadas, pois parte do conjunto de valores característicos pode concordar com um tipo de coordenação e o restante com outro. DREW^[35] sugere que um melhor procedimento é a variação das posições dos coordenantes de modo a minimizar a distância quadrática média entre estas e as de um poliedro ideal :

Figura 60: Transição AAM-PTT.

$$\Delta = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n} \quad (3.3)$$

A comparação das distâncias quadráticas médias entre um conjunto de coordenadas e os diversos poliedros possíveis para aquele número de coordenação, seguida da escolha do menor valor encontrado, leva a determinação da simetria de coordenação ausente de ambigüidades. Esse procedimento é executado facilmente com o

auxílio do programa COORD. Esse programa é basicamente um banco de dados onde estão armazenadas as coordenadas de diversos poliedros ideais. A escolha do usuário ele imprime os arquivos que servirão de entrada para o programa SUPER^[36,37]. Este calcula a matriz de rotação que leva a melhor sobreposição entre o poliedro ideal escolhido com o program COORD e os coordenantes do átomo pesado, calculando também a raiz quadrada do desvio quadrático médio entre estes. Uma descrição mais detalhada do programa COORD, assim como sua utilização, encontra-se no apêndice B.

CAPÍTULO 4

ESTUDOS ESTRUTURAIS DOS COMPOSTOS DE FÓRMULA GERAL $\text{Ln}(\text{pic})_3(\text{HMPA})_2$

4.1 - PARTE EXPERIMENTAL

Os cristais destes compostos foram preparados pelo prof. G. Vicentini no Instituto de Química de São Paulo e fazem parte de um conjunto cuja fórmula geral é $\text{Ln}(\text{pic})_3(\text{HMPA})_2$, onde $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Ce}, \text{Y}$ ou Ho , $\text{pic} = \text{picrato} = (\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_7)$ e $\text{HMPA} = \text{Hexametilfosfinamida} = (\text{C}_6\text{H}_{18}\text{N}_3\text{OP})$. Os cristais dos compostos de Eu e Ce apresentaram desordens impossibilitando a determinação destas estruturas por meio de difração de raios-X. Os compostos de Y e Ho apresentaram na coleta de dados parâmetros de rede muito próximos e a resolução de suas estruturas confirmou a hipótese de que os cristais eram isomorfos. Esse isomorfismo deve-se praticamente à semelhança de propriedades químicas e físicas apresentada pela família dos Lantanóides e os raios iônicos muito próximos dos íons em questão, 0.90 Å para o íon Y^{3+} e 0.89 Å para o íon Ho^{3+} .

4.1.1 - COMPOSTO DE Y

A orientação e os parâmetros de rede foram determinados

pelo método de mínimos quadrados com 25 reflexões coletadas por varredura automática no intervalo de 10-18°. A radiação utilizada foi MoK α (0.70930 Å). O sistema cristalino obtido é o monoclinico. O método de coleta foi do tipo $\omega/2\theta$. A coleta foi feita com um ângulo $\theta_{\max}$ de 23°. Das 7384 reflexões medidas 5742 eram independentes sendo 3263 com a intensidade maior que 3 vezes o desvio associado. O fator de concordância interna para todas as reflexões equivalentes medidas foi de 0.021. A análise das reflexões mostraram as seguintes condições de extinção: h0l, h+l=2n+1; 0k0, k=2n+1; que caracterizam o grupo espacial P2₁/n. Usando a multiplicidade desse grupo (4), a fórmula provável do composto e o volume da cela unitária obteve-se uma densidade de aproximadamente 1.5 gcm⁻³, que fica dentro do intervalo de densidades características desse tipo de composto (1.5 - 1.8 gcm⁻³). Os dados obtidos na difração foram corrigidos por Lorentz e polarização.

4.1.1.2 - COMPOSTO DE HO

A orientação e os parâmetros de rede foram determinados pelo método de mínimos quadrados com 20 reflexões coletadas por varredura automática no intervalo de 17-34°. A radiação utilizada foi CuK α (1.54056 Å). O método de coleta foi do tipo $\omega/2\theta$. A coleta foi feita com um ângulo $\theta_{\max}$ de 60°. Foram medidas 6862 reflexões, sendo 6527 independentes e 5150 com $I > 3 \cdot \sigma(I)$. O fator de concordância interna para todas as reflexões equivalentes medidas foi de 0.117. As condições de extinção para as reflexões foram as

mesmas das do composto de Y determinando $P2_1/n$ como o grupo espacial. Os dados obtidos na difração foram corrigidos por Lorentz e polarização.

4.2 - DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DOS COMPOSTOS DE Y e Ho

Os átomos de Y e Ho foram localizados utilizando-se o método de Patterson (seção 2.6). Os picos mais intensos do mapa de Patterson referentes aos dois compostos são mostrados nas tabelas IX e X. O grupo espacial $P2_1/n$ apresenta as seguintes operações de simetria:

- 1) x, y, z
- 2) $-x+0.5, y+0.5, -z+0.5$
- 3) $-x, -y, -z$
- 4) $x+0.5, -y+0.5, z+0.5$

Usando o vetor obtido da subtração entre as operações 4) e 1) (linha de Harker) temos:

$$x_{\text{Patt}} = 0.5 \quad ; \quad -2y + 0.5 = y_{\text{Patt}} \quad ; \quad z_{\text{Patt}} = 0.5 \quad (4.1)$$

onde x_{Patt} , y_{Patt} e z_{Patt} referem-se às coordenadas de um pico no mapa de Patterson.

Usando o vetor diferença entre as operações 4) e 3) (plano de Harker):

$$2x+0.5 = x_{Patt} \quad ; \quad y_{Patt} = 0.5 \quad ; \quad 2z+0.5 = z_{Patt} \quad (4.2)$$

As substituições dos picos de números 2 e 3 da tabela IX nas equações 4.1 e 4.2 resultam na obtenção das coordenadas do íon Y^{3+} :

$$-2y + 0.5 = 0.0457 \quad \Rightarrow \quad y = 0.227$$

e

$$2x + 0.5 = 0.908 \Rightarrow x = 0.204 \quad ; \quad 2z + 0.5 = 0.421 \Rightarrow z = -0.039$$

A aplicação da operação 2 às coordenadas encontradas seguida da subtração de 0.5 de y e z definem uma nova origem na qual as coordenadas do átomo pesado são todas positivas.

O mesmo procedimento aplicado aos picos de números 2 e 3 da tabela X resultam na obtenção das coordenadas do íon Ho^{3+} :

$$-2y + 0.5 = 0.0457 \quad \Rightarrow \quad y = 0.227$$

e

$$2x + 0.5 = 0.920 \Rightarrow x = 0.210 \quad ; \quad 2z + 0.5 = 0.580 \Rightarrow z = 0.040$$

Aplicando-se às coordenadas do íon Ho^{3+} a operação número 2 estas se tornam positivas.

Com as posições dos íons determinadas usou-se as sínteses de Fourier e Fourier Diferença para encontrar novos átomos (procedimento sumarizado na figura 49). Os fatores de espalhamento atômico para Y^{3+} e Ho^{3+} foram tomados da International Tables (Vol. IV) ^[38]. Todos os átomos, exceto os H's, foram localizados e

refinados isotropicamente usando o método de mínimos quadrados. Foi feito então a correção por absorção^[39] tendo como fatores de correção, para o composto de Y, $T_{\min} = 0.86$ e $T_{\max} = 1.24$; e $T_{\min} = 0.71$ e $T_{\max} = 1.42$ para o composto de Ho. Após as correções foi continuado o refinamento das posições atômicas com os fatores de vibração térmicos anisotrópicos para todos os átomos do grupo Pic; nos grupos HMPA somente o P e O foram refinados anisotropicamente. As tabelas XI, XII, XIII e XIV resumem os dados cristalográficos destas estruturas.

Tabela IX: Picos do mapa de Patterson para o composto de Y.

Nº do Pico	altura	X/a	Y/b	Z/c
1	999	0.0000	0.0000	0.0000
2	336	0.5000	0.0457	0.5000
3	257	0.9080	0.5000	0.4211
4	140	0.5927	0.4531	0.0786
5	127	0.7425	0.5000	0.2766

Tabela X: Picos do mapa de Patterson para o composto de Ho.

Nº do Pico	altura	X/a	Y/b	Z/c
1	999	0.0000	0.0000	0.0000
2	336	0.5000	0.0457	0.5000
3	257	0.9080	0.5000	0.4211
4	140	0.5927	0.4531	0.0786
5	127	0.7425	0.5000	0.2766

Tabela XI: Dados cristalográfico do composto de Y.

DETALHES EXPERIMENTAIS	
Composto (1)	
DADOS CRISTALINOS	
Formula Química $C_{30} H_{42} N_{15} O_{23} P_2 Y$	Sistema Cristalino monoclínico
M_r 1131,61	Grupo Espacial $P2_1/n$
a (Å) 17.104 (2)	α (°)
b (Å) 16.328 (2)	β (°) 95.40 (1)
c (Å) 17.671 (6)	γ (°)
Z 4	D_m (Mg m ⁻³)
V (Å ³) 4913 (4)	D_x (Mg m ⁻³) 1.530
Coeficiente de Absorção (mm ⁻¹) 13.46	Temperatura (K) 292
Fonte do Cristal	
Cor do cristal amarela	Descrição do cristal irregular
Tamanho do cristal (mm) 0.20 x 0.18 x 0.14	
DADOS DA COLETA	
Tipo de Difratorômetro Enraf Nonius CAD4	
h_{min} -18	h_{max} 18
k_{min} 0	k_{max} 19
l_{min} 0	l_{max} 17

Tabela XII: Dados cristalográfico do composto de Y (Continuação).

DETALHES EXPERIMENTAIS	
REFINAMENTO	
Tratamento do átomos de hidrogênio não incluídos no modelo	F, F ² or I F ²
R 0.0769	No. de parâmetros refinados 550
wR 0.0824	No. de reflexões usadas no refinamento 3263
S 2.01	Esquema de Peso $w=[\sigma^2(F_o +0.0014 F_o)^2]^{-1}$
$(\Delta/\sigma)_{\max}$ 0.001	$(\Delta\rho)_{\min}$ (e Å ⁻³) -0.44
Fonte dos fatores de espalhamento	$(\Delta\rho)_{\max}$ (e Å ⁻³) 0.93

Tabela XIII: Dados cristalográficos do composto de Ho.

DETALHES EXPERIMENTAIS	
Composto (2)	
DADOS CRISTALINOS	
Fórmula Química $C_{30} H_{42} Ho N_{15} O_{23} P_2$	Sistema Cristalino monoclínico
M_r 2431.85	Grupo Espacial P2₁/n
a (Å) 17.097 (2)	α (°)
b (Å) 16.299 (1)	β (°) 95.41 (1)
c (Å) 17.685 (3)	γ (°)
V (Å ³) 4907 (2)	D _x (Mg m ⁻³) 1.634
Coeficiente de Absorção (mm ⁻¹) 44.75	Temperatura (K) 292
Fonte do cristal	
Cor do cristal laranja	Descrição do cristal irregular
Tamanho do cristal (mm) 0.28 x 0.24 x 0.14	
DADOS DA COLETA	
Tipo de Difratorômetro Enraf Nonius CAD4	
h_{min} -19	h_{max} 19
k_{min} 0	k_{max} 19
l_{min} 0	l_{max} 18

Tabela XIV: Dados cristalográficos do composto de Ho (Continuação).

DETALHES EXPERIMENTAIS	
REFINAMENTO	
R 0.125	No. de parametros refinados 550
wR 0.128	No. de reflexões usadas no refinamento 5150
Esquema de Pesos $w=[\sigma^2(F_o +0.0014 F_o)^2]^{-1}$	
$(\Delta/\sigma)_{\max}$ 0.001	$(\Delta\rho)_{\min}$ (e Å ⁻³) -2.164
Fonte dos fatores de espalhamento atôm. aqueles incluídos no SHEL76	$(\Delta\rho)_{\max}$ (e Å ⁻³) 2.278

4.2 - DISCUSSÃO DAS ESTRUTURAS E DOS POLIEDROS DE COORDENAÇÃO DOS COMPOSTOS DE Y E Ho

As duas estruturas apresentam um íon por unidade assimétrica coordenado a oito átomos de O, sendo seis pertencentes a três grupos picratos, e que portanto atuam como ligantes bidentados, e 2 pertencentes a 2 grupos HPMA (figuras 63 e 64). Existe um oxigênio em cada grupo picrato com carga 1- que balanceia a carga 3+ do íon central. Espera-se que os átomos vibrem com amplitudes médias ($\bar{u}'s$), a temperatura ambiente, dentro do intervalo de 0.05-0.10 Å^[40]. O espalhamento da radiação incidente por um átomo diminui quando sua posição atômica varia de uma cela unitária para outra^[41]. Esta variação é chamada desordem ocupacional. Os valores obtidos para os fatores de vibração térmica isotrópicos para os átomos do grupo HMPA (tabelas XXI e XXII), são muito superiores aos valores médios esperados devida somente a agitação térmica, indicando que existe uma desordem ocupacional por parte de alguns dos átomos desse grupo. Essa desordem implica em imprecisões nas posições determinadas, que é refletida nas distâncias e ângulos interatômicos mostrados nas tabelas XXIII e XXIV. Essa desordem é explicada, em parte, pelos muitos graus de liberdade que este grupo apresenta, como a possibilidade de rotação de todo o grupo em torno do oxigênio ligado ao íon central e das rotações, permitidas pelas ligações $\sigma's$, entre os $N(CH_3)_2$ e o átomo de P. As coordenadas e fatores de vibração térmica isotrópicos equivalentes dos átomos dos dois compostos encontram-se nas tabelas

XIX e XX, os fatores de temperatura anisotrópicos estão nas tabelas XXI e XXII e as distâncias e ângulos entre os átomos são mostrados nas tabelas XXIII e XXIV. Uma vista estereoscópica da cela unitária é mostrada na figura 65. A quase totalidade das coordenadas do composto de Ho estão relacionadas as do composto de Y, levando-se em conta apenas duas casas decimais, pela seguinte transformação: $X_{Ho} = 0.5 - X_Y$; $Y_{Ho} = 0.5 + Y_Y$; $Z_{Ho} = 0.5 - Z_Y$.

Foram encontrados três grupos de distâncias entre o íon central e os oxigênios coordenantes (tabelas XVII e XVIII), sendo que cada um dos dois oxigênios coordenantes do grupo picrato forma um grupo e o oxigênio do grupo HMPA forma o terceiro. Os valores médios calculados dessas distâncias mostraram-se praticamente idênticos para os dois compostos (tabela XV). Isto se deve ao fato que os erros estimados para estas distâncias serem da ordem da diferença entre os raios iônicos do dois íons (0.01 Å).

Tabela XV: Distâncias médias entre o íon central e seus coordenantes.

GRUPO	Dist. méd. (Y) (Å)	Dist. méd. (Ho) (Å)
O _{pic} (ligado ao C)	2.26(2)	2.26(1)
O _{pic} (ligado ao N)	2.54(3)	2.54(3)
O _{HMPA}	2.19(3)	2.188(1)

São vários fatores que influenciam as distâncias mostradas acima; dentro destes podemos destacar: O número de ligantes; seus tipos; problemas estéricos decorrentes destes; e os campos elétricos gerados a partir da geometria de distribuição das

campos elétricos gerados a partir da geometria de distribuição das cargas ao redor do íon. Este último fator é de relevada importância já que nestes compostos a força de ligação é basicamente eletrostática.

Foi determinado o poliedro de coordenação apenas para o composto de Y, dado o isomorfismo existente entre as duas estruturas. A escolha deste foi definida considerando-se a raiz quadrada da distância quadrática média (RDQM) mínima entre as posições normalizadas dos átomos coordenantes e os vértices equivalentes dos poliedros ideais definidos no capítulo 3. Estes valores foram obtidos com o auxílio do programa COORD (seção 3.3). As posições normalizadas foram calculadas dividindo-se as coordenadas dos átomos coordenantes pela distância média entre estas e o íon central. Esta distância foi variada, com intervalos de 1%, de 95% a 105% de seu valor inicial e a cada intervalo foram normalizadas as coordenadas, como descrito anteriormente, e calculado a RDQM (tabela XV). Os dados obtidos revelaram um mesmo valor mínimo da RDQM (0.116) tanto para o dodecaedro segundo o modelo da esfera rígida e como para o dodecaedro segundo o modelo do poliedro mais favorável. Os valores característicos calculados a , g , m e b (tabela XVI), não permitem uma escolha ausente de ambiguidades, considerando-se que os erros associados a estes abrangem os valores teóricos para os dois modelos. O mesmo ocorre quando analisa-se os valores calculados para θ' e θ'' . O ângulo θ' vale $34.3(7)^\circ$, aproximando-se melhor do valor teórico para o modelo PMF (35.2°) do que para o modelo MER (36.9°), enquanto que θ'' vale

do que para o modelo PMF (73.5°). De acordo com os dados obtidos o poliedro de coordenação ajusta-se melhor ao dodecaedro, porém não há, utilizando os valores característicos, como decidir qual modelo é o mais adequado. A figura 66 mostra o poliedro considerado indicando os átomos coordenantes e o átomo pesado.

Figura 61: Dipolo elétrico no ligante HMPA.

Dos poliedros da coordenação de número 8, não há nenhum que consiga distribuir os três íons O^{1-} simetricamente ao redor do íon central, fato que pode ser observado, para o caso desta estrutura, nas figuras 63 e 64. A análise destas figuras mostra também uma assimetria dos outros coordenantes em relação ao

íon central. Os poliedros de coordenação ideais são determinados minimizando-se a energia de repulsão de cargas idênticas em torno do íon central, logo, a existência de três tipos de coordenantes encontrados na estrutura distribuídos assimetricamente em relação ao íon central pode contribuir para as distorções observadas no poliedro de coordenação. Essa assimetria pode também influenciar no não alinhamento do dipolo elétrico formado pela ligação $O=P$ no grupo HMPA (figura 62) em relação ao íon central, $Y-O(4)-P(1)$ $170.2(5)$; $Y-O(5)-P(2)$ $177.8(5)$. Uma análise mais aprofundada da distribuição eletrônica, levando-se em conta por exemplo os elétrons ressonantes, foge dos objetivos deste trabalho de mestrado

e portanto não será efetuada aqui.

A ligação sigma entre o carbono e o nitrogênio no picrato (figura 61) permite a variação da distância entre os oxigênios coordenantes, permitindo que essa distância satisfaça as condições relativas à coordenação ou àquelas relativas ao empacotamento. Um maior ângulo diédrico entre o plano formado pelos carbonos do anel e o plano formado pelo NO_2

Figura 62: Distância entre os átomos coordenantes do picrato como função do ângulo φ .

implica numa maior distância entre os oxigênios coordenantes. A variação das distâncias obtidas entre estes nos três grupos picrato foram acompanhadas de forma coerente pelos ângulos diédricos correspondentes: $\text{O}(2)-\text{O}(261) = 2.64 \text{ \AA} (9^\circ)$, $\text{O}(1)-\text{O}(161) = 2.66 \text{ \AA} (15^\circ)$, $\text{O}(2)-\text{O}(361) = 2.68 \text{ \AA} (20^\circ)$.

As distorções observadas podem também ser explicadas, além dos fatores já mencionados, pela necessidade dos volumosos ligantes em satisfazer as condições relativas à coordenação, e aquelas requeridas para o empacotamento da estrutura no grupo espacial encontrado. Das estruturas consultadas^[42,43,44], nenhuma serviu para a comparação das distâncias obtidas entre o íon central e seus coordenantes. Este fato se deve provavelmente a falta de semelhança dos fatores mencionados anteriormente.

Tabela XV: A RQDM para os poliedros considerados.

% DO RAIOS MÉDIO	DODECAEDRO		APQ		BTCP
	(MER)	(PMF)	(MER)	(PMF)	(MER)
0.95	0.129	0.119	0.155	0.152	0.153
0.96	0.125	0.117	0.151	0.151	0.150
0.97	0.122	0.116	0.148	0.148	0.148
0.98	0.119	0.116	0.146	0.145	0.147
0.99	0.117	0.116	0.144	0.143	0.146
1.00	0.116	0.118	0.143	0.141	0.146
1.01	0.116	0.120	0.143	0.140	0.147
1.02	0.117	0.122	0.143	0.140	0.148
1.03	0.118	0.126	0.144	0.140	0.149
1.04	0.120	0.129	0.145	0.141	0.152
1.05	0.122	0.133	0.147	0.142	0.154

Tabela XVI: Valores característicos do poliedro de coordenação para o íon Y^{3+} .

COMPOSTO	VALORES CARACTERÍSTICOS		VALORES CARACTERÍSTICOS	
	(Dod)	(PMF)	(Dod)	(MER)
Y	$b_m = 1.4(2)$		$b_m = 1.4(2)$	
	$a_m = m_m = 1.2(2)$		$a_m = m_m = g_m = 1.3(2)$	
	$g_m = 1.2(2)$		$\theta' = 34.3(7)^\circ$	
	$\theta' = 34.3(7)^\circ$		$\theta'' = 70(6)^\circ$	
	$\theta'' = 70(6)^\circ$

Figura 63: Composto de Y e seu poliédro de coordenação (Dod) .

Figura 64: Composto de Ho e seu poliédro de coordenação (Dod) .

Figura 65: Vista estereoscópica da cela unitária da estrutura cristalina do composto de Y.

Tabela XVII: Distâncias e ângulos ($\text{\AA},^\circ$) entre o íon Y^{3+} e seus coordenantes.

Y	-	O(1)	2.273(8)
Y	-	O(161)	2.526(8)
Y	-	O(2)	2.241(8)
Y	-	O(261)	2.571(9)
Y	-	O(3)	2.282(7)
Y	-	O(361)	2.516(9)
Y	-	O(4)	2.213(7)
Y	-	O(5)	2.175(7)
O(1)	-	Y	- O(161) 67.2(3)
O(1)	-	Y	- O(2) 85.1(3)
O(1)	-	Y	- O(261) 73.6(3)
O(1)	-	Y	- O(3) 145.9(3)
O(1)	-	Y	- O(361) 80.3(3)
O(1)	-	Y	- O(4) 92.2(3)
O(1)	-	Y	- O(5) 133.1(3)
O(161)	-	Y	- O(2) 132.8(3)
O(161)	-	Y	- O(261) 69.5(3)
O(161)	-	Y	- O(3) 144.6(3)
O(161)	-	Y	- O(361) 131.5(3)
O(161)	-	Y	- O(4) 72.5(3)
O(161)	-	Y	- O(5) 71.0(3)
O(2)	-	Y	- O(261) 66.3(3)
O(2)	-	Y	- O(3) 76.0(3)
O(2)	-	Y	- O(361) 75.4(3)
O(2)	-	Y	- O(4) 149.1(3)
O(2)	-	Y	- O(5) 109.5(3)
O(261)	-	Y	- O(3) 121.6(3)
O(261)	-	Y	- O(361) 134.8(3)
O(261)	-	Y	- O(4) 142.0(3)
O(261)	-	Y	- O(5) 72.7(3)
O(3)	-	Y	- O(361) 67.7(3)
O(3)	-	Y	- O(4) 89.9(3)
O(3)	-	Y	- O(5) 80.5(3)
O(361)	-	Y	- O(4) 73.9(3)
O(361)	-	Y	- O(5) 145.8(3)
O(4)	-	Y	- O(5) 94.7(3)

Tabela XVIII: Distâncias e ângulos (Å,°) entre o íon Ho³⁺ e seus coordenantes.

Ho	-	O(1)	2.269(7)
Ho	-	O(161)	2.542(8)
Ho	-	O(2)	2.250(6)
Ho	-	O(261)	2.573(7)
Ho	-	O(3)	2.27(1)
Ho	-	O(361)	2.511(7)
Ho	-	O(4)	2.189(6)
Ho	-	O(5)	2.187(7)
O(1)	-	Ho	- O(161) 67.3(2)
O(1)	-	Ho	- O(2) 85.0(2)
O(1)	-	Ho	- O(261) 74.2(2)
O(1)	-	Ho	- O(3) 146.1(3)
O(1)	-	Ho	- O(361) 80.6(2)
O(1)	-	Ho	- O(4) 93.3(2)
O(1)	-	Ho	- O(5) 133.3(3)
O(161)	-	Ho	- O(2) 133.3(2)
O(161)	-	Ho	- O(261) 70.1(2)
O(161)	-	Ho	- O(3) 144.5(3)
O(161)	-	Ho	- O(361) 131.6(2)
O(161)	-	Ho	- O(4) 73.3(2)
O(161)	-	Ho	- O(5) 71.0(2)
O(2)	-	Ho	- O(261) 66.3(2)
O(2)	-	Ho	- O(3) 75.7(3)
O(2)	-	Ho	- O(361) 74.9(2)
O(2)	-	Ho	- O(4) 148.3(2)
O(2)	-	Ho	- O(5) 110.0(2)
O(261)	-	Ho	- O(3) 120.6(3)
O(261)	-	Ho	- O(361) 134.9(2)
O(261)	-	Ho	- O(4) 143.4(2)
O(261)	-	Ho	- O(5) 72.7(2)
O(3)	-	Ho	- O(361) 67.7(3)
O(3)	-	Ho	- O(4) 89.1(3)
O(3)	-	Ho	- O(5) 80.1(3)
O(361)	-	Ho	- O(4) 73.6(2)
O(361)	-	Ho	- O(5) 145.4(2)
O(4)	-	Ho	- O(5) 94.2(2)
Ho	-	O(1)	- C(11) 136.0(6)

Tabela XIX: Coordenadas e fatores de vibração térmica para o composto de Y.

Átomo	X/A	Y/B	Z/C	Biso
Y	0.2961 (1)	0.2268 (1)	0.0393 (1)	3.55 (4)
O (1)	0.1648 (5)	0.2054 (5)	0.0397 (5)	5.0 (3)
C (11)	0.1209 (7)	0.1801 (7)	0.0876 (7)	4.3 (5)
C (12)	0.0516 (8)	0.1295 (8)	0.0676 (8)	5.0 (5)
N (12)	0.0408 (8)	0.100 (1)	-0.0117 (8)	8.2 (6)
O (121)	0.0960 (7)	0.0740 (8)	-0.0414 (6)	9.4 (5)
O (122)	-0.0252 (8)	0.0908 (8)	-0.0393 (6)	10.3 (6)
C (13)	-0.0010 (8)	0.1021 (8)	0.1132 (8)	5.6 (6)
C (14)	0.0140 (7)	0.1248 (8)	0.1913 (8)	5.0 (5)
N (14)	-0.0402 (7)	0.0964 (8)	0.2438 (8)	6.5 (5)
O (141)	-0.0979 (6)	0.0598 (8)	0.2182 (6)	9.7 (5)
O (142)	-0.0241 (6)	0.1111 (8)	0.3113 (7)	8.8 (5)
C (15)	0.0747 (7)	0.1752 (8)	0.2190 (7)	4.9 (5)
C (16)	0.1246 (7)	0.2012 (7)	0.1678 (8)	4.9 (5)
N (16)	0.1866 (6)	0.2564 (6)	0.1976 (6)	5.2 (4)
O (161)	0.2439 (5)	0.2711 (5)	0.1619 (5)	5.8 (3)
O (162)	0.1809 (6)	0.2857 (7)	0.2608 (6)	9.1 (5)
O (2)	0.2966 (5)	0.1063 (5)	-0.0214 (4)	5.1 (3)
C (21)	0.2749 (7)	0.0325 (7)	-0.0201 (7)	4.1 (5)
C (22)	0.2625 (7)	-0.0151 (7)	-0.0856 (8)	4.9 (5)
N (22)	0.2698 (7)	0.0256 (8)	-0.1589 (7)	6.3 (5)
O (221)	0.2287 (7)	0.0846 (7)	-0.1750 (6)	8.4 (5)
O (222)	0.311 (1)	-0.0032 (9)	-0.2026 (7)	14.6 (8)
C (23)	0.2467 (8)	-0.0989 (8)	-0.0915 (9)	6.9 (6)
C (24)	0.2394 (8)	-0.1339 (8)	-0.023 (1)	7.0 (6)
N (24)	0.224 (1)	-0.225 (1)	-0.024 (1)	11.2 (9)
O (241)	0.231 (1)	-0.2637 (9)	-0.083 (1)	15.6 (9)
O (242)	0.211 (1)	-0.2557 (7)	0.038 (1)	13.6 (8)
C (25)	0.2457 (8)	-0.0958 (9)	0.0481 (9)	6.2 (6)
C (26)	0.2636 (8)	-0.0120 (8)	0.0483 (8)	5.8 (6)
N (26)	0.2726 (8)	0.0288 (8)	0.1190 (7)	8.4 (6)
O (261)	0.2804 (6)	0.1025 (6)	0.1259 (5)	6.5 (4)
O (262)	0.273 (1)	-0.0121 (8)	0.1764 (7)	19. (1)
O (3)	0.3991 (4)	0.2373 (5)	-0.0334 (4)	4.4 (3)
C (31)	0.4098 (7)	0.2155 (7)	-0.1001 (7)	4.4 (5)
C (32)	0.4824 (7)	0.1807 (8)	-0.1171 (8)	5.2 (5)
N (32)	0.5433 (9)	0.174 (1)	-0.054 (1)	9.4 (9)
O (321)	0.557 (1)	0.109 (1)	-0.031 (1)	16. (1)
O (322)	0.580 (1)	0.228 (1)	-0.028 (1)	19. (1)
C (33)	0.5023 (9)	0.1566 (9)	-0.1877 (9)	6.3 (6)
C (34)	0.444 (1)	0.172 (1)	-0.2464 (8)	6.7 (7)
N (34)	0.465 (1)	0.146 (1)	-0.319 (1)	11. (1)
O (341)	0.524 (1)	0.109 (1)	-0.3263 (9)	14.5 (9)
O (342)	0.427 (1)	0.172 (2)	-0.3737 (9)	17. (1)
C (35)	0.3730 (9)	0.2044 (9)	-0.2367 (8)	6.5 (6)
C (36)	0.3579 (7)	0.2251 (8)	-0.1653 (7)	4.7 (5)
N (36)	0.2805 (7)	0.2601 (6)	-0.1580 (7)	5.5 (5)
O (361)	0.2524 (4)	0.2605 (5)	-0.0971 (5)	4.9 (3)
O (362)	0.2436 (6)	0.2900 (7)	-0.2143 (6)	8.4 (5)
O (4)	0.2807 (4)	0.3613 (4)	0.0344 (4)	5.1 (3)
P (1)	0.2583 (2)	0.4482 (2)	0.0223 (2)	4.8 (1)
N (41)	0.1647 (7)	0.4587 (7)	0.0292 (6)	7.0 (3)
C (411)	0.1074 (9)	0.404 (1)	-0.0107 (8)	8.3 (4)
C (412)	0.133 (1)	0.534 (1)	0.065 (1)	13.2 (6)
N (42)	0.3067 (7)	0.5041 (8)	0.0849 (7)	8.4 (3)
C (421)	0.313 (1)	0.484 (1)	0.167 (1)	12.5 (6)
C (422)	0.343 (1)	0.588 (1)	0.068 (1)	10.2 (5)
N (43)	0.2744 (6)	0.4771 (7)	-0.0605 (6)	6.4 (3)
C (431)	0.229 (1)	0.537 (1)	-0.106 (1)	10.5 (5)
C (432)	0.349 (1)	0.452 (1)	-0.0880 (9)	9.6 (4)
O (5)	0.3925 (4)	0.2302 (5)	0.1288 (4)	4.9 (3)
P (2)	0.4599 (2)	0.2340 (3)	0.1876 (2)	6.3 (1)
N (51)	0.430 (1)	0.260 (1)	0.2731 (9)	11.0 (4)
C (511)	0.383 (2)	0.204 (2)	0.308 (2)	16.0 (8)
C (512)	0.397 (2)	0.329 (2)	0.299 (2)	17.4 (9)
N (52)	0.526 (1)	0.297 (1)	0.161 (1)	15.3 (6)
C (521)	0.542 (2)	0.340 (3)	0.252 (3)	31. (1)
C (522)	0.511 (1)	0.357 (1)	0.098 (1)	11.6 (5)
N (53)	0.4973 (7)	0.1435 (8)	0.2017 (8)	8.3 (3)
C (531)	0.490 (1)	0.078 (1)	0.142 (1)	12.3 (6)
C (532)	0.543 (1)	0.118 (1)	0.275 (1)	12.8 (6)

Tabela XX: Coordenadas e fatores de vibração térmica para o composto de Ho.

Atom	X/A	Y/B	Z/C	Biso
Ho	0.2038 (0)	0.7269 (0)	0.4604 (0)	4.61 (2)
O (1)	0.3350 (4)	0.7060 (4)	0.4597 (4)	5.2 (2)
C (11)	0.3804 (6)	0.6813 (6)	0.4119 (6)	4.8 (3)
C (12)	0.4499 (6)	0.6292 (6)	0.4317 (6)	5.3 (4)
N (12)	0.4595 (6)	0.5970 (7)	0.5126 (6)	7.0 (4)
O (121)	0.4054 (6)	0.5733 (6)	0.5413 (5)	8.7 (4)
O (122)	0.5244 (7)	0.5881 (7)	0.5393 (5)	9.7 (5)
C (13)	0.5021 (6)	0.6024 (6)	0.3838 (7)	5.6 (4)
C (14)	0.4850 (6)	0.6249 (6)	0.3083 (6)	4.8 (3)
N (14)	0.5404 (6)	0.5959 (6)	0.2556 (6)	6.4 (4)
O (141)	0.6000 (6)	0.5588 (7)	0.2819 (6)	9.7 (5)
O (142)	0.5234 (5)	0.6133 (6)	0.1884 (5)	7.9 (4)
C (15)	0.4250 (6)	0.6729 (6)	0.2821 (6)	4.9 (3)
C (16)	0.3753 (6)	0.7016 (6)	0.3321 (6)	4.7 (3)
N (16)	0.3130 (5)	0.7548 (5)	0.3013 (5)	5.2 (3)
O (161)	0.2556 (5)	0.7714 (4)	0.3367 (4)	5.8 (3)
O (162)	0.3192 (5)	0.7862 (6)	0.2403 (5)	8.8 (4)
O (2)	0.2044 (4)	0.6066 (3)	0.5228 (4)	5.0 (2)
C (12)	0.2237 (6)	0.5321 (6)	0.5203 (6)	5.0 (3)
C (22)	0.2389 (6)	0.4842 (6)	0.5889 (7)	5.4 (4)
N (22)	0.2303 (7)	0.5258 (6)	0.6606 (6)	6.4 (4)
O (221)	0.2693 (6)	0.5862 (6)	0.6750 (5)	8.1 (4)
O (222)	0.1877 (9)	0.4969 (8)	0.7002 (6)	12.6 (6)
C (23)	0.2543 (7)	0.4040 (7)	0.5875 (7)	6.2 (4)
C (24)	0.2620 (8)	0.3642 (7)	0.5246 (8)	7.1 (5)
N (24)	0.277 (1)	0.2758 (8)	0.517 (1)	12.5 (8)
O (241)	0.269 (1)	0.2384 (7)	0.581 (1)	16.0 (8)
O (242)	0.290 (1)	0.2418 (7)	0.4628 (9)	13.0 (7)
C (25)	0.2553 (8)	0.4040 (6)	0.4518 (8)	7.0 (5)
C (26)	0.2382 (8)	0.4874 (6)	0.4550 (7)	6.3 (4)
N (26)	0.2287 (8)	0.5269 (6)	0.3818 (6)	8.3 (5)
O (261)	0.2184 (5)	0.6012 (4)	0.3749 (4)	6.2 (3)
O (262)	0.228 (1)	0.4850 (7)	0.3251 (6)	18.6 (9)
O (3)	0.1010 (4)	0.7367 (4)	0.5327 (4)	4.9 (2)
C (31)	0.0896 (6)	0.7157 (5)	0.6000 (6)	4.5 (3)
C (32)	0.0182 (7)	0.6819 (7)	0.6163 (6)	5.7 (4)
N (32)	-0.0448 (8)	0.6704 (9)	0.5534 (7)	8.0 (5)
O (321)	-0.054 (1)	0.605 (1)	0.5314 (9)	16.3 (9)
O (322)	-0.082 (1)	0.724 (1)	0.529 (1)	18. (1)
C (33)	-0.0036 (9)	0.6551 (7)	0.6854 (8)	6.9 (5)
C (34)	0.0560 (9)	0.6705 (8)	0.7469 (8)	7.5 (5)
N (34)	0.034 (1)	0.645 (1)	0.8203 (9)	10.2 (7)
O (341)	-0.022 (1)	0.6088 (9)	0.8277 (7)	13.0 (7)
O (342)	0.075 (1)	0.673 (1)	0.8758 (9)	17. (1)
C (35)	0.1251 (9)	0.7045 (8)	0.7382 (7)	6.9 (5)
C (36)	0.1431 (7)	0.7254 (6)	0.6640 (6)	5.0 (4)
N (36)	0.2199 (6)	0.7606 (5)	0.6582 (6)	5.9 (3)
O (361)	0.2471 (4)	0.7615 (4)	0.5962 (4)	5.3 (3)
O (362)	0.2559 (6)	0.7916 (6)	0.7140 (5)	8.8 (4)
O (4)	0.2163 (3)	0.8605 (3)	0.4656 (3)	4.6 (2)
F (1)	0.2421 (2)	0.9482 (1)	0.4768 (2)	4.99 (9)
N (41)	0.3354 (7)	0.9592 (7)	0.4700 (6)	7.7 (2)
C (411)	0.392 (1)	0.9050 (9)	0.5088 (9)	8.7 (4)
C (412)	0.370 (1)	1.037 (1)	0.435 (1)	13.4 (6)
N (42)	0.1946 (7)	1.0055 (7)	0.4158 (6)	7.5 (2)
C (421)	0.187 (1)	0.983 (1)	0.336 (1)	13.8 (6)
C (422)	0.156 (1)	1.089 (1)	0.428 (1)	9.8 (4)
N (43)	0.2259 (6)	0.9783 (6)	0.5608 (6)	7.2 (2)
C (431)	0.275 (1)	1.038 (1)	0.6063 (9)	10.0 (4)
C (432)	0.148 (1)	0.954 (1)	0.588 (1)	10.0 (4)
O (5)	0.1063 (4)	0.7299 (4)	0.3711 (4)	5.4 (2)
F (2)	0.0393 (2)	0.7338 (2)	0.3122 (2)	6.4 (1)
N (51)	0.073 (1)	0.754 (1)	0.225 (1)	12.1 (4)
C (511)	0.098 (2)	0.823 (3)	0.209 (2)	24. (1)
C (512)	0.119 (2)	0.699 (2)	0.189 (2)	14.8 (7)
N (52)	-0.020 (1)	0.804 (1)	0.332 (1)	13.0 (5)
C (521)	-0.049 (2)	0.844 (2)	0.242 (2)	25. (1)
C (522)	-0.014 (1)	0.853 (1)	0.400 (1)	10.3 (4)
N (53)	0.0001 (8)	0.6448 (8)	0.3007 (7)	8.7 (3)
C (531)	0.009 (1)	0.584 (1)	0.356 (1)	12.1 (5)
C (532)	-0.043 (1)	0.623 (1)	0.226 (1)	11.8 (5)

Tabela XXI: Fatores de vibração térmica anisotrópicos e isotrópicos para o composto de Y.

Átomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Y	0.0436(6)	0.0444(6)	0.0471(7)	0.0001(6)	0.0043(5)	-0.0072(6)
O(1)	0.061(5)	0.075(6)	0.054(5)	0.003(4)	0.014(5)	-0.018(4)
C(11)	0.058(9)	0.060(8)	0.046(9)	-0.002(7)	0.000(7)	-0.001(7)
C(12)	0.07(1)	0.063(8)	0.050(9)	-0.005(7)	-0.021(8)	-0.003(8)
N(12)	0.037(8)	0.17(1)	0.10(1)	0.00(1)	-0.006(8)	-0.029(9)
O(121)	0.100(9)	0.16(1)	0.104(9)	-0.036(8)	0.030(8)	-0.038(8)
O(122)	0.12(1)	0.18(1)	0.089(9)	0.018(8)	-0.012(8)	-0.02(1)
C(13)	0.08(1)	0.074(9)	0.06(1)	0.012(8)	0.017(8)	0.003(8)
C(14)	0.046(8)	0.076(9)	0.07(1)	0.021(8)	0.021(8)	0.009(7)
N(14)	0.059(8)	0.11(1)	0.082(9)	0.007(9)	0.019(8)	-0.026(7)
O(141)	0.076(8)	0.18(1)	0.117(9)	-0.003(8)	0.023(7)	-0.052(8)
O(142)	0.088(8)	0.17(1)	0.083(8)	0.012(8)	0.023(7)	-0.037(7)
C(15)	0.040(8)	0.081(9)	0.070(9)	0.002(8)	0.021(7)	-0.005(7)
C(16)	0.053(9)	0.059(8)	0.07(1)	-0.011(7)	-0.002(8)	-0.003(7)
N(16)	0.054(7)	0.077(8)	0.067(8)	-0.017(6)	0.010(6)	-0.012(6)
O(161)	0.068(6)	0.081(6)	0.075(6)	-0.010(5)	0.021(5)	-0.030(5)
O(162)	0.096(8)	0.16(1)	0.096(8)	-0.067(8)	0.032(6)	-0.047(7)
O(2)	0.075(6)	0.059(6)	0.062(6)	-0.004(5)	0.016(5)	-0.021(5)
C(21)	0.057(8)	0.044(8)	0.056(9)	-0.006(7)	0.012(7)	-0.010(6)
C(22)	0.045(8)	0.049(8)	0.09(1)	0.005(8)	0.000(7)	-0.005(6)
N(22)	0.08(1)	0.077(9)	0.08(1)	0.000(8)	-0.008(8)	0.002(8)
O(221)	0.102(9)	0.097(8)	0.113(9)	0.016(7)	-0.016(7)	-0.013(7)
O(222)	0.26(2)	0.22(2)	0.093(9)	0.02(1)	0.08(1)	0.11(1)
C(23)	0.09(1)	0.056(9)	0.12(1)	0.026(9)	-0.02(1)	-0.012(8)
C(24)	0.08(1)	0.040(8)	0.14(2)	-0.01(1)	-0.02(1)	-0.006(8)
N(24)	0.19(2)	0.07(1)	0.17(2)	0.01(1)	-0.01(2)	-0.02(1)
O(241)	0.33(2)	0.10(1)	0.16(1)	-0.03(1)	-0.01(1)	-0.04(1)
O(242)	0.25(2)	0.064(8)	0.21(2)	0.02(1)	0.03(1)	-0.032(9)
C(25)	0.07(1)	0.057(9)	0.10(1)	0.006(9)	0.000(9)	-0.020(8)
C(26)	0.10(1)	0.054(9)	0.07(1)	-0.013(8)	0.012(9)	-0.013(8)
N(26)	0.18(1)	0.065(9)	0.09(1)	0.020(9)	0.06(1)	-0.012(9)
O(261)	0.109(8)	0.054(6)	0.086(7)	-0.003(5)	0.015(6)	-0.007(6)
O(262)	0.56(3)	0.10(1)	0.084(9)	0.006(8)	0.10(1)	-0.08(1)
O(3)	0.052(5)	0.060(5)	0.057(5)	-0.004(4)	0.009(4)	-0.008(4)
C(31)	0.052(8)	0.060(9)	0.054(8)	0.001(7)	0.010(7)	-0.009(7)
C(32)	0.036(8)	0.09(1)	0.07(1)	0.011(8)	-0.005(8)	0.002(7)
N(32)	0.08(1)	0.16(2)	0.12(2)	0.03(1)	0.02(1)	0.06(1)
O(321)	0.19(2)	0.20(2)	0.20(2)	0.06(1)	-0.08(1)	0.01(1)
O(322)	0.19(2)	0.19(2)	0.30(2)	0.03(2)	-0.16(2)	-0.06(1)
C(33)	0.08(1)	0.11(1)	0.05(1)	-0.013(9)	0.02(1)	-0.017(9)
C(34)	0.11(1)	0.11(1)	0.04(1)	-0.024(9)	0.03(1)	-0.03(1)
N(34)	0.12(2)	0.18(2)	0.12(2)	-0.05(2)	0.03(2)	-0.04(1)
O(341)	0.18(2)	0.25(2)	0.12(1)	-0.06(1)	0.06(1)	0.03(1)
O(342)	0.17(2)	0.39(3)	0.09(1)	-0.08(2)	0.06(1)	-0.03(2)
C(35)	0.08(1)	0.10(1)	0.06(1)	-0.021(8)	0.033(9)	-0.030(9)
C(36)	0.057(8)	0.066(8)	0.057(9)	0.005(8)	0.009(7)	0.001(8)
N(36)	0.080(9)	0.073(8)	0.052(8)	0.021(6)	-0.008(7)	-0.011(6)
O(361)	0.053(5)	0.064(6)	0.069(6)	0.019(5)	0.000(5)	0.006(4)
O(362)	0.105(8)	0.132(9)	0.077(7)	0.018(7)	-0.013(6)	-0.006(7)
O(4)	0.082(6)	0.037(4)	0.078(6)	0.002(4)	0.021(5)	0.002(4)
F(1)	0.076(2)	0.052(2)	0.055(2)	-0.004(2)	0.020(2)	-0.004(2)
N(41)	0.089(4)					
C(411)	0.106(5)					
C(412)	0.167(8)					
N(42)	0.106(4)					
C(421)	0.158(8)					
C(422)	0.130(6)					
N(43)	0.081(3)					
C(431)	0.132(6)					
C(432)	0.122(6)					
O(5)	0.054(5)	0.075(5)	0.055(5)	0.002(5)	-0.009(4)	-0.003(5)
F(2)	0.081(3)	0.082(3)	0.073(3)	0.012(2)	-0.016(2)	-0.022(3)
N(51)	0.139(6)					
C(511)	0.20(1)					
C(512)	0.22(1)					
N(52)	0.193(8)					
C(521)	0.40(2)					
C(522)	0.146(7)					
N(53)	0.106(4)					
C(531)	0.156(8)					
C(532)	0.163(8)					

Tabela XXII: Fatores de vibração térmica anisotrópicos e isotrópicos para o composto de Ho.

Atomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Ho	0.0594 (5)	0.0572 (4)	0.0588 (4)	0.0008 (3)	0.0066 (3)	0.0083 (3)
O(1)	0.056 (4)	0.087 (5)	0.057 (4)	-0.001 (3)	0.011 (3)	0.012 (3)
C(11)	0.048 (6)	0.070 (6)	0.066 (6)	-0.002 (5)	0.003 (5)	0.001 (5)
C(12)	0.063 (7)	0.081 (6)	0.058 (6)	0.005 (5)	0.004 (5)	0.017 (5)
N(12)	0.054 (6)	0.131 (9)	0.077 (7)	-0.012 (6)	-0.006 (6)	0.039 (6)
O(121)	0.087 (7)	0.147 (8)	0.099 (7)	0.026 (6)	0.029 (6)	0.028 (6)
O(122)	0.112 (9)	0.162 (9)	0.086 (7)	-0.011 (6)	-0.031 (6)	0.028 (7)
C(13)	0.063 (7)	0.070 (6)	0.083 (8)	-0.006 (5)	0.020 (6)	-0.004 (5)
C(14)	0.047 (6)	0.067 (6)	0.073 (7)	-0.011 (5)	0.024 (5)	0.005 (5)
N(14)	0.071 (7)	0.088 (6)	0.086 (8)	-0.003 (5)	0.024 (6)	0.002 (5)
O(141)	0.087 (7)	0.17 (1)	0.118 (8)	0.006 (7)	0.036 (6)	0.054 (7)
O(142)	0.082 (6)	0.143 (8)	0.080 (6)	-0.005 (5)	0.028 (5)	0.013 (5)
C(15)	0.044 (6)	0.074 (6)	0.069 (6)	-0.005 (5)	0.015 (5)	-0.013 (5)
C(16)	0.051 (6)	0.066 (5)	0.062 (6)	0.003 (5)	0.007 (5)	-0.006 (5)
N(16)	0.058 (6)	0.076 (5)	0.065 (6)	0.021 (4)	0.011 (5)	0.015 (4)
O(161)	0.074 (5)	0.073 (4)	0.077 (5)	0.015 (4)	0.017 (4)	0.016 (4)
O(162)	0.089 (7)	0.166 (9)	0.083 (6)	0.050 (6)	0.022 (5)	0.045 (6)
O(2)	0.070 (5)	0.050 (3)	0.072 (4)	0.005 (3)	0.011 (4)	0.012 (3)
C(12)	0.067 (7)	0.055 (5)	0.069 (6)	0.009 (5)	0.013 (5)	0.008 (5)
C(22)	0.050 (6)	0.059 (6)	0.094 (8)	0.003 (5)	0.005 (6)	-0.001 (5)
N(22)	0.093 (8)	0.079 (6)	0.068 (6)	0.005 (5)	-0.008 (6)	0.004 (6)
O(221)	0.101 (7)	0.106 (7)	0.099 (7)	-0.023 (5)	-0.007 (5)	0.016 (6)
O(222)	0.23 (1)	0.16 (1)	0.097 (8)	0.002 (7)	0.053 (9)	-0.07 (1)
C(23)	0.072 (8)	0.068 (7)	0.090 (8)	0.013 (6)	-0.014 (6)	0.009 (6)
C(24)	0.081 (9)	0.051 (6)	0.13 (1)	-0.008 (7)	-0.013 (8)	0.004 (6)
N(24)	0.22 (2)	0.063 (8)	0.19 (2)	0.017 (9)	-0.01 (2)	0.029 (9)
O(241)	0.32 (2)	0.079 (7)	0.19 (1)	0.011 (9)	-0.05 (1)	0.06 (1)
O(242)	0.25 (2)	0.069 (6)	0.18 (1)	-0.030 (7)	0.03 (1)	0.045 (8)
C(25)	0.087 (9)	0.058 (6)	0.12 (1)	0.009 (6)	0.016 (8)	0.017 (6)
C(26)	0.107 (9)	0.049 (5)	0.087 (8)	-0.007 (5)	0.026 (7)	0.002 (6)
N(26)	0.16 (1)	0.072 (6)	0.085 (8)	-0.011 (6)	0.028 (7)	0.021 (7)
O(261)	0.101 (6)	0.057 (4)	0.076 (5)	0.001 (3)	0.004 (4)	0.005 (4)
O(262)	0.52 (3)	0.114 (8)	0.089 (8)	-0.016 (6)	0.10 (1)	0.07 (1)
O(3)	0.054 (4)	0.076 (4)	0.058 (4)	-0.001 (3)	0.011 (3)	0.009 (3)
C(31)	0.050 (6)	0.058 (5)	0.065 (7)	0.000 (4)	0.013 (5)	0.009 (4)
C(32)	0.064 (7)	0.086 (7)	0.067 (7)	-0.002 (6)	0.009 (6)	0.003 (6)
N(32)	0.093 (9)	0.11 (1)	0.095 (9)	-0.010 (7)	0.005 (7)	-0.030 (8)
O(321)	0.19 (2)	0.21 (2)	0.21 (2)	-0.09 (1)	-0.08 (1)	0.01 (1)
O(322)	0.24 (2)	0.17 (2)	0.24 (2)	-0.03 (1)	-0.14 (2)	0.05 (1)
C(33)	0.10 (1)	0.085 (8)	0.080 (9)	0.013 (6)	0.027 (8)	0.012 (7)
C(34)	0.11 (1)	0.101 (9)	0.082 (9)	0.031 (7)	0.049 (9)	0.042 (8)
N(34)	0.10 (1)	0.19 (1)	0.11 (1)	0.06 (1)	0.034 (9)	0.04 (1)
O(341)	0.18 (1)	0.19 (1)	0.13 (1)	0.048 (9)	0.08 (1)	0.00 (1)
O(342)	0.16 (1)	0.37 (3)	0.10 (1)	0.09 (1)	0.016 (9)	0.04 (2)
C(35)	0.10 (1)	0.104 (9)	0.060 (7)	0.021 (6)	0.015 (7)	0.041 (8)
C(36)	0.066 (7)	0.073 (6)	0.054 (6)	0.001 (5)	0.014 (5)	0.013 (5)
N(36)	0.079 (7)	0.074 (6)	0.066 (6)	-0.011 (4)	-0.016 (6)	0.014 (5)
O(361)	0.061 (5)	0.074 (4)	0.067 (5)	-0.004 (3)	0.006 (4)	-0.003 (3)
O(362)	0.105 (8)	0.151 (8)	0.074 (6)	-0.021 (6)	-0.022 (5)	-0.018 (6)
O(4)	0.052 (4)	0.049 (3)	0.077 (4)	-0.002 (3)	0.015 (3)	0.003 (3)
F(1)	0.080 (2)	0.052 (1)	0.060 (2)	0.001 (1)	0.018 (1)	0.002 (1)
N(41)	0.098 (3)					
C(411)	0.111 (5)					
C(412)	0.170 (8)					
N(42)	0.096 (3)					
C(421)	0.175 (8)					
C(422)	0.125 (5)					
N(43)	0.092 (3)					
C(431)	0.126 (5)					
C(432)	0.127 (5)					
O(5)	0.063 (4)	0.078 (4)	0.062 (4)	-0.001 (3)	0.002 (4)	0.014 (4)
F(2)	0.080 (2)	0.087 (2)	0.072 (2)	-0.010 (2)	-0.022 (2)	0.018 (2)
N(51)	0.154 (6)					
C(511)	0.30 (2)					
C(512)	0.187 (9)					
N(52)	0.165 (6)					
C(521)	0.31 (2)					
C(522)	0.130 (6)					
N(53)	0.110 (4)					
C(531)	0.153 (7)					
C(532)	0.150 (7)					

Tabela XXIII: Distâncias e ângulos entre os átomos do composto de Y.

Y	- O(1)	2.273(8)	C(15)	- C(16)	1.37(2)	O(4)	- F(1)	1.480(8)
Y	- O(161)	2.526(8)	C(16)	- N(16)	1.45(2)	F(1)	- N(41)	1.63(1)
Y	- O(2)	2.241(8)	N(16)	- O(161)	1.24(1)	F(1)	- N(42)	1.60(1)
Y	- O(261)	2.571(9)	N(16)	- O(162)	1.23(2)	F(1)	- N(43)	1.59(1)
Y	- O(3)	2.282(7)	O(2)	- C(21)	1.26(1)	N(41)	- C(411)	1.46(2)
Y	- O(361)	2.516(9)	C(21)	- C(22)	1.39(2)	N(41)	- C(412)	1.51(2)
Y	- O(4)	2.213(7)	C(21)	- C(26)	1.44(2)	N(42)	- C(421)	1.48(2)
Y	- O(5)	2.175(7)	C(22)	- N(22)	1.47(2)	N(42)	- C(422)	1.54(2)
O(1)	- C(11)	1.25(1)	C(22)	- C(23)	1.40(2)	N(43)	- C(431)	1.45(2)
C(11)	- C(12)	1.46(2)	N(22)	- O(221)	1.21(2)	N(43)	- C(432)	1.47(2)
C(11)	- C(16)	1.45(2)	N(22)	- O(222)	1.19(2)	O(5)	- F(2)	1.479(8)
C(12)	- N(12)	1.48(2)	C(23)	- C(24)	1.35(2)	F(2)	- N(51)	1.69(2)
C(12)	- C(13)	1.34(2)	C(24)	- N(24)	1.51(2)	F(2)	- N(52)	1.63(2)
N(12)	- O(121)	1.20(2)	C(24)	- C(25)	1.40(2)	F(2)	- N(53)	1.62(1)
N(12)	- O(122)	1.20(2)	N(24)	- O(241)	1.23(3)	N(51)	- C(511)	1.40(3)
C(13)	- C(14)	1.43(2)	N(24)	- O(242)	1.24(3)	N(51)	- C(512)	1.36(3)
C(14)	- N(14)	1.45(2)	C(25)	- C(26)	1.40(2)	N(52)	- C(521)	1.75(5)
C(14)	- C(15)	1.38(2)	C(26)	- N(26)	1.41(2)	N(52)	- C(522)	1.49(3)
N(14)	- O(141)	1.20(2)	N(26)	- O(261)	1.22(2)	N(53)	- C(531)	1.50(2)
N(14)	- O(142)	1.22(2)	N(26)	- O(262)	1.21(2)	N(53)	- C(532)	1.51(3)
O(1)	- Y	- O(161)	67.2(3)	C(23)	- C(24)	- N(24)	116. (1)	
O(1)	- Y	- O(2)	85.1(3)	C(23)	- C(24)	- C(25)	128. (1)	
O(1)	- Y	- O(261)	73.6(3)	N(24)	- C(24)	- C(25)	117. (1)	
O(1)	- Y	- O(3)	145.9(3)	C(24)	- N(24)	- O(241)	119. (1)	
O(1)	- Y	- O(361)	80.3(3)	C(24)	- N(24)	- O(242)	116. (1)	
O(1)	- Y	- O(4)	92.2(3)	O(241)	- N(24)	- O(242)	125. (1)	
O(1)	- Y	- O(5)	133.1(3)	C(24)	- C(25)	- C(26)	116. (1)	
O(161)	- Y	- O(2)	132.8(3)	C(21)	- C(26)	- C(25)	122. (1)	
O(161)	- Y	- O(261)	69.5(3)	C(21)	- C(26)	- N(26)	120. (1)	
O(161)	- Y	- O(3)	144.6(3)	C(25)	- C(26)	- N(26)	118. (1)	
O(161)	- Y	- O(361)	131.5(3)	C(26)	- N(26)	- O(261)	124. (1)	
O(161)	- Y	- O(4)	72.5(3)	C(26)	- N(26)	- O(262)	118. (1)	
O(161)	- Y	- O(5)	71.0(3)	O(261)	- N(26)	- O(262)	118. (1)	
O(2)	- Y	- O(261)	66.3(3)	O(3)	- C(31)	- C(32)	121. (1)	
O(2)	- Y	- O(3)	76.0(3)	O(3)	- C(31)	- C(36)	127. (1)	
O(2)	- Y	- O(361)	75.4(3)	C(32)	- C(31)	- C(36)	112. (1)	
O(2)	- Y	- O(4)	149.1(3)	C(31)	- C(32)	- N(32)	116. (1)	
O(2)	- Y	- O(5)	109.5(3)	C(31)	- C(32)	- C(33)	127. (1)	
O(261)	- Y	- O(3)	121.6(3)	N(32)	- C(32)	- C(33)	117. (1)	
O(261)	- Y	- O(361)	134.8(3)	C(32)	- N(32)	- O(321)	116. (1)	
O(261)	- Y	- O(4)	142.0(3)	C(32)	- N(32)	- O(322)	125. (1)	
O(261)	- Y	- O(5)	72.7(3)	O(321)	- N(32)	- O(322)	119. (1)	
O(3)	- Y	- O(361)	67.7(3)	C(32)	- C(33)	- C(34)	114. (1)	
O(3)	- Y	- O(4)	89.9(3)	C(33)	- C(34)	- N(34)	113. (1)	
O(3)	- Y	- O(5)	80.5(3)	C(33)	- C(34)	- C(35)	124. (1)	
O(361)	- Y	- O(4)	73.9(3)	N(34)	- C(34)	- C(35)	122. (1)	
O(361)	- Y	- O(5)	145.8(3)	C(34)	- N(34)	- O(341)	122. (1)	
O(4)	- Y	- O(5)	94.7(3)	C(34)	- N(34)	- O(342)	117. (1)	
Y	- O(1)	- C(11)	135.0(7)	O(341)	- N(34)	- O(342)	120. (1)	
Y	- O(161)	- N(16)	137.9(7)	C(34)	- C(35)	- C(36)	118. (1)	
Y	- O(2)	- C(21)	144.6(7)	C(31)	- C(36)	- C(35)	125. (1)	
Y	- O(261)	- N(26)	137.6(9)	C(31)	- C(36)	- N(36)	119. (1)	
Y	- O(3)	- C(31)	133.8(7)	C(35)	- C(36)	- N(36)	116. (1)	
Y	- O(361)	- N(36)	137.6(7)	C(36)	- N(36)	- O(361)	121. (1)	
Y	- O(4)	- F(1)	170.2(5)	C(36)	- N(36)	- O(362)	119. (1)	
Y	- O(5)	- F(2)	177.8(5)	O(361)	- N(36)	- O(362)	120. (1)	
O(1)	- C(11)	- C(12)	123. (1)	O(4)	- F(1)	- N(41)	109.5(5)	
O(1)	- C(11)	- C(16)	127. (1)	O(4)	- F(1)	- N(42)	109.7(6)	
C(12)	- C(11)	- C(16)	109. (1)	O(4)	- F(1)	- N(43)	110.7(5)	
C(11)	- C(12)	- N(12)	116. (1)	N(41)	- F(1)	- N(42)	109.7(6)	
C(11)	- C(12)	- C(13)	128. (1)	N(41)	- F(1)	- N(43)	107.2(6)	
N(12)	- C(12)	- C(13)	116. (1)	N(42)	- F(1)	- N(43)	110.1(6)	
C(12)	- N(12)	- O(121)	120. (1)	F(1)	- N(41)	- C(411)	121. (1)	
C(12)	- N(12)	- O(122)	117. (1)	F(1)	- N(41)	- C(412)	121. (1)	
O(121)	- N(12)	- O(122)	122. (1)	C(411)	- N(41)	- C(412)	117. (1)	
C(12)	- C(13)	- C(14)	115. (1)	F(1)	- N(42)	- C(421)	122. (1)	
C(13)	- C(14)	- N(14)	118. (1)	F(1)	- N(42)	- C(422)	124. (1)	
C(13)	- C(14)	- C(15)	124. (1)	C(421)	- N(42)	- C(422)	113. (1)	
N(14)	- C(14)	- C(15)	118. (1)	F(1)	- N(43)	- C(431)	126. (1)	
C(14)	- N(14)	- O(141)	118. (1)	F(1)	- N(43)	- C(432)	117. (1)	
C(14)	- N(14)	- O(142)	118. (1)	C(431)	- N(43)	- C(432)	116. (1)	
O(141)	- N(14)	- O(142)	124. (1)	O(5)	- F(2)	- N(51)	110.9(7)	
C(14)	- C(15)	- C(16)	117. (1)	O(5)	- F(2)	- N(52)	109.9(8)	
C(11)	- C(16)	- C(15)	127. (1)	O(5)	- F(2)	- N(53)	109.9(6)	
C(11)	- C(16)	- N(16)	118. (1)	N(51)	- F(2)	- N(52)	112.0(9)	
C(15)	- C(16)	- N(16)	116. (1)	N(51)	- F(2)	- N(53)	103.8(7)	
C(16)	- N(16)	- O(161)	121. (1)	N(52)	- F(2)	- N(53)	110.2(9)	
C(16)	- N(16)	- O(162)	117. (1)	F(2)	- N(51)	- C(511)	118. (1)	
O(161)	- N(16)	- O(162)	122. (1)	F(2)	- N(51)	- C(512)	133. (1)	
O(2)	- C(21)	- C(22)	123. (1)	C(511)	- N(51)	- C(512)	97. (1)	
O(2)	- C(21)	- C(26)	124. (1)	F(2)	- N(52)	- C(521)	92. (1)	
C(22)	- C(21)	- C(26)	113. (1)	F(2)	- N(52)	- C(522)	124. (1)	
C(21)	- C(22)	- N(22)	117. (1)	C(521)	- N(52)	- C(522)	115. (1)	
C(21)	- C(22)	- C(23)	128. (1)	F(2)	- N(53)	- C(531)	122. (1)	
N(22)	- C(22)	- C(23)	114. (1)	F(2)	- N(53)	- C(532)	123. (1)	
C(22)	- N(22)	- O(221)	118. (1)	C(531)	- N(53)	- C(532)	114. (1)	
C(22)	- N(22)	- O(222)	120. (1)					
O(221)	- N(22)	- O(222)	122. (1)					
C(22)	- C(23)	- C(24)	112. (1)					

Tabela XXIV: Distâncias e ângulos entre os átomos do composto de Ho.

Ho	- O(1)	2.269(7)	C(15)	- C(16)	1.37(1)	O(4)	- P(1)	1.503(7)
Ho	- O(161)	2.542(8)	C(16)	- N(16)	1.44(1)	P(1)	- N(41)	1.62(1)
Ho	- O(2)	2.250(6)	N(16)	- O(161)	1.24(1)	P(1)	- N(42)	1.59(1)
Ho	- O(261)	2.573(7)	N(16)	- O(162)	1.21(1)	P(1)	- N(43)	1.61(1)
Ho	- O(3)	2.27(1)	O(2)	- C(21)	1.26(1)	N(41)	- C(411)	1.44(2)
Ho	- O(361)	2.511(7)	C(21)	- C(22)	1.45(1)	N(41)	- C(412)	1.56(2)
Ho	- O(4)	2.189(6)	C(21)	- C(26)	1.41(1)	N(42)	- C(421)	1.45(2)
Ho	- O(5)	2.187(7)	C(22)	- N(22)	1.46(2)	N(42)	- C(422)	1.53(2)
O(1)	- C(11)	1.27(1)	C(22)	- C(23)	1.33(1)	N(43)	- C(431)	1.48(2)
C(11)	- C(12)	1.48(1)	N(22)	- O(221)	1.20(1)	N(43)	- C(432)	1.50(2)
C(11)	- C(16)	1.44(1)	N(22)	- O(222)	1.16(2)	O(5)	- P(2)	1.48(2)
C(12)	- N(12)	1.52(1)	C(23)	- C(24)	1.31(2)	P(2)	- N(51)	1.61(2)
C(12)	- C(13)	1.36(2)	C(24)	- N(24)	1.47(2)	P(2)	- N(52)	1.59(2)
N(12)	- O(121)	1.16(1)	C(24)	- C(25)	1.44(2)	P(2)	- N(53)	1.60(2)
N(12)	- O(122)	1.17(2)	N(24)	- O(241)	1.30(3)	N(51)	- C(511)	1.24(3)
C(13)	- C(14)	1.39(2)	N(24)	- O(242)	1.15(3)	N(51)	- C(512)	1.39(4)
C(14)	- N(14)	1.47(1)	C(25)	- C(26)	1.39(1)	N(52)	- C(521)	1.39(4)
C(14)	- C(15)	1.34(1)	C(26)	- N(26)	1.44(2)	N(52)	- C(522)	1.45(6)
N(14)	- O(141)	1.24(1)	N(26)	- O(261)	1.23(1)	N(53)	- C(531)	1.39(3)
N(14)	- O(142)	1.23(1)	N(26)	- O(262)	1.21(2)	N(53)	- C(532)	1.49(3)
O(1)	- Ho	- O(161)	67.3(2)	C(23)	- C(24)	- N(24)	127. (1)	
O(1)	- Ho	- O(2)	85.0(2)	C(23)	- C(24)	- C(25)	122. (1)	
O(1)	- Ho	- O(261)	74.2(2)	N(24)	- C(24)	- C(25)	111. (1)	
O(1)	- Ho	- O(3)	146.1(3)	C(24)	- N(24)	- O(241)	110. (1)	
O(1)	- Ho	- O(361)	80.6(2)	C(24)	- N(24)	- O(242)	127. (1)	
O(1)	- Ho	- O(4)	93.3(2)	O(241)	- N(24)	- O(242)	123. (1)	
O(1)	- Ho	- O(5)	133.3(3)	C(24)	- C(25)	- C(26)	114. (1)	
O(161)	- Ho	- O(2)	133.3(2)	C(21)	- C(26)	- C(25)	126. (1)	
O(161)	- Ho	- O(261)	70.1(2)	C(21)	- C(26)	- N(26)	120. (1)	
O(161)	- Ho	- O(3)	144.5(3)	C(25)	- C(26)	- N(26)	114. (1)	
O(161)	- Ho	- O(361)	131.6(2)	C(26)	- N(26)	- O(261)	122. (1)	
O(161)	- Ho	- O(4)	73.3(2)	C(26)	- N(26)	- O(262)	119. (1)	
O(161)	- Ho	- O(5)	71.0(2)	O(261)	- N(26)	- O(262)	119. (1)	
O(2)	- Ho	- O(261)	66.3(2)	O(3)	- C(31)	- C(32)	120.9(9)	
O(2)	- Ho	- O(3)	75.7(3)	O(3)	- C(31)	- C(36)	125.7(9)	
O(2)	- Ho	- O(361)	74.9(2)	C(32)	- C(31)	- C(36)	113.4(9)	
O(2)	- Ho	- O(4)	148.3(2)	C(31)	- C(32)	- N(32)	119. (1)	
O(2)	- Ho	- O(5)	110.0(2)	C(31)	- C(32)	- C(33)	128. (1)	
O(261)	- Ho	- O(3)	120.6(3)	N(32)	- C(32)	- C(33)	113. (1)	
O(261)	- Ho	- O(361)	134.9(2)	C(32)	- N(32)	- O(321)	116. (1)	
O(261)	- Ho	- O(4)	143.4(2)	C(32)	- N(32)	- O(322)	122. (1)	
O(261)	- Ho	- O(5)	72.7(2)	O(321)	- N(32)	- O(322)	122. (1)	
O(3)	- Ho	- O(361)	67.7(3)	C(32)	- C(33)	- C(34)	113. (1)	
O(3)	- Ho	- O(4)	89.1(3)	C(33)	- C(34)	- N(34)	114. (1)	
O(3)	- Ho	- O(5)	80.1(3)	C(33)	- C(34)	- C(35)	124. (1)	
O(361)	- Ho	- O(4)	73.6(2)	N(34)	- C(34)	- C(35)	122. (1)	
O(361)	- Ho	- O(5)	145.4(2)	C(34)	- N(34)	- O(341)	123. (1)	
O(4)	- Ho	- O(5)	94.2(2)	C(34)	- N(34)	- O(342)	116. (1)	
Ho	- O(1)	- C(11)	136.0(6)	O(341)	- N(34)	- O(342)	121. (1)	
Ho	- O(161)	- N(16)	136.6(6)	C(34)	- C(35)	- C(36)	119. (1)	
Ho	- O(2)	- C(21)	144.3(6)	C(31)	- C(36)	- C(35)	123. (1)	
Ho	- O(261)	- N(26)	138.4(5)	C(31)	- C(36)	- N(36)	121.2(9)	
Ho	- O(3)	- C(31)	134.6(8)	C(35)	- C(36)	- N(36)	116. (1)	
Ho	- O(361)	- N(36)	138.4(6)	C(36)	- N(36)	- O(361)	119.3(9)	
Ho	- O(4)	- P(1)	167.8(4)	C(36)	- N(36)	- O(362)	120. (1)	
Ho	- O(5)	- P(2)	178.2(5)	O(361)	- N(36)	- O(362)	121. (1)	
O(1)	- C(11)	- C(12)	123.7(9)	O(4)	- P(1)	- N(41)	112.0(5)	
O(1)	- C(11)	- C(16)	126.5(9)	O(4)	- P(1)	- N(42)	110.1(5)	
C(12)	- C(11)	- C(16)	109.7(8)	O(4)	- P(1)	- N(43)	109.7(5)	
C(11)	- C(12)	- N(12)	115.9(9)	N(41)	- P(1)	- N(42)	109.1(6)	
C(11)	- C(12)	- C(13)	127. (1)	N(41)	- P(1)	- N(43)	106.8(6)	
N(12)	- C(12)	- C(13)	117.2(9)	N(42)	- P(1)	- N(43)	109.0(6)	
C(12)	- N(12)	- O(121)	120. (1)	P(1)	- N(41)	- C(411)	121. (1)	
C(12)	- N(12)	- O(122)	116. (1)	P(1)	- N(41)	- C(412)	122. (1)	
O(121)	- N(12)	- O(122)	123. (1)	C(411)	- N(41)	- C(412)	115. (1)	
C(12)	- C(13)	- C(14)	115. (1)	P(1)	- N(42)	- C(421)	120. (1)	
C(13)	- C(14)	- N(14)	115.8(9)	P(1)	- N(42)	- C(422)	129. (1)	
C(13)	- C(14)	- C(15)	125. (1)	C(421)	- N(42)	- C(422)	111. (1)	
N(14)	- C(14)	- C(15)	119.2(9)	P(1)	- N(43)	- C(431)	124. (1)	
C(14)	- N(14)	- O(141)	118. (1)	P(1)	- N(43)	- C(432)	116.5(9)	
C(14)	- N(14)	- O(142)	116. (1)	C(431)	- N(43)	- C(432)	118. (1)	
O(141)	- N(14)	- O(142)	126. (1)	O(5)	- P(2)	- N(51)	109.7(7)	
C(14)	- C(15)	- C(16)	118.6(9)	O(5)	- P(2)	- N(52)	110.1(7)	
C(11)	- C(16)	- C(15)	124.8(9)	O(5)	- P(2)	- N(53)	109.8(6)	
C(11)	- C(16)	- N(16)	118.8(8)	N(51)	- P(2)	- N(52)	109.4(9)	
C(15)	- C(16)	- N(16)	116.4(9)	N(51)	- P(2)	- N(53)	103.3(8)	
C(16)	- N(16)	- O(161)	122.1(8)	N(52)	- P(2)	- N(53)	114.3(8)	
C(16)	- N(16)	- O(162)	118.0(9)	P(2)	- N(51)	- C(511)	122. (1)	
O(161)	- N(16)	- O(162)	119.8(9)	P(2)	- N(51)	- C(512)	123. (1)	
O(2)	- C(21)	- C(22)	121.2(9)	C(511)	- N(51)	- C(512)	105. (1)	
O(2)	- C(21)	- C(26)	126.5(9)	P(2)	- N(52)	- C(521)	102. (1)	
C(22)	- C(21)	- C(26)	112.2(9)	P(2)	- N(52)	- C(522)	126. (1)	
C(21)	- C(22)	- N(22)	117.0(9)	C(521)	- N(52)	- C(522)	123. (1)	
C(21)	- C(22)	- C(23)	122. (1)	P(2)	- N(53)	- C(531)	123. (1)	
N(22)	- C(22)	- C(23)	121. (1)	P(2)	- N(53)	- C(532)	120. (1)	
C(22)	- N(22)	- O(221)	118. (1)					
C(22)	- N(22)	- O(222)	117. (1)					
O(221)	- N(22)	- O(222)	125. (1)					
C(22)	- C(23)	- C(24)	123. (1)

Figura 66: Poliedro considerado para o cálculo dos valores característicos.

CAPÍTULO 5

ESTUDOS ESTRUTURAIS DO COMPOSTO DE FÓRMULA GERAL $\text{Ln}(\text{pic})_3(\text{TMU})_3$

5.1 - PARTE EXPERIMENTAL

Os cristais dos compostos de fórmula $\text{Ce}(\text{pic})_3(\text{TMU})_3$ foram preparados pelo Prof. G. Vicentini no Instituto de Química de São Paulo, onde $\text{Ln} = \text{Ce}$ ou Nd ; $\text{pic} = \text{Picrato} = (\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_3\text{O})$ e $\text{TMU} = \text{Tetrametiluréia} = (\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})$. Dois pequenos cristais foram separados e previamente analisados em microscópicos, para testes de polarização e homogeneidade, antes de suas montagens no difratômetro. As intensidades obtidas na difração foram posteriormente corrigidos por Lorentz e polarização.

5.1.2 - COMPOSTO DE Ce

A orientação e os parâmetros de rede foram determinados pelo método de mínimos quadrados com 25 reflexões coletadas por varredura automática no intervalo de $19-45^\circ$. A radiação utilizada foi $\text{CuK}\alpha$ ($1.54056 \text{ \AA}$). O sistema cristalino obtido é o triclinico. O método de coleta foi do tipo $\omega/2\theta$. A coleta foi feita com um ângulo θ_{max} de 60° . Foram medidas 7046 reflexões das quais 6795 eram independentes e 6329 com $I > 3\sigma(I)$. O fator de concordância interna para todas as reflexões equivalentes medidas foi de 0.058. Usando a fórmula provável do composto, o volume da cela unitária, e

supondo-se duas moléculas por cela unitária obteve-se uma densidade de aproximadamente 1.6 gcm^{-3} , que sugere o grupo espacial como $P\bar{1}$.

5.1.2 - COMPOSTO DE Nd

A orientação e os parâmetros de rede foram determinados pelas técnicas já mencionadas usando 25 reflexões coletadas por varredura automática no intervalo de $15-50^\circ$. A radiação utilizada foi $\text{CuK}\alpha$ ($1.54056 \text{ \AA}$). O método de coleta foi do tipo $\omega/2\theta$. A coleta foi feita com um ângulo θ_{max} de 60° . 9824 reflexões foram medidas sendo 8270 independentes e 6052 com $I > 3\sigma(I)$. O fator de concordância interna para todas as reflexões equivalentes medidas foi de 0.032. Foram obtidas extinções sistemáticas para o seguinte par de índices: $h0l$, $h = 2n+1$; $0k0$, $k = 2n+1$; que caracterizam o grupo espacial $P2_1/c$.

5.2.1 - DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DO COMPOSTO DE Ce

O íon de Ce^{3+} foi localizado utilizando o método de Patterson, sendo que os picos mais intensos do mapa correspondente são mostrados na tabela XXVI. Abaixo temos as operações de simetria que caracterizam o grupo espacial $P\bar{1}$:

- 1) x, y, z
- 2) $-x, -y, -z$

A localização das coordenadas do átomo pesado neste grupo

é extremamente trivial, pois só existem dois deles na cela unitária, resultando em apenas um vetor interatômico $\vec{u}$ referente a estes. Este vetor é obtido da subtração das equações 1) e 2) resultando:

$$2x = x_{Patt} \quad ; \quad 2y = y_{Patt} \quad ; \quad 2z = z_{Patt} \quad (5.1)$$

A substituição do pico 2 da tabela XXVI na equação 5.1 leva a obtenção das coordenadas do íon Ce^{3+} :

$$2x = 0.3980 \Rightarrow x = 0.1990 \quad ; \quad 2y = 0.4022 \Rightarrow y = 0.2011$$

$$2z = 0.4568 \Rightarrow z = 0.2284$$

Determinada a posição do íon, utilizou-se as técnicas de Fourier para a determinação das posições de todos os outros átomos, com exceção dos átomos de Hidrogênio. O fator de espalhamento atômico para o Ce^{3+} foi tomado da International Tables. Todos os átomos encontrados foram refinados utilizando o método de mínimos quadrados e fatores de temperatura isotrópicos. Quando o índice de discordância R alcançou um mínimo foi feita a correção por absorção, tendo como coeficientes de correção $T_{min} = 0.70$ e $T_{max} = 1.76$. Feita a correção foi continuado o refinamento das posições atômicas com os fatores de vibração térmica anisotrópicos para todos os átomos, resultando num R final igual a 0.074. As tabelas XXVII e XXVIII resumem os dados cristalográficos desta estrutura.

Tabela XXV: Detalhes experimentais do composto de Ce.

DETALHES EXPERIMENTAIS	
Composto (1)	
DADOS CRISTALINOS	
Fórmula química $C_{33} Ce H_{42} N_{15} O_{24}$	Sistema cristalino triclínico
M_r 1172,91	Grupo Espacial P-1
a (Å) 11.495 (5)	α (°) 83.09 (5)
b (Å) 11.815 (5)	β (°) 76.79 (5)
c (Å) 18.40 (1)	γ (°) 77.00 (3)
Z 2	D_m (Mg m ⁻³) não medida
V (Å ³) 2364 (2)	D_x (Mg m ⁻³) 1.65
Coeficiente de Absorção (mm ⁻¹) 80.71	Temperatura (K) 291
Tamanho do cristal (mm) 0.32 x 0.24 x 0.10	
Dados da coleta	
Tipo de Difrat. Enraf Nonius CAD4	
h_{min} -13	h_{max} 13
k_{min} -14	k_{max} 14
l_{min} 0	l_{max} 22

Tabela XXVI:Detalhes experimentais do composto de Ce.

DETALHES EXPERIMENTAIS (continuação)	
REFINAMENTO	
R 0.0703	No. de parâmetros refinados 658
wR 0.0745	No. de reflexões usadas no refinamento 6329
S 1.77	Esquema de Pesos $w=[\sigma^2(F_o +0.0033 F_o)^2]^{-1}$
$(\Delta/\sigma)_{\max}$ 0.002	$(\Delta\rho)_{\min}$ (e Å ⁻³) -2.78
Fonte dos fat. de espalhamento atôm. Aqueles incluídos no SHEL76	$(\Delta\rho)_{\max}$ (e Å ⁻³) 1.70

Tabela XXVII: Picos do mapa de Patterson para a estrutura cristalina do composto de Ce.

Nº do Pico	altura	X/a	Y/b	Z/c
1	999	0.0000	0.0000	0.0000
2	382	0.3980	0.4022	0.4568
3	90	0.2961	0.0484	0.9038
4	76	0.0312	0.0353	0.1201
5	75	0.3343	0.3454	0.8473

5.2.2 - DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DO COMPOSTO DE Nd

O íon de Nd^{3+} foi localizado utilizando o método de Patterson, sendo que os picos mais intensos do mapa correspondente são mostrados na tabela XXVI. Abaixo temos as operações de simetria que caracterizam o grupo espacial $P2_{1/a}$:

- 1) x, y, z
- 2) $-x, -y, -z$
- 3) $-x, y+0.5, -z+0.5$
- 4) $x, y+0.5, z+0.5$

A localização das coordenadas do átomo pesado neste grupo se faz da mesma maneira que mostrado no capítulo 4. Usando o vetor obtido da subtração entre as operações 4) e 1) (linha de Harker) temos:

$$x_{\text{Patt}} = 0.0 \quad ; \quad -2y + 0.5 = y_{\text{Patt}} \quad ; \quad z_{\text{Patt}} = 0.5 \quad (5.2)$$

onde x_{Patt} , y_{Patt} e z_{Patt} referem-se às coordenadas de um pico no mapa de Patterson. Usando o vetor diferença entre as operações 4) e 2) (Plano de Harker):

$$2x = x_{\text{Patt}} \quad ; \quad y_{\text{Patt}} = 0.5 \quad ; \quad 2z+0.5 = z_{\text{Patt}} \quad (5.3)$$

As substituições dos picos de números 2 e 3 da tabela XXX nas equações 5.2 e 5.3 resultam na obtenção das coordenadas do íon Nd^{3+} :

$$-2y + 0.5 = 0.1920 \quad \Rightarrow \quad y = 0.1540$$

e

$$2x = 0.4462 \Rightarrow x = 0.2231 \quad ; \quad 2z + 0.5 = 0.0234 \Rightarrow z = -0.2383$$

A adição de 1 à coordenada z , determina uma origem onde as coordenadas do íon serão todas positivas. O procedimento utilizado para a determinação dessa estrutura foi o mesmo utilizado para o composto de Ce, e portanto serão omitidos os detalhes. Os coeficientes obtidos da correção por absorção foram: $T_{\min} = 0.78$ e $T_{\max} = 1.41$. O índice de discordância (R) final foi igual a 0.060. As tabelas XXVII e XXVIII resumem os dados cristalográficos desta estrutura.

Tabela XXVIII:Detalhes experimentais do composto de Nd.

DETALHES EXPERIMENTAIS	
Composto (2)	
DADOS CRISTALINOS	
Fórmula química C ₃₃ H ₄₂ N ₁₅ Nd O ₂₄	Sistema cristalino monoclínico
M _r 1172,91	Grupo Espacial P2₁/c
a (Å) 18.913(5)	α (°)
b (Å) 12.386(5)	β (°) 120.20(5)
c (Å) 22.134(5)	γ (°)
Z 4	D _m (Mg m ⁻³) não medida
V (Å ³) 4800(2)	D _x (Mg m ⁻³) 1.628
Coeficiente de Absorção (mm ⁻¹) 93.68	Temperatura (K) 291
Tamanho do cristal (mm) 0.30 x 0.20 x 0.10	
Dados da coleta	
Tipo de Difrat. Enraf Nonius CAD4	
h _{min} -23	h _{max} 19
k _{min} 0	k _{max} 26
l _{min} 0	l _{max} 15

Tabela XXIX:Detalhes experimentais do composto de Nd.

DETALHES EXPERIMENTAIS (continuação)	
REFINAMENTO	
R 0.060	No. de parâmetros refinados 658
wR 0.0745	No. de reflexões usadas no refinamento 6052
S 1.44	Esquema de Pesos $w=[\sigma^2(F_o +0.0017 F_o)^2]^{-1}$
$(\Delta/\sigma)_{\max}$ 0.002	$(\Delta\rho)_{\min}$ (e Å ⁻³) -1.48
Fonte dos fat. de espalhamento atôm. Aqueles incluídos no SHEL76	$(\Delta\rho)_{\max}$ (e Å ⁻³) 1.07

Tabela XXX: Picos do mapa de Patterson para a estrutura cristalina do composto de Nd.

Nº do Pico	altura	X/a	Y/b	Z/c
1	999	0.0000	0.0000	0.0000
2	409	0.0000	0.1924	0.5000
3	351	0.4460	0.5000	0.0230
4	163	0.4473	0.3065	0.5223
5	77	0.0000	0.4123	0.5000

5.3.1 - DISCUSSÃO DA ESTRUTURA DO COMPOSTO DE Ce

A estrutura obtida revelou a presença de um íon por unidade assimétrica coordenado por três picratos e três TMU's (figura 68). As coordenadas e fatores de vibração térmica equivalentes são mostrados na tabela XXXIV, os fatores de temperatura anisotrópicos na tabela XXXV e as distâncias e ângulos entre o átomos pesado e seus coordenantes nas tabelas XXXVI e XXXVII. Como na estrutura de Y/Ho, foram encontrados três grupos de distâncias entre o íon central e seus coordenantes (tabela XXXI):

Tabela XXXI: Distâncias médias entre o íon central e seus coordenantes.

GRUPO	Dist. méd. (Ce) (Å)
O _{pic} (ligado ao C)	2.439 (6)
O _{pic} (ligado ao N)	2.67 (3)
O _{TMU}	2.40 (3)

O número de coordenação para o íon Ce³⁺ é igual a 8, tendo dois coordenantes bidentados (2 picratos) e quatro monodentados (1 picrato coordenado apenas pelo seu íon O¹⁻ e 3 TMU). A determinação da simetria de coordenação deste íon foi feita com a utilização do programa COORD, revelando dois poliedros como os mais próximos para os valores obtidos experimentalmente, sendo estes o Dodecaedro, segundo o modelo PMF, e o Prisma Trigonal Biencauzado (tabela XXXII). Os altos valores dos desvios associados aos valores característicos (tabela XXXIII) indicam uma grande distorção do poliedro não permitindo uma escolha entre os poliedros em questão. Os possíveis motivos dessa distorção já foram discutidos no

capítulo anterior. Porém, baseado na simetria da distribuição dos coordenantes, pode-se argumentar que o PTB é o poliedro mais indicado para descrever essa coordenação. Supondo este poliedro, os íons O^{1-} dos três grupos picratos e os O's dos grupos TMU formariam o prisma trigonal, enquanto os coordenantes O(161) e O(261) formariam os dois capuzes (figura 70).

Os ângulos formados entre o dipolo resultante da ligação $O=C$ no grupo TMU (figura 67) e o íon central, apresentam os seguintes ângulos: $Ce-O(4)-C(41) = 158.4(7)^\circ$; $Ce-O(5)-C(51) = 143.3(5)^\circ$; $Ce-O(6)-C(61) = 172.2(6)^\circ$. Os dois ângulos formados pelos átomos $Ce-O(4)-$

Figura: Dipolo elétrico no ligante TMU.

$C(41)$ e $Ce-O(5)-C(51)$ estão muito distantes do valor esperado de 180° , indicando que agem sobre eles fortes impedimentos estéricos.

Figura 68: Composto de Ce evidenciando o poliedro de coordenação (PTB/Dod) .

Tabela XXXII: A RQDM para os poliedros considerados.

% DO RAIO MÉDIO	DODECAEDRO		APQ		BTCP
	(MER)	(PMF)	(MER)	(PMF)	(MER)
0.95	0.143	0.128	0.176	0.180	0.131
0.96	0.139	0.127	0.173	0.177	0.128
0.97	0.137	0.126	0.170	0.174	0.127
0.98	0.135	0.126	0.168	0.172	0.126
0.99	0.133	0.127	0.167	0.171	0.126
1.00	0.133	0.128	0.166	0.170	0.126
1.01	0.133	0.131	0.166	0.170	0.128
1.02	0.133	0.133	0.166	0.170	0.129
1.03	0.135	0.137	0.167	0.171	0.132
1.04	0.137	0.140	0.168	0.172	0.135
1.05	0.139	0.144	0.169	0.173	0.138

Tabela XXXIII: Valores característicos do poliedro de coordenação para o íon Nd^{3+} .

COMPOSTO	VALORES CARACTERÍSTICOS	VALORES CARACTERÍSTICOS
	(Dod) (PMF)	(PTB) (MER)
Ce	$b_m = 1.4(3)$	$v_m = 1.3(1)$
	$a_m = m_m = 1.2(2)$	$c_m = h_m = 1.2(1)$
	$g_m = 1.2(2)$	$1(57)3 = 30.8(2)^\circ$
	$\theta' = 33(3)^\circ$	$2(68)4 = 15.6(3)^\circ$
	$\theta'' = 69.8(3)^\circ$	$1(67)4 = 42(7)^\circ$

Figura 69: Vista estereoscópica da cela unitária da estrutura do composto de Ce.

Figura 70: Poliedro considerado para cálculo dos valores característicos.

Tabela XXXIV: Coordenadas fracionárias e fator de vibração térmica equivalente para o composto de Ce. (Å⁻²).

$$B_{eq} = (4/3) \sum_i \sum_j S_{ij} a_i a_j$$

Atom	X/A	Y/B	Z/C	B _{eq}
Ce	0.1998 (0)	0.2020 (0)	0.2281 (0)	2.24 (2)
O (1)	0.1032 (5)	0.3438 (5)	0.3213 (3)	3.4 (2)
C (11)	0.0413 (6)	0.4453 (6)	0.3267 (4)	3.0 (3)
C (12)	0.0506 (6)	0.5197 (6)	0.3806 (4)	3.2 (3)
N (12)	0.1288 (6)	0.4737 (6)	0.4334 (3)	3.6 (3)
O (121)	0.1378 (6)	0.3726 (5)	0.4567 (3)	4.4 (3)
O (122)	0.1769 (7)	0.5406 (6)	0.4543 (4)	6.0 (4)
C (13)	-0.0090 (7)	0.6323 (7)	0.3841 (4)	3.9 (4)
C (14)	-0.0858 (7)	0.6800 (7)	0.3354 (5)	4.2 (4)
N (14)	-0.1408 (8)	0.8025 (7)	0.3361 (6)	5.6 (5)
O (141)	-0.1356 (8)	0.8554 (7)	0.3852 (6)	7.4 (5)
O (142)	-0.1903 (7)	0.8446 (7)	0.2812 (6)	7.8 (5)
C (15)	-0.1070 (7)	0.6143 (7)	0.2849 (5)	4.0 (4)
C (16)	-0.0443 (7)	0.4990 (7)	0.2817 (4)	3.3 (3)
N (16)	-0.0714 (6)	0.4365 (7)	0.2281 (4)	4.3 (4)
O (161)	-0.0072 (5)	0.3422 (5)	0.2105 (3)	4.2 (3)
O (162)	-0.1606 (7)	0.4791 (8)	0.2005 (5)	8.0 (5)
O (2)	0.2464 (4)	0.3814 (4)	0.1582 (3)	3.0 (2)
C (21)	0.3331 (7)	0.4310 (6)	0.1315 (3)	2.7 (3)
C (22)	0.3204 (7)	0.5522 (7)	0.1101 (4)	3.4 (3)
N (22)	0.1989 (8)	0.6225 (6)	0.1139 (5)	4.9 (4)
O (221)	0.1854 (8)	0.7109 (7)	0.0753 (6)	9.0 (5)
O (222)	0.1142 (7)	0.5916 (8)	0.1521 (7)	13.9 (7)
C (23)	0.4109 (7)	0.6103 (6)	0.0849 (4)	3.2 (4)
C (24)	0.5295 (8)	0.5487 (7)	0.0781 (4)	3.7 (4)
N (24)	0.6312 (8)	0.6089 (8)	0.0492 (4)	4.7 (4)
O (241)	0.7355 (7)	0.5500 (7)	0.0399 (4)	6.6 (4)
O (242)	0.6040 (7)	0.7153 (6)	0.0369 (4)	6.0 (4)
C (25)	0.5561 (7)	0.4304 (7)	0.0935 (4)	3.4 (4)
C (26)	0.4590 (6)	0.3732 (6)	0.1173 (4)	2.6 (3)
N (26)	0.4948 (6)	0.2469 (6)	0.1265 (3)	3.7 (3)
O (261)	0.4188 (5)	0.1879 (4)	0.1326 (3)	3.4 (2)
O (262)	0.6008 (6)	0.2024 (6)	0.1242 (6)	7.7 (4)
O (3)	0.3635 (4)	0.2263 (4)	0.2846 (3)	3.1 (2)
C (31)	0.3750 (7)	0.2417 (7)	0.3496 (4)	3.2 (3)
C (32)	0.3559 (7)	0.1629 (7)	0.4145 (4)	3.3 (3)
N (32)	0.3059 (7)	0.0619 (7)	0.4085 (4)	4.9 (4)
O (321)	0.2485 (6)	0.0617 (6)	0.3616 (4)	5.3 (4)
O (322)	0.3286 (9)	-0.0239 (7)	0.4538 (5)	8.3 (6)
C (33)	0.3817 (7)	0.1760 (8)	0.4812 (4)	4.0 (4)
C (34)	0.4243 (7)	0.2715 (8)	0.4884 (4)	3.9 (4)
N (34)	0.4444 (9)	0.292 (1)	0.5608 (4)	6.5 (5)
O (341)	0.414 (1)	0.223 (1)	0.6126 (4)	10.2 (7)
O (342)	0.491 (1)	0.3708 (8)	0.5648 (4)	8.6 (6)
C (35)	0.4456 (7)	0.3532 (7)	0.4294 (4)	3.6 (4)
C (36)	0.4194 (6)	0.3374 (5)	0.3636 (3)	2.3 (3)
N (36)	0.4401 (7)	0.4271 (6)	0.3011 (4)	4.1 (4)
O (361)	0.3551 (7)	0.4757 (6)	0.2772 (4)	5.9 (4)
O (362)	0.5430 (9)	0.4402 (8)	0.2797 (5)	8.4 (6)
O (4)	0.2991 (5)	0.0041 (4)	0.2179 (3)	3.4 (2)
C (41)	0.3408 (7)	-0.0996 (6)	0.2387 (4)	3.1 (3)
N (41)	0.2622 (7)	-0.1735 (7)	0.2619 (5)	5.2 (4)
C (411)	0.1401 (9)	-0.140 (1)	0.2451 (8)	7.1 (7)
C (412)	0.272 (1)	-0.2511 (9)	0.3314 (7)	7.1 (7)
N (42)	0.4583 (6)	-0.1399 (5)	0.2359 (3)	3.3 (3)
C (421)	0.5187 (9)	-0.2619 (8)	0.2278 (5)	4.5 (4)
C (422)	0.5363 (8)	-0.0550 (9)	0.2228 (6)	5.4 (5)
O (5)	0.0241 (4)	0.1227 (4)	0.2923 (3)	3.2 (2)
C (51)	-0.0839 (7)	0.1494 (7)	0.3209 (5)	3.5 (4)
N (52)	-0.1209 (6)	0.1875 (7)	0.3905 (4)	4.6 (4)
C (521)	-0.033 (1)	0.153 (1)	0.4399 (5)	6.4 (6)
C (522)	-0.223 (1)	0.283 (1)	0.4107 (8)	7.2 (7)
N (51)	-0.1706 (6)	0.1431 (7)	0.2837 (4)	4.4 (4)
C (511)	-0.135 (1)	0.122 (1)	0.2044 (6)	5.9 (6)
C (512)	-0.2919 (8)	0.124 (1)	0.3198 (8)	6.5 (6)
O (6)	0.1661 (4)	0.1669 (5)	0.1089 (3)	3.3 (2)
C (61)	0.1622 (6)	0.1530 (7)	0.0439 (4)	3.0 (3)
N (61)	0.0992 (6)	0.2308 (6)	0.0030 (3)	3.7 (3)
C (611)	0.0152 (8)	0.3317 (8)	0.0380 (5)	4.7 (4)
C (612)	0.134 (1)	0.244 (1)	-0.0813 (4)	5.8 (5)
N (62)	0.2268 (6)	0.0527 (6)	0.0116 (4)	4.1 (3)
C (621)	0.178 (1)	-0.009 (1)	-0.0342 (6)	6.5 (6)
C (622)	0.3282 (9)	-0.0168 (8)	0.0426 (6)	5.0 (5)

Tabela XXXV: Distâncias e ângulos (Å, °) entre o íon Ce³⁺ e seus coordenantes.

Ce	-	O (1)	2.442 (5)
Ce	-	O (2)	2.444 (7)
Ce	-	O (3)	2.432 (8)
Ce	-	O (4)	2.369 (7)
Ce	-	O (5)	2.418 (6)
Ce	-	O (6)	2.411 (7)
Ce	-	O (161)	2.638 (9)
Ce	-	O (261)	2.704 (9)

O (1)	-	Ce	-	O (2)	79.0 (2)
O (1)	-	Ce	-	O (3)	74.8 (2)
O (1)	-	Ce	-	O (4)	141.3 (2)
O (1)	-	Ce	-	O (5)	79.0 (2)
O (1)	-	Ce	-	O (6)	135.4 (2)
O (1)	-	Ce	-	O (161)	62.5 (2)
O (1)	-	Ce	-	O (261)	127.9 (2)
O (2)	-	Ce	-	O (3)	80.2 (2)
O (2)	-	Ce	-	O (4)	132.1 (2)
O (2)	-	Ce	-	O (5)	139.3 (2)
O (2)	-	Ce	-	O (6)	81.7 (2)
O (2)	-	Ce	-	O (161)	71.6 (2)
O (2)	-	Ce	-	O (261)	62.4 (2)
O (3)	-	Ce	-	O (4)	87.4 (2)
O (3)	-	Ce	-	O (5)	125.5 (2)
O (3)	-	Ce	-	O (6)	140.0 (3)
O (3)	-	Ce	-	O (161)	132.1 (3)
O (3)	-	Ce	-	O (261)	65.6 (3)
O (4)	-	Ce	-	O (5)	84.3 (2)
O (4)	-	Ce	-	O (6)	78.8 (2)
O (4)	-	Ce	-	O (161)	139.9 (2)
O (4)	-	Ce	-	O (261)	70.3 (2)
O (5)	-	Ce	-	O (6)	90.5 (2)
O (5)	-	Ce	-	O (161)	67.9 (2)
O (5)	-	Ce	-	O (261)	152.4 (2)
O (6)	-	Ce	-	O (161)	73.3 (3)
O (6)	-	Ce	-	O (261)	74.4 (3)
O (161)	-	Ce	-	O (261)	126.5 (3)

Tabela XXXVI: Parâmetros geométricos (Å, °) dos ligantes do composto de Ce.

Ce	- O(1)	2.442(5)	O(6)	- C(61)	1.24(1)	N(14)	- O(142)	1.27(1)
Ce	- O(2)	2.444(7)	O(161)	- N(16)	1.22(1)	C(15)	- C(16)	1.39(1)
Ce	- O(3)	2.432(8)	O(261)	- N(26)	1.21(1)	C(16)	- N(16)	1.43(1)
Ce	- O(4)	2.369(7)	C(11)	- C(12)	1.44(1)	N(16)	- O(162)	1.23(1)
Ce	- O(5)	2.418(6)	C(11)	- C(16)	1.42(1)	C(21)	- C(22)	1.42(1)
Ce	- O(6)	2.411(7)	C(12)	- N(12)	1.45(1)	C(21)	- C(26)	1.43(1)
Ce	- O(161)	2.638(9)	C(12)	- C(13)	1.35(1)	C(22)	- N(22)	1.45(1)
Ce	- O(261)	2.704(9)	N(12)	- O(121)	1.21(1)	C(22)	- C(23)	1.34(1)
O(1)	- C(11)	1.25(1)	N(12)	- O(122)	1.20(1)	N(22)	- O(221)	1.19(1)
O(2)	- C(21)	1.24(1)	C(13)	- C(14)	1.38(1)	N(22)	- O(222)	1.17(1)
O(3)	- C(31)	1.27(1)	C(14)	- N(14)	1.44(1)	C(23)	- C(24)	1.38(1)
O(4)	- C(41)	1.26(1)	C(14)	- C(15)	1.37(1)	C(24)	- N(24)	1.47(1)
O(5)	- C(51)	1.22(1)	N(14)	- O(141)	1.18(1)	C(24)	- C(25)	1.371(9)
						N(24)	- O(241)	1.229(9)
O(1)	- Ce	- O(2)	79.0(2)	C(22)	- C(23)	- C(24)	118.2(7)	
O(1)	- Ce	- O(3)	74.8(2)	C(23)	- C(24)	- N(24)	119.8(6)	
O(1)	- Ce	- O(4)	141.3(2)	C(23)	- C(24)	- C(25)	121.8(6)	
O(1)	- Ce	- O(5)	79.0(2)	N(24)	- C(24)	- C(25)	118.3(6)	
O(1)	- Ce	- O(6)	135.4(2)	C(24)	- N(24)	- O(241)	117.9(6)	
O(1)	- Ce	- O(161)	62.5(2)	C(24)	- N(24)	- O(242)	116.5(7)	
O(1)	- Ce	- O(261)	127.9(2)	O(241)	- N(24)	- O(242)	125.5(7)	
O(2)	- Ce	- O(3)	80.2(2)	C(24)	- C(25)	- C(26)	117.9(6)	
O(2)	- Ce	- O(4)	132.1(2)	C(21)	- C(26)	- C(25)	124.1(7)	
O(2)	- Ce	- O(5)	139.3(2)	C(21)	- C(26)	- N(26)	121.4(7)	
O(2)	- Ce	- O(6)	81.7(2)	C(25)	- C(26)	- N(26)	114.5(6)	
O(2)	- Ce	- O(161)	71.6(2)	O(261)	- N(26)	- C(26)	119.5(8)	
O(2)	- Ce	- O(261)	62.4(2)	O(261)	- N(26)	- O(262)	121.0(9)	
O(3)	- Ce	- O(4)	87.4(2)	C(26)	- N(26)	- O(262)	119.3(8)	
O(3)	- Ce	- O(5)	125.5(2)	O(3)	- C(31)	- C(32)	125.7(7)	
O(3)	- Ce	- O(6)	140.0(3)	O(3)	- C(31)	- C(36)	122.0(7)	
O(3)	- Ce	- O(161)	132.1(3)	C(32)	- C(31)	- C(36)	112.1(7)	
O(3)	- Ce	- O(261)	65.6(3)	C(31)	- C(32)	- N(32)	117.8(8)	
O(4)	- Ce	- O(5)	84.3(2)	C(31)	- C(32)	- C(33)	124.1(9)	
O(4)	- Ce	- O(6)	78.8(2)	N(32)	- C(32)	- C(33)	118.1(9)	
O(4)	- Ce	- O(161)	39.9(2)	C(32)	- N(32)	- O(321)	121.2(8)	
O(4)	- Ce	- O(261)	70.3(2)	C(32)	- N(32)	- O(322)	116.2(8)	
O(5)	- Ce	- O(6)	90.5(2)	O(321)	- N(32)	- O(322)	122.6(9)	
O(5)	- Ce	- O(161)	67.9(2)	C(32)	- C(33)	- C(34)	119.(1)	
O(5)	- Ce	- O(261)	152.4(2)	C(33)	- C(34)	- N(34)	119.9(9)	
O(6)	- Ce	- O(161)	73.3(3)	C(33)	- C(34)	- C(35)	121.8(9)	
O(6)	- Ce	- O(261)	74.4(3)	N(34)	- C(34)	- C(35)	118.2(8)	
O(161)	- Ce	- O(261)	126.5(3)	C(34)	- N(34)	- O(341)	115.7(8)	
Ce	- O(1)	- C(11)	140.7(6)	C(34)	- N(34)	- O(342)	119.0(8)	
Ce	- O(2)	- C(21)	141.7(6)	O(341)	- N(34)	- O(342)	125.2(8)	
Ce	- O(3)	- C(31)	136.4(6)	C(34)	- C(35)	- C(36)	117.9(8)	
Ce	- O(4)	- C(41)	158.4(7)	C(31)	- C(36)	- C(35)	125.2(8)	
Ce	- O(5)	- C(51)	143.3(5)	C(31)	- C(36)	- N(36)	117.4(7)	
Ce	- O(6)	- C(61)	172.2(6)	C(35)	- C(36)	- N(36)	117.4(8)	
Ce	- O(161)	- O(1)	55.1(2)	C(36)	- N(36)	- O(361)	116.7(7)	
Ce	- O(161)	- N(16)	141.4(7)	C(36)	- N(36)	- O(362)	116.2(7)	
Ce	- O(261)	- N(26)	129.4(7)	O(361)	- N(36)	- O(362)	127.0(7)	
O(1)	- C(11)	- C(12)	122.2(8)	O(4)	- C(41)	- N(41)	119.(1)	
O(1)	- C(11)	- C(16)	124.7(8)	O(4)	- C(41)	- N(42)	122.(1)	
C(12)	- C(11)	- C(16)	113.1(8)	N(41)	- C(41)	- N(42)	119.(1)	
C(11)	- C(12)	- N(12)	119.1(8)	C(41)	- N(41)	- C(411)	119.(1)	
C(11)	- C(12)	- C(13)	123.3(8)	C(41)	- N(41)	- C(412)	119.(1)	
N(12)	- C(12)	- C(13)	117.7(8)	C(411)	- N(41)	- C(412)	115.5(9)	
C(12)	- N(12)	- O(121)	118.9(9)	C(41)	- N(42)	- C(421)	124.(1)	
C(12)	- N(12)	- O(122)	117.4(8)	C(41)	- N(42)	- C(422)	117.(1)	
O(121)	- N(12)	- O(122)	123.5(9)	C(421)	- N(42)	- C(422)	117.0(8)	
C(12)	- C(13)	- C(14)	119.9(7)	O(5)	- C(51)	- N(52)	121.1(8)	
C(13)	- C(14)	- N(14)	118.9(6)	O(5)	- C(51)	- N(51)	121.0(8)	
C(13)	- C(14)	- C(15)	121.4(6)	N(52)	- C(51)	- N(51)	117.9(9)	
N(14)	- C(14)	- C(15)	119.6(6)	C(51)	- N(52)	- C(521)	116.(1)	
C(14)	- N(14)	- O(141)	119.5(8)	C(51)	- N(52)	- C(522)	123.(1)	
C(14)	- N(14)	- O(142)	115.2(7)	C(521)	- N(52)	- C(522)	118.(1)	
O(141)	- N(14)	- O(142)	125.3(8)	C(51)	- N(51)	- C(511)	119.(1)	
C(14)	- C(15)	- C(16)	117.9(7)	C(51)	- N(51)	- C(512)	124.2(9)	
C(11)	- C(16)	- C(15)	124.2(8)	C(511)	- N(51)	- C(512)	114.5(9)	
C(11)	- C(16)	- N(16)	121.3(8)	O(6)	- C(61)	- N(61)	123.1(7)	
C(15)	- C(16)	- N(16)	114.5(7)	O(6)	- C(61)	- N(62)	119.7(7)	
O(161)	- N(16)	- C(16)	120.5(9)	N(61)	- C(61)	- N(62)	117.2(7)	
O(161)	- N(16)	- O(162)	121.(1)	C(61)	- N(61)	- C(611)	119.2(7)	
C(16)	- N(16)	- O(162)	118.5(9)	C(61)	- N(61)	- C(612)	123.1(7)	
O(2)	- C(21)	- C(22)	124.5(8)	C(611)	- N(61)	- C(612)	115.0(7)	
O(2)	- C(21)	- C(26)	124.4(7)	C(61)	- N(62)	- C(621)	122.9(8)	
C(22)	- C(21)	- C(26)	111.0(7)	C(61)	- N(62)	- C(622)	119.0(7)	
C(21)	- C(22)	- N(22)	118.6(7)	C(621)	- N(62)	- C(622)	114.9(8)	
C(21)	- C(22)	- C(23)	126.6(8)					
N(22)	- C(22)	- C(23)	114.8(7)					
C(22)	- N(22)	- O(221)	119.2(8)					
C(22)	- N(22)	- O(222)	120.9(8)					
O(221)	- N(22)	- O(222)	119.9(9)					

Tabela XXXVII: Fatores de vibração Térmica do composto de Ce.

Átomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Ce	0.0267(2)	0.0294(2)	0.0296(2)	-0.0009(2)	-0.0056(2)	-0.0079(2)
O(1)	0.047(3)	0.047(3)	0.034(3)	-0.004(2)	-0.003(2)	-0.011(3)
C(11)	0.038(4)	0.031(4)	0.036(4)	0.001(3)	0.005(3)	-0.006(3)
C(12)	0.031(4)	0.035(4)	0.047(4)	0.003(3)	0.003(3)	-0.005(3)
N(12)	0.050(4)	0.055(4)	0.030(3)	-0.006(3)	0.002(3)	-0.011(3)
O(121)	0.066(4)	0.053(4)	0.045(3)	-0.002(3)	-0.009(3)	-0.008(3)
O(122)	0.094(5)	0.071(5)	0.080(5)	-0.020(4)	-0.032(4)	-0.032(4)
C(13)	0.052(5)	0.046(5)	0.043(4)	-0.009(4)	0.015(4)	-0.020(4)
C(14)	0.032(4)	0.040(5)	0.072(6)	0.002(4)	0.009(4)	0.003(4)
N(14)	0.056(5)	0.045(5)	0.100(7)	-0.004(5)	-0.003(5)	-0.005(4)
O(141)	0.094(6)	0.052(5)	0.127(8)	-0.013(5)	-0.004(5)	-0.010(4)
O(142)	0.065(5)	0.055(5)	0.160(9)	0.008(5)	-0.020(5)	0.009(4)
C(15)	0.038(4)	0.042(5)	0.065(5)	0.000(4)	0.001(4)	-0.005(4)
C(16)	0.037(4)	0.039(4)	0.044(4)	-0.005(3)	-0.004(3)	-0.002(3)
N(16)	0.043(4)	0.063(5)	0.057(4)	0.009(4)	-0.019(3)	-0.007(4)
O(161)	0.050(3)	0.051(4)	0.059(4)	-0.011(3)	-0.014(3)	-0.003(3)
O(162)	0.081(5)	0.109(7)	0.118(7)	-0.015(5)	-0.061(5)	0.020(5)
O(2)	0.039(3)	0.031(3)	0.041(3)	0.005(2)	-0.004(2)	-0.009(2)
C(21)	0.044(4)	0.035(4)	0.024(3)	0.005(3)	-0.007(3)	-0.015(3)
C(22)	0.049(4)	0.042(4)	0.034(4)	-0.001(3)	-0.005(3)	-0.004(4)
N(22)	0.077(5)	0.034(4)	0.069(5)	0.016(4)	-0.018(4)	-0.008(4)
O(221)	0.080(5)	0.065(5)	0.19(1)	0.045(6)	-0.040(6)	-0.015(4)
O(222)	0.062(5)	0.098(7)	0.26(1)	0.109(8)	0.066(7)	0.032(5)
C(23)	0.060(5)	0.035(4)	0.033(4)	-0.004(3)	-0.010(3)	-0.020(4)
C(24)	0.074(6)	0.053(5)	0.028(4)	0.007(3)	-0.016(4)	-0.043(5)
N(24)	0.072(6)	0.084(6)	0.036(4)	0.002(4)	-0.011(3)	-0.047(5)
O(241)	0.067(5)	0.099(6)	0.095(6)	0.006(5)	-0.019(4)	-0.045(4)
O(242)	0.105(6)	0.064(5)	0.073(4)	0.018(4)	-0.016(4)	-0.058(4)
C(25)	0.052(5)	0.051(5)	0.031(4)	0.000(3)	-0.009(3)	-0.025(4)
C(26)	0.034(4)	0.033(4)	0.031(3)	-0.007(3)	-0.001(3)	-0.004(3)
N(26)	0.052(4)	0.044(4)	0.042(4)	0.003(3)	-0.005(3)	-0.017(3)
O(261)	0.047(3)	0.036(3)	0.043(3)	0.000(2)	-0.004(2)	-0.011(3)
O(262)	0.033(3)	0.043(4)	0.200(9)	-0.009(5)	-0.006(4)	0.004(3)
O(3)	0.038(3)	0.044(3)	0.041(3)	-0.007(2)	-0.017(2)	-0.006(2)
C(31)	0.037(4)	0.053(5)	0.038(4)	-0.001(3)	-0.018(3)	-0.012(3)
C(32)	0.047(4)	0.045(4)	0.041(4)	-0.005(3)	-0.012(3)	-0.018(4)
N(32)	0.070(5)	0.065(5)	0.054(4)	0.004(4)	-0.004(4)	-0.031(4)
O(321)	0.065(4)	0.081(5)	0.072(4)	0.004(4)	-0.028(3)	-0.040(4)
O(322)	0.177(9)	0.069(5)	0.091(6)	0.032(5)	-0.060(6)	-0.059(6)
C(33)	0.051(5)	0.067(6)	0.036(4)	-0.006(4)	-0.009(4)	-0.016(4)
C(34)	0.044(4)	0.072(6)	0.035(4)	-0.008(4)	-0.013(3)	-0.017(4)
N(34)	0.105(7)	0.124(8)	0.042(4)	-0.004(5)	-0.025(4)	-0.061(6)
O(341)	0.21(1)	0.18(1)	0.039(4)	0.024(5)	-0.044(5)	-0.128(9)
O(342)	0.185(9)	0.120(7)	0.060(5)	-0.002(5)	-0.047(5)	-0.094(7)
C(35)	0.036(4)	0.058(5)	0.042(4)	-0.012(4)	-0.008(3)	-0.007(4)
C(36)	0.037(4)	0.019(3)	0.025(3)	-0.012(3)	0.000(3)	0.008(3)
N(36)	0.066(5)	0.044(4)	0.041(4)	-0.014(3)	0.006(4)	-0.012(4)
O(361)	0.101(5)	0.067(5)	0.059(4)	0.006(3)	-0.040(4)	-0.005(4)
O(362)	0.115(7)	0.119(7)	0.085(6)	0.037(5)	-0.017(5)	-0.056(6)
O(4)	0.041(3)	0.030(3)	0.059(3)	0.007(2)	-0.008(2)	-0.012(2)
C(41)	0.050(4)	0.034(4)	0.033(4)	-0.003(3)	-0.003(3)	-0.015(4)
N(41)	0.057(4)	0.045(4)	0.092(6)	0.010(4)	-0.004(4)	-0.023(4)
C(411)	0.049(6)	0.079(8)	0.15(1)	-0.022(8)	-0.007(6)	-0.029(5)
C(412)	0.12(1)	0.055(6)	0.082(8)	0.016(6)	0.009(7)	-0.037(7)
N(42)	0.045(4)	0.029(3)	0.049(4)	0.002(3)	-0.012(3)	-0.003(3)
C(421)	0.069(6)	0.044(5)	0.057(5)	-0.008(4)	-0.022(4)	0.003(4)
C(422)	0.046(5)	0.064(6)	0.102(8)	0.013(6)	-0.025(5)	-0.021(5)
O(5)	0.024(3)	0.043(3)	0.052(3)	-0.010(2)	0.005(2)	-0.010(2)
C(51)	0.045(5)	0.041(4)	0.055(5)	0.000(4)	-0.008(4)	-0.024(4)
N(52)	0.040(4)	0.082(6)	0.056(4)	-0.013(4)	-0.003(3)	-0.022(4)
C(521)	0.081(7)	0.13(1)	0.045(5)	0.002(6)	-0.009(5)	-0.048(7)
C(522)	0.072(7)	0.082(8)	0.11(1)	-0.059(8)	0.016(7)	-0.012(6)
N(51)	0.035(4)	0.063(5)	0.075(5)	-0.012(4)	-0.012(3)	-0.015(3)
C(511)	0.077(7)	0.090(8)	0.075(7)	-0.019(6)	-0.031(6)	-0.031(6)
C(512)	0.030(5)	0.071(7)	0.15(1)	-0.026(7)	-0.010(5)	-0.009(4)
O(6)	0.037(3)	0.056(3)	0.033(3)	-0.016(2)	-0.007(2)	-0.002(2)
C(61)	0.032(4)	0.044(4)	0.039(4)	-0.003(3)	-0.004(3)	-0.016(3)
N(61)	0.050(4)	0.058(4)	0.030(3)	-0.006(3)	-0.010(3)	-0.007(3)
C(611)	0.059(5)	0.049(5)	0.057(5)	-0.005(4)	-0.007(4)	0.007(4)
C(612)	0.082(7)	0.112(9)	0.026(4)	0.007(5)	-0.012(4)	-0.026(6)
N(62)	0.053(4)	0.047(4)	0.059(4)	-0.018(3)	-0.015(3)	-0.005(3)
C(621)	0.079(7)	0.105(9)	0.080(7)	-0.055(7)	-0.019(6)	-0.027(6)
C(622)	0.059(6)	0.055(6)	0.072(6)	-0.016(5)	-0.018(5)	0.011(5)

5.3.2 - DISCUSSÃO DA ESTRUTURA DO COMPOSTO DE Nd

A resolução desta estrutura também revelou a presença de um íon por unidade assimétrica coordenado por três picratos e três TMU's (figura 71). As coordenadas e fatores de vibração térmica equivalentes são mostrados na tabela XXXIX, os fatores de temperatura anisotrópicos na tabela XXXX e as distâncias e ângulos entre o átomos pesado e seus coordenantes nas tabelas XXXXI e XXXXII. As distâncias médias entre o íon central os grupos definidos nas seções anteriores está na tabela XXXVIII.

Tabela XXXVIII: Distâncias médias entre o íon central e seus coordenantes.

GRUPO	Dist. méd. (Nd) (Å)
O _{pic} (ligado ao C)	2.37 (2)
O _{pic} (ligado ao N)	2.64 (5)
O _{TMU}	2.39 (3)

O número de coordenantes ao redor do íon Nd³⁺ é igual a 9, sendo três coordenantes bidentados (picratos), e três monodentados (TMU) (figura 72). O poliedro de coordenação mais favorável é o PTT, porém como os valores das raízes dos desvios médios quadráticos para as duas simetrias, AAM e PTT, estão muito próximos, pode-se imaginar que o poliedro de coordenação seja uma forma intermediária entre estes dois. A análise do ângulo entre os planos formados pelos átomos O(161)/O(1)/O(5) e o plano formado pelos átomos O(1)/O(5)/O(361) mostra um valor igual a 15.1(6)°, valor intermediário entre 0°, característico do AAM, e 26.4°, característico do PTT, o que vem reforçar a suposição inicial.

A estrutura difere da anterior pela coordenação do átomo O(361) que forma um terceiro capuz. As diferenças entre as estruturas observadas não podem ser explicadas baseadas apenas nos raios iônicos, pois, além do raio iônico do Nd^{3+} (0.99 Å) ser menor que o do Ce^{3+} (1.03 Å) a diferença (0.04 Å) não é relevante. Não houve nenhuma estrutura, dentro da literatura consultada^[45, 5], que possibilitasse uma comparação completa com a estrutura obtida. Porém, pode-se obter uma comparação parcial com as duas estruturas obtidas por DELBONI^[5]. Estas compõem-se de um íon de Ce^{3+} coordenadas a dois oxigênios de um grupo picrato, que portanto atua como ligante bidentado, um oxigênio de outro grupo picrato e mais seis oxigênios oriundos de seis águas, cujos poliedros de coordenação determinados são também uma forma intermediária entre o PTT e AAM. As distâncias entre os O^{1-} dos ligantes bidentados e o íon central, 2.39(1) e 2.36(1) (Å), nas duas estruturas, apresentam uma boa semelhança com a distância média equivalente obtida para a estrutura aqui determinada, 2.37(2) Å. As diferenças observadas para as outras distâncias devem-se principalmente à natureza dos ligantes, do íon central e da geometria de distribuição dos íons O^{1-} ao redor deste último.

Tabela XXXIX: A RQDM para os poliedros considerados.

% DO RAO MÉDIO	PTT	APM
0.95	0.102	0.119
0.96	0.100	0.114
0.97	0.098	0.110
0.98	0.098	0.107
0.99	0.098	0.105
1.00	0.100	0.104
1.01	0.102	0.104
1.02	0.105	0.105
1.03	0.109	0.106
1.04	0.113	0.108
1.05	0.118	0.111

Tabela XXXX: Valores característicos do poliedro de coordenação para o íon Ce^{3+} .

COMPOSTO	VALORES
	CARACTERÍSTICOS
	PTT (MER)
Nd	$v_m = 1.28(9)$
	$c_m = 1.1(1)$
	$h_m = 1.2(1)$
	$465/789 = 175.1(9)^\circ$
	$147/269 = 141(6)^\circ$
	$147/347 = 22(6)^\circ$

Figura 72: Poliedro considerado para cálculo dos valores característicos do composto de Nd.

Figura 71: Composto de Nd evidenciando o poliedro de coordenação.

Tabela XXXXI: Coordenadas fracionárias e fator de vibração térmica equivalente para o composto de Nd. (Å²).

$$B_{eq} = (4/3) \sum_i \sum_j S_{ij} a_i a_j$$

Atomo	X/A	Y/B	Z/C	B _{eq}
Nd	0.2245 (0)	0.1533 (0)	0.7634 (0)	3.39 (1)
O (1)	0.1521 (3)	0.0752 (4)	0.8201 (2)	4.2 (2)
C (11)	0.0973 (4)	0.0923 (6)	0.8392 (3)	3.8 (2)
C (12)	0.0896 (4)	0.0320 (6)	0.8911 (3)	4.3 (2)
N (12)	0.1532 (4)	-0.0386 (7)	0.9288 (4)	5.5 (3)
O (121)	0.2146 (4)	0.0018 (7)	0.9543 (3)	8.7 (3)
O (122)	0.1392 (5)	-0.1319 (7)	0.9326 (5)	10.1 (4)
C (13)	0.0297 (4)	0.0353 (7)	0.9105 (4)	4.6 (2)
C (14)	-0.0275 (4)	0.1097 (6)	0.8784 (3)	3.9 (2)
N (14)	-0.0928 (4)	0.1156 (6)	0.8979 (3)	4.9 (2)
O (141)	-0.0952 (4)	0.0532 (6)	0.9387 (3)	7.5 (3)
O (142)	-0.1412 (3)	0.1797 (6)	0.8717 (3)	6.9 (2)
C (15)	-0.0257 (3)	0.1741 (6)	0.8293 (3)	3.7 (2)
C (16)	0.0367 (4)	0.1664 (6)	0.8109 (3)	3.6 (2)
N (16)	0.0372 (3)	0.2393 (5)	0.7598 (3)	4.4 (2)
O (161)	0.0963 (3)	0.2556 (5)	0.7515 (3)	5.6 (2)
O (162)	-0.0221 (4)	0.2838 (6)	0.7274 (3)	7.6 (3)
O (2)	0.2488 (3)	0.2686 (4)	0.8529 (2)	4.6 (2)
C (21)	0.3022 (4)	0.2980 (6)	0.9040 (3)	4.0 (2)
C (22)	0.2873 (5)	0.3261 (6)	0.9624 (4)	4.4 (2)
N (22)	0.2091 (5)	0.3251 (8)	0.9577 (4)	7.4 (3)
O (221)	0.1591 (5)	0.342 (1)	0.9097 (5)	15.6 (6)
O (222)	0.1974 (6)	0.318 (2)	1.0017 (5)	24. (1)
C (23)	0.3418 (5)	0.3523 (7)	1.0217 (4)	5.2 (3)
C (24)	0.4155 (5)	0.3571 (7)	1.0252 (4)	5.4 (3)
N (24)	0.4762 (6)	0.3804 (9)	1.0865 (4)	8.6 (4)
O (241)	0.5413 (5)	0.389 (1)	1.0902 (4)	12.6 (4)
O (242)	0.4596 (5)	0.3854 (9)	1.1341 (4)	11.4 (4)
C (25)	0.4367 (5)	0.3376 (7)	0.9733 (4)	5.5 (3)
C (26)	0.3806 (5)	0.3099 (6)	0.9146 (4)	4.5 (2)
N (26)	0.4050 (4)	0.2889 (7)	0.8614 (4)	6.3 (3)
O (261)	0.3599 (3)	0.2543 (5)	0.8085 (3)	5.6 (2)
O (262)	0.4703 (5)	0.301 (1)	0.8712 (4)	13.8 (5)
O (3)	0.3114 (2)	0.0509 (4)	0.8512 (2)	3.9 (1)
C (31)	0.3154 (3)	-0.0384 (6)	0.8791 (3)	3.6 (2)
C (32)	0.3658 (4)	-0.0582 (6)	0.9453 (3)	3.8 (2)
N (32)	0.4113 (3)	0.0354 (6)	0.9803 (3)	5.1 (2)
O (321)	0.4473 (3)	0.0851 (5)	0.9549 (3)	6.1 (2)
O (322)	0.4111 (4)	0.0549 (7)	1.0343 (3)	8.0 (3)
C (33)	0.3712 (4)	-0.1507 (7)	0.9790 (4)	4.9 (2)
C (34)	0.3265 (4)	-0.2377 (7)	0.9462 (4)	4.9 (2)
N (34)	0.3309 (5)	-0.3388 (7)	0.9796 (4)	6.7 (3)
O (341)	0.2869 (4)	-0.4108 (6)	0.9513 (4)	9.4 (3)
O (342)	0.3791 (5)	-0.3490 (6)	1.0341 (4)	9.4 (3)
C (35)	0.2763 (4)	-0.2296 (7)	0.8833 (4)	4.5 (2)
C (36)	0.2720 (3)	-0.1321 (5)	0.8504 (3)	3.4 (2)
N (36)	0.2183 (3)	-0.1333 (5)	0.7839 (3)	4.0 (2)
O (361)	0.2100 (3)	-0.0536 (4)	0.7493 (2)	4.6 (2)
O (362)	0.1844 (4)	-0.2157 (5)	0.7623 (3)	7.4 (2)
O (4)	0.3055 (3)	0.0833 (4)	0.7117 (3)	4.5 (2)
C (41)	0.3362 (5)	-0.0010 (7)	0.7036 (4)	4.8 (3)
N (41)	0.4085 (4)	-0.0257 (7)	0.7415 (4)	6.3 (3)
C (411)	0.4513 (6)	0.042 (1)	0.7947 (5)	7.6 (4)
C (412)	0.4597 (7)	-0.088 (1)	0.7132 (7)	10.1 (6)
N (42)	0.2970 (5)	-0.0693 (7)	0.6542 (4)	6.2 (3)
C (421)	0.310 (1)	-0.188 (1)	0.6599 (9)	12.4 (7)
C (422)	0.2237 (7)	-0.035 (1)	0.6082 (5)	8.7 (4)
O (5)	0.1188 (3)	0.1184 (5)	0.6630 (3)	5.1 (2)
C (51)	0.0528 (5)	0.1219 (7)	0.6221 (4)	5.0 (3)
N (51)	-0.0030 (4)	0.0580 (7)	0.6266 (4)	7.2 (3)
C (511)	0.0182 (6)	-0.0331 (8)	0.6697 (5)	8.1 (4)
C (512)	-0.0824 (6)	0.095 (1)	0.6084 (7)	10.4 (5)
N (52)	0.0355 (4)	0.1886 (6)	0.5699 (3)	6.2 (2)
C (521)	-0.0230 (8)	0.163 (1)	0.5046 (6)	11.0 (6)
C (522)	0.0878 (6)	0.2773 (9)	0.5710 (5)	7.5 (4)
O (6)	0.2274 (3)	0.3139 (4)	0.7066 (2)	4.3 (2)
C (61)	0.2589 (4)	0.4028 (7)	0.7062 (4)	4.1 (2)
N (61)	0.3015 (4)	0.4153 (5)	0.6707 (3)	4.9 (2)
C (611)	0.3248 (6)	0.3181 (8)	0.6439 (5)	6.7 (4)
C (612)	0.3046 (6)	0.5181 (8)	0.6387 (6)	7.2 (4)
N (62)	0.2485 (4)	0.4895 (6)	0.7404 (3)	5.0 (2)
C (621)	0.1893 (6)	0.4878 (7)	0.7651 (5)	5.9 (3)
C (622)	0.3142 (6)	0.5618 (9)	0.7734 (6)	7.9 (4)

Tabela XXXXII: Distâncias e ângulos (Å, °) entre o íon Nd³⁺ e seus coordenantes.

Nd	-	O (1)	2.384 (5)
Nd	-	O (161)	2.659 (6)
Nd	-	O (2)	2.342 (5)
Nd	-	O (261)	2.681 (6)
Nd	-	O (3)	2.382 (5)
Nd	-	O (361)	2.584 (5)
Nd	-	O (4)	2.394 (6)
Nd	-	O (5)	2.401 (6)
Nd	-	O (6)	2.365 (5)
O (1)	-	Nd	-
O (1)	-	Nd	-
O (1)	-	Nd	-
O (1)	-	Nd	-
O (1)	-	Nd	-
O (1)	-	Nd	-
O (1)	-	Nd	-
O (1)	-	Nd	-
O (161)	-	Nd	-
O (161)	-	Nd	-
O (161)	-	Nd	-
O (161)	-	Nd	-
O (161)	-	Nd	-
O (161)	-	Nd	-
O (161)	-	Nd	-
O (2)	-	Nd	-
O (2)	-	Nd	-
O (2)	-	Nd	-
O (2)	-	Nd	-
O (2)	-	Nd	-
O (2)	-	Nd	-
O (261)	-	Nd	-
O (261)	-	Nd	-
O (261)	-	Nd	-
O (261)	-	Nd	-
O (261)	-	Nd	-
O (3)	-	Nd	-
O (3)	-	Nd	-
O (3)	-	Nd	-
O (3)	-	Nd	-
O (361)	-	Nd	-
O (361)	-	Nd	-
O (361)	-	Nd	-
O (4)	-	Nd	-
O (4)	-	Nd	-
O (5)	-	Nd	-

Tabela XXXXIII: Parâmetros geométricos (Å, °) dos ligantes do composto de Nd.

O(1)	-	C(11)	1.276(9)	C(16)	-	N(16)	1.450(9)	N(24)	-	O(241)	1.21(2)
C(11)	-	C(12)	1.42(1)	N(16)	-	O(161)	1.216(9)	N(24)	-	O(242)	1.21(1)
C(11)	-	C(16)	1.42(1)	N(16)	-	O(162)	1.21(1)	C(25)	-	C(26)	1.37(1)
C(12)	-	N(12)	1.47(1)	O(2)	-	C(21)	1.252(9)	C(26)	-	N(26)	1.44(1)
C(12)	-	C(13)	1.36(1)	C(21)	-	C(22)	1.47(1)	N(26)	-	O(261)	1.24(1)
N(12)	-	O(121)	1.19(1)	C(21)	-	C(26)	1.42(1)	N(26)	-	O(262)	1.18(1)
N(12)	-	O(122)	1.20(1)	C(22)	-	N(22)	1.44(1)	O(3)	-	C(31)	1.255(8)
C(13)	-	C(14)	1.39(1)	C(22)	-	C(23)	1.37(1)	C(31)	-	C(32)	1.44(1)
C(14)	-	N(14)	1.46(1)	N(22)	-	O(221)	1.14(1)	C(31)	-	C(36)	1.42(1)
C(14)	-	C(15)	1.36(1)	N(22)	-	O(222)	1.08(1)	C(32)	-	N(32)	1.48(1)
N(14)	-	O(141)	1.20(1)	C(23)	-	C(24)	1.37(1)	C(32)	-	C(33)	1.35(1)
N(14)	-	O(142)	1.18(1)	C(24)	-	N(24)	1.44(1)	N(32)	-	O(321)	1.20(1)
C(15)	-	C(16)	1.39(1)	C(24)	-	C(25)	1.37(1)	N(32)	-	O(322)	1.22(1)
								C(33)	-	C(34)	1.39(1)
Nd	-	O(1)	-	C(11)	143.8(5)	C(26)	-	N(26)	-	O(262)	117.6(9)
Nd	-	O(161)	-	N(16)	139.6(5)	O(261)	-	N(26)	-	O(262)	121.2(9)
Nd	-	O(2)	-	C(21)	140.8(5)	O(3)	-	C(31)	-	C(32)	123.1(6)
Nd	-	O(261)	-	N(26)	137.3(5)	O(3)	-	C(31)	-	C(36)	125.5(6)
Nd	-	O(3)	-	C(31)	140.0(4)	C(32)	-	C(31)	-	C(36)	111.4(6)
Nd	-	O(361)	-	N(36)	138.0(4)	C(31)	-	C(32)	-	N(32)	115.6(6)
Nd	-	O(4)	-	C(41)	142.5(5)	C(31)	-	C(32)	-	C(33)	126.3(7)
Nd	-	O(5)	-	C(51)	158.4(6)	N(32)	-	C(32)	-	C(33)	118.0(7)
Nd	-	O(6)	-	C(61)	148.1(5)	C(32)	-	N(32)	-	O(321)	118.5(7)
O(1)	-	C(11)	-	C(12)	121.6(7)	C(32)	-	N(32)	-	O(322)	116.9(7)
O(1)	-	C(11)	-	C(16)	125.7(7)	O(321)	-	N(32)	-	O(322)	124.6(8)
C(12)	-	C(11)	-	C(16)	112.6(6)	C(32)	-	C(33)	-	C(34)	117.7(7)
C(11)	-	C(12)	-	N(12)	117.4(7)	C(33)	-	C(34)	-	N(34)	119.9(8)
C(11)	-	C(12)	-	C(13)	126.3(7)	C(33)	-	C(34)	-	C(35)	121.9(8)
N(12)	-	C(12)	-	C(13)	116.2(7)	N(34)	-	C(34)	-	C(35)	118.2(8)
C(12)	-	N(12)	-	O(121)	117.5(8)	C(34)	-	N(34)	-	O(341)	118.4(8)
C(12)	-	N(12)	-	O(122)	117.4(8)	C(34)	-	N(34)	-	O(342)	118.5(8)
O(121)	-	N(12)	-	O(122)	125.0(9)	O(341)	-	N(34)	-	O(342)	123.1(9)
C(12)	-	C(13)	-	C(14)	116.0(7)	C(34)	-	C(35)	-	C(36)	118.6(7)
C(13)	-	C(14)	-	N(14)	117.6(7)	C(31)	-	C(36)	-	C(35)	124.2(6)
C(13)	-	C(14)	-	C(15)	123.1(7)	C(31)	-	C(36)	-	N(36)	122.0(6)
N(14)	-	C(14)	-	C(15)	119.2(7)	C(35)	-	C(36)	-	N(36)	113.8(6)
C(14)	-	N(14)	-	O(141)	117.9(7)	C(36)	-	N(36)	-	O(361)	120.4(6)
C(14)	-	N(14)	-	O(142)	118.3(7)	C(36)	-	N(36)	-	O(362)	118.6(6)
O(141)	-	N(14)	-	O(142)	123.8(8)	O(361)	-	N(36)	-	O(362)	120.8(6)
C(14)	-	C(15)	-	C(16)	118.3(7)	O(4)	-	C(41)	-	N(41)	121.6(8)
C(11)	-	C(16)	-	C(15)	123.4(6)	O(4)	-	C(41)	-	N(42)	119.8(8)
C(11)	-	C(16)	-	N(16)	120.4(6)	N(41)	-	C(41)	-	N(42)	118.6(8)
C(15)	-	C(16)	-	N(16)	116.3(6)	C(41)	-	N(41)	-	C(411)	120.6(8)
C(16)	-	N(16)	-	O(161)	119.9(6)	C(41)	-	N(41)	-	C(412)	120.5(9)
C(16)	-	N(16)	-	O(162)	117.9(6)	C(411)	-	N(41)	-	C(412)	112.5(9)
O(161)	-	N(16)	-	O(162)	122.2(7)	C(41)	-	N(42)	-	C(421)	122.1(1)
O(2)	-	C(21)	-	C(22)	120.5(7)	C(41)	-	N(42)	-	C(422)	118.2(9)
O(2)	-	C(21)	-	C(26)	128.0(7)	C(421)	-	N(42)	-	C(422)	116.1(1)
C(22)	-	C(21)	-	C(26)	111.5(7)	O(5)	-	C(51)	-	N(51)	121.7(8)
C(21)	-	C(22)	-	N(22)	117.9(7)	O(5)	-	C(51)	-	N(52)	119.8(8)
C(21)	-	C(22)	-	C(23)	125.2(7)	N(51)	-	C(51)	-	N(52)	118.4(8)
N(22)	-	C(22)	-	C(23)	116.9(8)	C(51)	-	N(51)	-	C(511)	118.7(8)
C(22)	-	N(22)	-	O(221)	122.1(1)	C(51)	-	N(51)	-	C(512)	122.7(9)
C(22)	-	N(22)	-	O(222)	119.1(1)	C(511)	-	N(51)	-	C(512)	115.3(9)
O(221)	-	N(22)	-	O(222)	118.1(1)	C(51)	-	N(52)	-	C(521)	123.4(9)
C(22)	-	C(23)	-	C(24)	116.6(8)	C(51)	-	N(52)	-	C(522)	119.7(8)
C(23)	-	C(24)	-	N(24)	119.7(8)	C(521)	-	N(52)	-	C(522)	115.1(9)
C(23)	-	C(24)	-	C(25)	123.9(8)	O(6)	-	C(61)	-	N(61)	120.1(7)
N(24)	-	C(24)	-	C(25)	116.3(8)	O(6)	-	C(61)	-	N(62)	121.1(7)
C(24)	-	N(24)	-	O(241)	121.1(1)	N(61)	-	C(61)	-	N(62)	118.7(7)
C(24)	-	N(24)	-	O(242)	117.1(1)	C(61)	-	N(61)	-	C(611)	118.7(7)
O(241)	-	N(24)	-	O(242)	122.1(1)	C(61)	-	N(61)	-	C(612)	122.0(8)
C(24)	-	C(25)	-	C(26)	118.0(8)	C(611)	-	N(61)	-	C(612)	116.1(8)
C(21)	-	C(26)	-	C(25)	124.6(8)	C(61)	-	N(62)	-	C(621)	120.0(7)
C(21)	-	C(26)	-	N(26)	118.9(7)	C(61)	-	N(62)	-	C(622)	118.5(8)
C(25)	-	C(26)	-	N(26)	116.5(8)	C(621)	-	N(62)	-	C(622)	117.1(8)
C(26)	-	N(26)	-	O(261)	121.1(8)						

Tabela XXXIV: Fatores de vibração Térmica do composto de Nd.

Átomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Nd	0.0367(2)	0.0448(2)	0.0450(2)	0.0033(2)	0.0126(1)	-0.0022(2)
O(1)	0.041(3)	0.060(3)	0.064(3)	0.009(3)	0.026(2)	0.000(2)
C(11)	0.043(4)	0.045(4)	0.051(4)	0.006(3)	0.013(3)	0.004(3)
C(12)	0.046(4)	0.065(5)	0.050(4)	0.015(4)	0.016(3)	0.017(4)
N(12)	0.058(4)	0.084(6)	0.079(5)	0.025(4)	0.038(4)	0.026(4)
O(121)	0.055(4)	0.178(8)	0.093(5)	0.041(5)	0.023(4)	0.040(5)
O(122)	0.132(7)	0.083(6)	0.163(8)	0.029(6)	0.050(6)	0.048(5)
C(13)	0.046(4)	0.063(5)	0.066(5)	0.007(4)	0.023(4)	0.017(4)
C(14)	0.035(3)	0.063(5)	0.046(4)	-0.002(3)	0.011(3)	-0.004(3)
N(14)	0.050(4)	0.082(5)	0.058(4)	0.003(4)	0.025(3)	0.012(4)
O(141)	0.084(5)	0.122(6)	0.106(5)	0.043(5)	0.065(4)	0.028(4)
O(142)	0.050(3)	0.114(5)	0.101(5)	0.031(4)	0.033(3)	0.038(4)
C(15)	0.038(3)	0.049(4)	0.051(4)	-0.001(3)	0.013(3)	0.002(3)
C(16)	0.042(3)	0.043(4)	0.051(4)	0.003(3)	0.016(3)	0.000(3)
N(16)	0.051(4)	0.052(4)	0.057(4)	0.009(3)	0.012(3)	0.011(3)
O(161)	0.053(3)	0.070(4)	0.095(4)	0.025(3)	0.034(3)	0.000(3)
O(162)	0.083(5)	0.117(6)	0.095(5)	0.043(4)	0.040(4)	0.029(4)
O(2)	0.061(3)	0.063(3)	0.047(3)	-0.007(3)	0.015(2)	0.002(3)
C(21)	0.052(4)	0.041(4)	0.051(4)	0.004(3)	0.009(3)	-0.003(3)
C(22)	0.057(5)	0.047(5)	0.057(5)	0.003(3)	0.017(4)	0.004(3)
N(22)	0.057(5)	0.155(9)	0.068(5)	-0.021(5)	0.022(4)	0.006(5)
O(221)	0.073(6)	0.36(2)	0.134(8)	-0.09(1)	0.014(6)	0.050(8)
O(222)	0.102(7)	0.72(4)	0.108(8)	0.00(1)	0.074(7)	-0.03(1)
C(23)	0.071(5)	0.056(5)	0.063(5)	-0.006(4)	0.014(4)	-0.014(4)
C(24)	0.073(5)	0.066(5)	0.049(4)	-0.012(4)	0.004(4)	-0.003(5)
N(24)	0.092(7)	0.154(9)	0.061(5)	-0.034(6)	0.006(5)	-0.009(7)
O(241)	0.076(5)	0.28(1)	0.098(6)	-0.071(7)	0.002(5)	-0.042(7)
O(242)	0.122(7)	0.23(1)	0.065(5)	-0.037(6)	0.012(5)	-0.024(7)
C(25)	0.057(5)	0.081(7)	0.066(5)	-0.007(4)	0.017(4)	-0.017(4)
C(26)	0.061(5)	0.052(5)	0.057(5)	-0.008(4)	0.021(4)	-0.009(4)
N(26)	0.064(5)	0.107(7)	0.072(5)	-0.010(5)	0.030(4)	-0.021(4)
O(261)	0.071(4)	0.090(4)	0.055(3)	-0.007(3)	0.026(3)	-0.005(3)
O(262)	0.092(6)	0.35(1)	0.107(6)	-0.087(8)	0.063(5)	-0.120(8)
O(3)	0.035(2)	0.043(3)	0.058(3)	0.010(2)	0.005(2)	0.003(2)
C(31)	0.032(3)	0.052(5)	0.054(4)	-0.003(3)	0.017(3)	0.003(3)
C(32)	0.038(3)	0.049(4)	0.052(4)	-0.001(3)	0.008(3)	0.002(3)
N(32)	0.041(3)	0.068(5)	0.068(5)	-0.003(4)	-0.002(3)	0.005(3)
O(321)	0.058(3)	0.067(4)	0.083(4)	0.010(3)	0.002(3)	-0.010(3)
O(322)	0.093(5)	0.130(6)	0.071(4)	-0.038(4)	0.020(4)	-0.007(5)
C(33)	0.046(4)	0.066(5)	0.064(5)	0.009(4)	0.011(3)	0.008(4)
C(34)	0.050(4)	0.059(5)	0.070(5)	0.009(4)	0.014(4)	-0.005(4)
N(34)	0.072(5)	0.080(6)	0.086(6)	0.025(5)	0.010(4)	-0.003(5)
O(341)	0.108(6)	0.082(5)	0.123(6)	0.029(5)	-0.006(5)	-0.034(5)
O(342)	0.107(6)	0.108(6)	0.099(5)	0.053(5)	-0.010(5)	-0.008(4)
C(35)	0.045(4)	0.060(5)	0.065(5)	0.002(4)	0.020(4)	0.003(4)
C(36)	0.038(3)	0.042(4)	0.045(3)	-0.001(3)	0.010(3)	-0.003(3)
N(36)	0.038(3)	0.053(4)	0.057(3)	-0.003(3)	0.015(3)	-0.005(3)
O(361)	0.064(3)	0.055(3)	0.047(3)	0.004(2)	0.012(2)	-0.008(3)
O(362)	0.099(5)	0.062(4)	0.080(4)	0.000(3)	-0.014(3)	-0.031(4)
O(4)	0.055(3)	0.055(3)	0.066(3)	-0.002(3)	0.029(3)	0.011(3)
C(41)	0.065(5)	0.059(5)	0.068(5)	-0.004(4)	0.036(4)	-0.013(4)
N(41)	0.064(5)	0.083(6)	0.099(6)	-0.011(5)	0.038(4)	0.011(4)
C(411)	0.071(6)	0.124(9)	0.091(7)	-0.031(7)	0.030(5)	0.006(6)
C(412)	0.12(1)	0.14(1)	0.15(1)	0.00(1)	0.082(9)	0.047(9)
N(42)	0.080(5)	0.077(6)	0.096(6)	-0.023(5)	0.052(5)	-0.017(4)
C(421)	0.19(2)	0.076(9)	0.24(2)	-0.04(1)	0.11(1)	-0.03(1)
C(422)	0.101(8)	0.14(1)	0.069(6)	-0.040(7)	0.013(6)	-0.006(8)
O(5)	0.046(3)	0.064(3)	0.064(3)	0.003(3)	-0.002(3)	-0.006(3)
C(51)	0.060(5)	0.050(5)	0.062(5)	0.001(4)	0.000(4)	0.003(4)
N(51)	0.057(4)	0.074(5)	0.113(6)	0.019(5)	0.000(4)	-0.014(4)
C(511)	0.104(8)	0.073(7)	0.101(8)	0.033(6)	0.004(6)	-0.017(6)
C(512)	0.047(6)	0.13(1)	0.19(1)	0.05(1)	0.018(7)	0.003(6)
N(52)	0.078(5)	0.075(5)	0.055(4)	0.007(4)	-0.008(4)	0.005(4)
C(521)	0.15(1)	0.13(1)	0.072(7)	0.012(7)	-0.028(8)	-0.018(9)
C(522)	0.091(7)	0.087(8)	0.097(8)	0.032(6)	0.026(6)	-0.007(6)
O(6)	0.061(3)	0.052(3)	0.059(3)	0.007(2)	0.029(3)	-0.009(3)
C(61)	0.044(4)	0.053(5)	0.054(4)	0.005(4)	0.016(3)	0.007(4)
N(61)	0.069(4)	0.049(4)	0.078(5)	0.007(3)	0.038(4)	-0.007(3)
C(611)	0.101(8)	0.075(7)	0.106(8)	-0.014(5)	0.073(7)	-0.004(5)
C(612)	0.087(7)	0.072(7)	0.134(9)	0.038(6)	0.063(7)	0.005(5)
N(62)	0.066(4)	0.051(4)	0.074(4)	-0.012(3)	0.027(4)	-0.009(3)
C(621)	0.093(7)	0.062(6)	0.089(6)	0.014(5)	0.056(6)	0.015(5)
C(622)	0.092(7)	0.077(7)	0.121(9)	-0.037(6)	0.031(7)	-0.025(6)

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A determinação de estruturas moleculares por difração de raios-X auxilia enormemente na visualização e interpretação dos fenômenos físicos que envolvam essas moléculas. Por esse motivo, a difração de raios-X em monocristais é uma técnica indispensável atualmente nas áreas de bioquímica e novos materiais.

Dentro do primeiro objetivo proposto, isto é, uma introdução a Cristalografia Geométrica, cremos que foi satisfatoriamente atingido, pois, com um exemplo extremamente simples e válido, foi possível a introdução da maioria dos conceitos definidos posteriormente.

A segunda parte, ou seja, a determinação de estruturas de pequenas moléculas, também foi atingida pela introdução teórica e a sua consecutiva exemplificação através da resolução de 4 estruturas, onde foram utilizadas as técnicas previamente expostas.

Ainda dentro da segunda parte, foi confeccionado um programa que aprimorou a determinação dos poliedros de coordenação através da introdução de uma forma não ambígua de escolha entre estes. Obteve-se desta forma uma redução considerável de tempo na determinação destes que permitirá, através de aprimoramentos no programa, uma pesquisa nas diversas estruturas já resolvidas de forma a confirmar ou corrigir as informações referidas a estas.

APÊNDICE A

ANG: PROGRAMA PARA CÁLCULO DE ÂNGULOS QUE
INCLUÍDOS NO ARQUIVO ORTEP.INP REPRODUZEM
UMA VISTA OBTIDA NO PROGRAMA DTMM

Existem 2 programas muito utilizados para a representação de moléculas, são eles o programa ORTEP^[46] e o programa DTMM^[48]. Cada um tem suas vantagens e características próprias, apesar do mesmo objetivo. O programa ORTEP é rodado em computadores de grande porte e faz uma representação mais completa da molécula, enquanto o programa DTMM é rodado em micro-computadores e permite a visualização e rotação, em tempo real, da molécula na tela do mesmo. A tabela na página seguinte ilustra cada um destes programas.

Na análise das propriedades físicas dos compostos cristalinos, procura-se representar a molécula de tal forma a minimizar as sobreposições entre os átomos. Esta representação, pelas características descritas acima, é feita de maneira mais rápida e eficiente utilizando o programa DTMM. A busca da união entre as duas características principais dos programas, dá origem ao programa ANG. Este, utilizando um arquivo que contém as mesmas coordenadas dos átomos do arquivo ORTEP.INP, e do arquivo de saída do programa DTMM, calcula os ângulos que introduzidos no arquivo ORTEP.INP levam o programa ORTEP a fazer uma representação da molécula com a mesma vista obtida utilizando o programa DTMM.

Tabela XXXXV: Comparação entre o programa ORTEP e o
e o programa DTMM.

PROGRAMA	ORTEP	DTMM
ARQUIVO DE ENTRADA	ORTEP.INP (contém além dos parâmetros da cela unitária e coordenadas de todos os átomos da molécula, todas as instruções para a representação da molécula)	*.MOL (contém apenas os parâmetros da cela unitária e coordenadas de todos os átomos da molécula)
ARQUIVO DE SAÍDA	ORTEP.OUT	(O nome é à escolha do usuário e uma característica importante desse arquivo é o fato do programa ortonormalizar as coordenadas)
VISUALIZAÇÃO DA MOLÉCULA	Impressão em papel através do programa DIBS ou na tela do terminal através dos programas PLOKA ou PLOTT.	Na tela do micro- computador com a possibilidade de impressão em papel.
MODIFICAÇÕES NA REPRESENTAÇÃO DA MOLÉCULA	Somente através de modificações no arquivo de entrada (ORTEP.INP) sendo necessário para a observação das modificações rodar o programa ORTEP e PLOKA ou PLOTT novamente.	Todas as modificações são introduzidas via teclado e a observação das modificações é feita imediatamente.

O programa ANG escolhe 3 átomos, não-colineares, no
arquivo de saída do programa DTMM, e denomina as coordenadas destes
como mostrado abaixo:

$$[DT_1] = \begin{pmatrix} DT_{1x} \\ DT_{1y} \\ DT_{1z} \end{pmatrix} ; \quad [DT_2] = \begin{pmatrix} DT_{2x} \\ DT_{2y} \\ DT_{2z} \end{pmatrix} ; \quad [DT_3] = \dots \quad (\text{A.1})$$

Estas coordenadas estão relacionadas às coordenadas ortonormalizadas dos átomos equivalentes, denominados por $[OT_1]$, $[OT_2]$ e $[OT_3]$, no outro arquivo, através de uma matriz mudança de base:

$$[OT_n] = [M] [DT_n] \quad (A.2)$$

Fazendo:

$$[DT] = [DT_1 \ DT_2 \ DT_3] = \begin{pmatrix} DT_{1X} & DT_{2X} & DT_{3X} \\ DT_{1Y} & DT_{2Y} & DT_{3Y} \\ DT_{1Z} & DT_{2Z} & DT_{3Z} \end{pmatrix} \quad (A.3)$$

E similarmente para $[OT]$:

$$[OT] = [M] [DT] \quad (A.4)$$

Pode-se então calcular $[M]$:

$$[M] = [OT] [DT]^{-1} \quad (A.5)$$

As colunas de $[M]$ são as projeções dos eixos da base ortonormal $[A']$ das coordenadas $[DT_n]$, na base ortonormal $[A]$ das coordenadas $[OT_n]$. Utilizando os dados dessa matriz o programa ANG calcula os ângulos desejados. A fig. 73a mostra estas duas bases

e as equações a seguir ilustram este procedimento.

Figura 73: Rotações sobre os eixos c e b.

O primeiro ângulo a ser calculado é o angulo ao redor do eixo c, necessário para levar o eixo a à coincidir com a projeção de a' no plano ab (figura 2a). Este ângulo é calculado segundo a equação abaixo (as bases estão ortonormalizadas portanto os módulos dos eixos a, b, c, a', b' e c' são iguais a 1):

$$WZ = \arccos(M11/\sqrt{M11^2 + M21^2}) \quad \text{Se } M21 > 0 \quad WZ = -WZ \quad (\text{A.6})$$

O segundo ângulo, mostrado na figura 2b, é o necessário para levar o eixo a à coincidir com a', a equação abaixo mostra

como este é calculado:

$$WY = \arccos(\sqrt{M11^2 + M21^2}) \quad \text{Se } M31 < 0 \quad WY = -WY \quad (\text{A.7})$$

O último ângulo é um pouco mais complicado de se calcular, pois a base [A] se movimentou em relação à posição original. A figura 3a mostra as projeção de b' no eixos a e b, antes e depois da rotação de WZ graus sobre o eixo c. As novas projeções de b' nesses eixos podem ser calculadas facilmente utilizando uma matriz de rotação [MC] sobre o eixo c como mostrado abaixo:

$$[MC] = \begin{pmatrix} \cos(WZ) & -\text{sen}(WZ) & 0 \\ \text{sen}(WZ) & \cos(WZ) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

$$M22' = MC21.M21 + MC22.M22 \quad (\text{A.9})$$

Figura 74: a) Projeções de b' . b) rotação WX sobre o eixo a .

O ângulo WX , mostrado na figura 3b, é então calculado segundo a equação a seguir:

$$WX = \arccos(M22') \quad \text{Se } M32 > 0 \quad WX = -WX \quad (\text{A.10})$$

Para a utilização desse programa os seguintes arquivos devem estar presentes no diretório que o usuário estiver trabalhando:

- Arquivo SHEL.INS.
- Arquivo FOR010.DAT ou FOR007.DAT.
- Arquivo gerado pelo program DTMM com a melhor vista.

O usuário deve chamar o programa digitando ANG no terminal. O programa imprimir na tela do computador as seguintes perguntas e pedidos:

1) " DESEJA OLHAR O HELP? (Y=SIM,<CTRL>=NAO) "

ao que o usuário deve responder como lhe convier.

Em seguida o programa pede:

2) " DIGITE A OPCAO DO ARQUIVO UTILIZADO PARA "

" GERAR O ARQUIVO.MOL (DEFAULT = FOR010.DAT)"

O programa imprimirá na tela o número de átomos lidos no arquivo escolhido. O próximo pedido será:

3) " ESCREVA O NOME DO ARQUIVO GERADO PELO DTMM "

A seguir o programa escolherá neste arquivo de três átomos não-coplanares, imprimirá os nomes e as coordenadas destes na tela, procurando em seguida no arquivo introduzido em 1) os átomos equivalentes, imprimindo-os também da mesma forma. Feita esta primeira parte o programa procederá com os cálculos descritos na seção 1.10. A matriz de rotação calculada será então imprimida juntamente com seu determinante. É importante verificar se o programa rodou conforme o esperado analisando os dados imprimidos na tela; os nomes escolhidos nos dois arquivos devem ser iguais assim como o determinante da matriz calculada deve ser igual a 1, pois trata-se de uma matriz mudança de base (ortogonais).

A última operação feita pelo programa é a impressão na tela e no arquivo ANG.ORT os ângulos calculados assim como algumas instruções próprias do programa ORTEP. A listagem do programa ANG encontra-se a seguir.

PROGRAM ANG

***** DECLARACAO DE VARIAVEIS *****

```
CHARACTER CELL*4, NOME*4, RESP*1, ENTER*1, IREC*80
CHARACTER NAME(300)*4, NADTMM(300)*4, DTMM*15, ARQDTMM*15
INTEGER IND(3)
REAL*8 FATOCU
REAL*8 A, B, C, ALFA, BETA, GAMA, ALFARAD, BETARAD, GAMARAD
REAL*8 F1X, F1Y, F1Z, C1X, C1Y, C1Z
REAL*8 DX, DY, DZ, C2X, C2Y, C2Z
REAL*8 WX, WY, WZ, MPXY, MX, MY, DET
REAL*8 F1(300,3), D1(300,3), OT(3,3), DT(3,3)
REAL*8 MMB(3,3), MR(3,3), INVDT(3,3)
```

*******HELP*******

```

5      WRITE (*,5)
      FORMAT (//////,'$      DESEJA OLHAR O HELP? (Y=SIM,<CTRL>=NAO)
C      RESP = ' )
      READ (*,8) RESP
8      FORMAT (A1)

      IF (RESP.EQ.'Y'.or.RESP.EQ.'y') THEN

      WRITE (*,*)' '
      WRITE (*,*)' - Introducao:'
      WRITE (*,*)' '
      WRITE (*,*)'      A procura da melhor vista de uma extrutura uti
*izando o programa ORTEP'
      WRITE (*,*)'eh um trabalho demorado, enquanto utilizando o p
*rograma DTMM esta ope-'
      WRITE (*,*)'racaõ fica bastante simplificada. Este programa fa
*z entao um interfaceamen-'
      WRITE (*,*)'to entre estes 2 programas, manipulando os arquivo
*s de entrada e saida do'
      WRITE (*,*)'DTMM e fornecendo como saida os angulos que capaci
*tam o programa ORTEP re-'
      WRITE (*,*)'produzir a mesma vista obtida utilizando o progra
*ma DTMM. '
      WRITE (*,*)' '
      WRITE (*,*)' - Arquivos de Entrada do programa ANG'
      WRITE (*,*)' '
      WRITE (*,*)' - SHEL.INS '
      WRITE (*,*)' - FOR010.DAT OU FOR007.DAT'
      WRITE (*,*)' - ARQUIVO GERADO PELO DTMM COM A MELHOR VISTA'
      WRITE (*,*)' '
      WRITE (*,*)' - Arquivos de Saidã do programa ANG'
      WRITE (*,*)' '
      WRITE (*,*)' - ANG.ORT '
      WRITE (*,*)' '
      WRITE (*,*)' '
      WRITE (*,*)' '
      WRITE (*,*)' '
      WRITE (*,*)'
      PRESSIONE "RETUR" PARA MAIS'
      READ (*,8) RETUR
      WRITE (*,*)' '
      WRITE (*,*)' '
      WRITE (*,*)' - Utilizacão do Programa ANG'
      WRITE (*,*)' '
      WRITE (*,*)'      Rode o programa DTMM com sua extrutura ( SEM a
* cela unitaria ),encontre'

```

```

WRITE (*,*) 'a melhor vista e salve esta num arquivo com um no
*me qualquer, importe este'
WRITE (*,*) 'para o diretorio no qual se encontra os arquivos
* SHEL.INS e FOR010.DAT ou'
WRITE (*,*) 'FOR007.DAT (dependente do arquivo utilizado para
*rodar o programa TODTMM),'
WRITE (*,*) 'rode o programa ANG, este imprimira inicialmente
*na tela os parametros'
WRITE (*,*) 'da cela unitaria pedindo em seguida o arquivo
* utilizado no programa'
WRITE (*,*) 'TODTMM, ( FOR010.DAT ou FOR007.DAT) e o nome do ar
*quivo gerado pelo DTMM,'
WRITE (*,*) 'apos a introducao destes nomes o programa imprimir
*a dados na tela e termi-'
WRITE (*,*) 'ra.Eh importante confirmar atraves da analise desse
*s dados se o programa ro-'
WRITE (*,*) 'dou conforme o esperado, exemplificando : O numero
*de atomos lido no arqui-'
WRITE (*,*) 'vo gerado pelo DTMM deve ser o mesmo, que o numero
*de atomos lido no arquivo'
WRITE (*,*) 'FOR010.DAT, os nomes dos atomos apresentados como "
*ATOMOS ESCOLHIDOS NO AR-'
WRITE (*,*) 'QUIVO DE ENTRADA (DTMM) e COORDENADAS GERADAS PELO
*PROGRAMA ANG", devem ser'
WRITE (*,*) 'iguais, e finalmente o determinante de MR(I,J) te
*m de ser aproximadamente'
WRITE (*,*) '1 pois MR(I,J) se trata de uma matriz mudanca de ba
*se. '
WRITE (*,*) ' Edite posteriormente o arquivo ORTEP.INP incl
*uindo na posicao conveni-'
WRITE (*,*) 'ente o arquivo ANG.ORT. Se o arquivo ORTEP.INP foi
* gerado pelo programa'
WRITE (*,*) 'ORTEPA eh necessario apagar as instrucoes repetidas.'
WRITE (*,*) ' '
WRITE (*,*) '
C
*laudio Barberato 19/03/92'
WRITE (*,*) ' '
WRITE (*,*) ' PRESSIONE "RETUR" PARA FIM'
READ (*,8) RETUR

ENDIF

```

***** ABERTURA DE ARQUIVOS *****

```

OPEN (1,FILE = 'SHEL.INS', STATUS = 'OLD')
OPEN (2,FILE = 'ANG.ORT', STATUS = 'NEW')

```

***** LEITURA DO ARQUIVO SHEL.INS *****

```

10 READ (1,'(Q,A)',END = 30,ERR = 10)LEN,IREC
   IF (IREC(1:4).EQ.'CELL') THEN
       READ (IREC(5:LEN),*) X, A, B, C, ALFA, BETA, GAMA
   ENDIF
   GOTO 10
30 CONTINUE

```



```
PI = ACOS(-1.)
ALFARAD = ALFA*PI/180.0
BETARAD = BETA*PI/180.0
GAMARAD = GAMA*PI/180.0
```

```
A = ANINT (A*1000) / 1000
B = ANINT (B*1000) / 1000
C = ANINT (C*1000) / 1000
```

***** LEITURA DO ARQUIVO DE ENTRADA P/ O PROG. TODTMM *****

```
IF (ARQDTMM.EQ.'          ') THEN

    OPEN (10,FILE = 'FOR010.DAT', STATUS = 'OLD')
    NA = 10

ELSE

    OPEN (2,FILE = 'ARQDTMM', STATUS = 'OLD')
    NA = 2
```

```

C      IF (NOME(1:4).NE.'      '.AND.FATOCU.LE.11.00000
        .AND.FATOCU.GT.0.0001) THEN

```

```
NAME (IF1) (1:4) = NOME (1:4)
F1 (IF1,1) = F1X
F1 (IF1,2) = F1Y
F1 (IF1,3) = F1Z
C1X = C1X + F1X
C1Y = C1Y + F1Y
C1Z = C1Z + F1Z
IF1 = IF1 + 1
```

141

```

C1X = C1X / IF1
C1Y = C1Y / IF1
C1Z = C1Z / IF1

IF (NA.EQ.10) THEN

    WRITE (*,*) ' '
    WRITE (*,*) '      NUMERO DE ATOMOS LIDOS (FOR010.DAT) = ',IF1
    WRITE (*,*) ' '

    ELSE

        WRITE (*,*) ' '
        WRITE (*,75) ARQDTMM ,IF1
75      FORMAT (3X,'NUMERO DE ATOMOS LIDOS ',A15,I3)
        WRITE (*,*) ' '

    ENDIF

***** AQUISICAO DO ARQUIVO GERADO PELO PROGRAMA DTMM *****

    WRITE (*,*) '      ESCREVA O NOME DO ARQUIVO GERADO PELO DTMM'
    WRITE (*,80)
80      FORMAT (/,'$      NOME = ')
    READ (*,90) DTMM
90      FORMAT (A15)

    OPEN (3, FILE = DTMM , STATUS = 'OLD')

    IDTMM = 1
100     READ (3,110,END = 120,ERR = 100) NOME, DX, DY, DZ
110     FORMAT (5X,A4,1X,3F10.5)

        IF (NOME(1:4).NE.'      ') THEN

            NADTMM(IDTMM)(1:4) = NOME(1:4)
            D1(IDTMM,1) = DX
            D1(IDTMM,2) = DY
            D1(IDTMM,3) = DZ
            C2X = C2X + DX
            C2Y = C2Y + DY
            C2Z = C2Z + DZ
            IDTMM = IDTMM + 1

        ENDIF

    GOTO 100

120     CONTINUE

    IDTMM = IDTMM - 1

    C2X = C2X / IDTMM
    C2Y = C2Y / IDTMM
    C2Z = C2Z / IDTMM

    WRITE (*,*) ' '
    WRITE (*,*) '      NUMERO DE ATOMOS LIDOS (DTMM) = ',IDTMM
    WRITE (*,*) ' '

***** TRANSLACAO COLOCANDO O CENTROIDE COINCIDENTE COM A ORIGEM *****

```

```

DO 125, M = 1, IDTMM

    D1(M,1) = D1(M,1) - C2X
    D1(M,2) = D1(M,2) - C2Y
    D1(M,3) = D1(M,3) - C2Z

125  CONTINUE

***** ESCOLHA DE 3 ATOMOS NAO COPLANARES *****

DO 160, I = 1, IDTMM

    DO 150, J = I + 1, IDTMM

        DO 140, K = J + 1, IDTMM

            DO 130, L = 1, 3

                DT(1,L) = D1(I,L)
                DT(2,L) = D1(J,L)
                DT(3,L) = D1(K,L)

130      CONTINUE

                CALL DETERM(DT,DET)

                IF (ABS(DET).GT.0.01) GOTO 170

140      CONTINUE

150      CONTINUE

160      CONTINUE

        WRITE (*,*) 'NAO FOI ENCONTRADO TRES PONTOS'
        WRITE (*,*) 'LINEARMENTE INDEPENDENTES'
        GOTO 310

170      CONTINUE

        IND(1) = I
        IND(2) = J
        IND(3) = K

        WRITE (*,*) '  ATOMOS ESCOLHIDOS DO ARQUIVO DE ENTRADA (DTMM)'

        DO 180, M = 1, 3

            WRITE (*,*) NADTMM(IND(M)), DT(M,1), DT(M,2), DT(M,3)

180      CONTINUE

***** CALCULO DA MATRIZ MUDANCA DE BASE QUALQUER P/ ORTONORMAL *****
***** C//c  A = (bxc)/sin(alfarad) B = cx(bxc)/sin(alfarad) *****

    C MMB(1,1) = SQRT(SIN(ALFARAD)**2-COS(BETARAD)**2-COS(GAMARAD)**2+
      2*COS(ALFARAD)*COS(BETARAD)*COS(GAMARAD))/SIN(ALFARAD)
    MMB(2,1) = (COS(GAMARAD)-COS(ALFARAD)*COS(BETARAD))/SIN(ALFARAD)
    MMB(3,1) = COS(BETARAD)
    MMB(1,2) = 0
    MMB(2,2) = SIN(ALFARAD)

```

```

MMB(3,2) = COS(ALFARAD)
MMB(1,3) = 0
MMB(2,3) = 0
MMB(3,3) = 1

```

***** CONVERSAO PARA BASE ORTONORMAL *****

```

WRITE (*,*) ' COORDENADAS GERADOS PELO PROGRAMA ANG '

DO 190, M = 1, 3

F1(IND(M),1) = ( F1(IND(M),1) - C1X ) * A
F1(IND(M),2) = ( F1(IND(M),2) - C1Y ) * B
F1(IND(M),3) = ( F1(IND(M),3) - C1Z ) * C

OT(M,1) = MMB(1,1)*F1(IND(M),1)
OT(M,2) = MMB(2,1)*F1(IND(M),1)+MMB(2,2)*F1(IND(M),2)
OT(M,3) = MMB(3,1)*F1(IND(M),1)+MMB(3,2)*F1(IND(M),2)
C      +MMB(3,3)*F1(IND(M),3)

WRITE (*,*) NAME(IND(M)), OT(M,1), OT(M,2), OT(M,3)

190  CONTINUE

```

***** CALCULO DA MATRIZ DE ROTACAO (DTMM) *****

```

CALL INV(DT,INVDI)

WRITE (*,*) ' MATRIZ DE ROTACAO MR(I,J) '

DO 230 , K = 1 , 3

  DO 210 , L = 1 , 3

    DO 200 , M = 1 , 3

      MR(K,L) = MR(K,L) + INVDI(L,M)*OT(M,K)

200      CONTINUE

210      CONTINUE

      WRITE (*,220) MR(K,1), MR(K,2), MR(K,3)
220      FORMAT (5X,3F10.6)

230      CONTINUE

      CALL DETERM(MR,DET)
      WRITE (*,240) DET
240      FORMAT (2X,'DETERMINANTE (MR(I,J)) = ',F10.6)

```

***** CALCULO DOS ANGULOS DE ROTACAO *****

```

MPXY = SQRT( MR(1,1)**2 + MR(2,1)**2 )
MX = SQRT ( MR(1,1)**2 + MR(2,1)**2 + MR(3,1)**2 )
MY = SQRT ( MR(1,2)**2 + MR(2,2)**2 + MR(3,2)**2 )

IF ( MPXY.LE.0.00001 ) THEN

```

```

WZ = 0.0

IF ( MR(3,1).LT.0.0 ) THEN
  WY = -90.0
  WX = ACOS( MR(2,2) / MY ) * 180.0 / PI
  IF ( MR(1,2).GT.0.0 ) THEN
    WX = -1.0 * WX
  ENDIF
ELSE
  WY = 90.0
  WX = ACOS( MR(2,2) / MY ) * 180.0 / PI
  IF ( MR(1,2).LT.0.0 ) THEN
    WX = -1.0 * WX
  ENDIF
ENDIF

ELSE

WZ = ACOS( MR(1,1) / MPXY ) * 180.0 / PI

  IF ( MR(2,1).GT.0.0 ) THEN
    WZ = -1.0*WZ
  ENDIF

WY = ACOS ( MPXY / MX ) * 180.0 / PI

  IF ( MR(3,1).LT.0.0 ) THEN
    WY = -1.0*WY
  ENDIF

  WX = ACOS ( (MR(1,2)*SIN(WZ*PI/180.0)+MR(2,2)*COS(WZ*PI/180.0))
C      / MY ) * 180 / PI

  IF ( MR(3,2).GT.0.0) THEN
    WX = -1.0*WX
  ENDIF

ENDIF

WRITE (*,250) WZ, WY, WX
250  FORMAT (/,2X,'WZ = ',F9.4,2X,'WY = ',F9.4,2X,'WX = ',F9.4,/)

***** IMPRESSAO DOS RESULTADOS NO ARQUIVO ANG.ORT *****

NCENTRO = IF1 + 2

WRITE (2,*)'***** APAGUE ESTA LINHA *****'
WRITE (2,260) NCENTRO, NCENTRO, NCENTRO, NCENTRO, NCENTRO
260  FORMAT (' 0, 501,',2(I3,'55501, '),I3,'55601,',I3,'55501,',
C      I3,'56501,, 1.')
WRITE (2,270)
270  FORMAT (' 0, 502, 2, -90.0000')
WRITE (2,280) WZ
280  FORMAT (' 0, 502, 3,',F9.4)
WRITE (2,290) WY
290  FORMAT (' 0, 502, 2,',F9.4)
WRITE (2,300) WX
300  FORMAT (' 0, 502, 1,',F9.4)
WRITE (2,*)'0, 604,,,, 1.00'
WRITE (2,*)'***** APAGUE ESTA LINHA *****'

310  STOP
END

```

***** SUBROTINA PARA INVERTER UMA MATRIZ ARBITRARIA DE ORDEM 3 *****
 ***** PELO METODO DOS COFADORES *****

```

      SUBROUTINE INV(A,INVA)
      REAL*8 DET
      REAL*8 A(3,3), INVA(3,3), B(3,3)

      CALL DETERM(A,DET)

      B(1,1)=(A(2,2)*A(3,3)-A(2,3)*A(3,2))
      B(2,1)=-(A(2,1)*A(3,3)-A(2,3)*A(3,1))
      B(3,1)=(A(2,1)*A(3,2)-A(2,2)*A(3,1))
      B(1,2)=-(A(1,2)*A(3,3)-A(3,2)*A(1,3))
      B(2,2)=(A(1,1)*A(3,3)-A(1,3)*A(3,1))
      B(3,2)=-(A(1,1)*A(3,2)-A(1,2)*A(3,1))
      B(1,3)=A(1,2)*A(2,3)-A(2,2)*A(1,3)
      B(2,3)=-(A(1,1)*A(2,3)-A(2,1)*A(1,3))
      B(3,3)=(A(1,1)*A(2,2)-A(1,2)*A(2,1))

      DO 30 , I = 1 , 3
        DO 20 , J = 1 , 3
          INVA(I,J) = B(I,J) / DET
20          CONTINUE
30          CONTINUE

      RETURN
      END

```

***** CALCULO DE DETERMINANTE *****

```

      SUBROUTINE DETERM(A,DET)

      REAL*8 DET
      REAL*8 A(3,3)

      DET = A(1,1) * ( A(2,2)*A(3,3) - A(2,3)*A(3,2) ) +
C          A(1,2) * ( A(2,3)*A(3,1) - A(2,1)*A(3,3) ) +
C          A(1,3) * ( A(2,1)*A(3,2) - A(2,2)*A(3,1) )

      RETURN
      END

```

APÊNDICE B
COORD: PROGRAMA PARA CÁLCULO DO
POLIEDRO MAIS FAVORÁVEL EM
COORDENAÇÕES 8 e 9

Basicamente o programa COORD é um banco de dados onde estão as coordenadas dos poliedros de coordenação 8 e 9 mais comumente encontrados. O programa COORD lê um arquivo com as coordenadas dos átomos coordenantes e do átomo pesado, necessariamente ordenadas de acordo com o artigo referenciado no programa, ortornormaliza estas e calcula a distância média entre os coordenantes e o átomo pesado, dividindo posteriormente essas coordenadas pela média obtida. A seguir ele imprime três arquivos que serão utilizados pelo programa SUPER. O programa SUPER ajusta as coordenadas dos coordenantes de forma a minimizar as distâncias entre estas e as coordenadas do poliedro ideal. Depois de feito o ajuste o programa calcula a raiz do desvio médio quadrático, posteriormente imprimindo estas e várias outras informações no arquivo SUPER.LIS. A seguir temos um esquema da utilização do programa COORD:

O programa inicialmente imprime a seguinte mensagem na tela:

```

" OS ATOMOS DO ARQUIVO DE ENTRADA DEVEM ESTAR      "
" NA SEGUINTE SEQUENCIA e NO FORMATO (A4,7X,4F10.5)  "
" 1) ATOMO PESADO                                     "
" 2) ATOMOS COORDENANTES DE ACORDO COM O ARTIGO:"
" Michael G. B. Drew                                  "
" STRUCTURE OF HIGH COORDINATION COMPLEX             "
" Coord. Chemistry, 24(1977) 179-275                 "

" ESCREVA O NOME DO ARQUIVO QUE CONTEM               "
" O ATOMO PESADO E OS COORDENANTES DESTES            "

" NOME =                                              "

```

O usuário deve então fornecer o nome o programa :

```

" FATOR MULTIPLICATIVO = "

```

Esse fator serve para aumentar ou diminuir a distância média calculada (um número maior que 1 aumenta a distância média enquanto que um número menor a diminui), isto existe para haver um melhor ajuste entre o tamanho do poliedro ideal e o poliedro formado pelos coordenantes normalizado pela distância média, ou em outras palavras buscar através da variação da distância média o menor valor possível para a raiz dos desvios médios quadráticos. Nas coordenações estudadas neste texto foi suficiente variar o fator multiplicativo de 0.95 até 1.05 para encontrar esse valor.

As perguntas posteriores dizem respeito ao tipo de poliedro que deseja-se estudar e deve ser respondido de acordo com o interesse do usuário.

A listagem do program encontra-se nas páginas seguintes.

PROGRAM COORD

***** DECLARACAO DE VARIAVEIS *****

```

CHARACTER IREC*80, NOME*4, FOCUP*4, COOR*15
CHARACTER NAME(300)*4
INTEGER BASEI, BASEF, ANAI, ANAF
REAL FATOCU, DISTMED, X
REAL A, B, C, ALFA, BETA, GAMA, ALFARAD, BETARAD, GAMARAD
REAL F7X, F7Y, F7Z
REAL F7(300,3), F7O(300,3)
REAL MMB(3,3), MC8(3,10,3)
REAL DIS(150)

```

***** ABERTURA DE ARQUIVOS *****

```

OPEN (1, FILE = 'SHEL.INS', STATUS = 'OLD')

```

***** LEITURA DO ARQUIVO SHEL.INS *****

```

10  READ (1, '(Q,A)', END = 30, ERR = 10) LEN, IREC
    IF (IREC(1:4).EQ.'CELL') THEN
        READ(IREC(5:LEN), *) X, A, B, C, ALFA, BETA, GAMA
    ENDIF
    GOTO 10

```

```

30  CONTINUE

```

CCCC TRANSFORMACAO DOS ANGULO DE GRAD P/ RADIANS

```

PI = ACOS(-1.)
ALFARAD = ALFA*PI/180.0
BETARAD = BETA*PI/180.0
GAMARAD = GAMA*PI/180.0

```

*** LEITURA DO ARQUIVO QUE CONTEM OS ATOMOS COORDENADOS *****

```

WRITE (*,*) ' '
WRITE (*,*) ' '
WRITE (*,*) ' '
WRITE (*,*) ' OS ATOMOS DO ARQUIVO DE ENTRADA DEVEM ESTAR'
WRITE (*,*) ' NA SEGUINTE SEQUENCIA e NO FORMATO (A4,7X,4F10.5):'
WRITE (*,*) ' 1) ATOMO PESADO'
WRITE (*,*) ' 2) ATOMOS COORDENANTES DE ACORDO COM O ARTIGO: '
WRITE (*,*) ' Michael G. B. Drew'
WRITE (*,*) ' STRUCTURE OF HIGH COORDENATION COMPLEX'

```

```

WRITE (*,*) '      Coord. Chemistry, 24(1977) 179-275'
WRITE (*,*) ' '
WRITE (*,*) ' '
WRITE (*,*) '      ESCREVA O NOME DO ARQUIVO QUE CONTEM'
WRITE (*,*) '      O ATOMO PESADO E OS COORDENANTES DESTES'
WRITE (*,35)
35  FORMAT (/,'$  NOME = ')
    READ (*,38) COOR
38  FORMAT (A15)

    OPEN (2, FILE = COOR, STATUS = 'OLD')

    IF7 = 1
40  READ (2,50,END = 60,ERR = 40) NOME, F7X, F7Y, F7Z, FATOCU
50  FORMAT (A4,7X,4F10.5)

    IF (NOME(1:4).NE.' ' .AND.FATOCU.LE.11.00000
1      .AND.FATOCU.GT.0.0001) THEN

        NAME(IF7)(1:4) = NOME(1:4)
        F7(IF7,1) = F7X
        F7(IF7,2) = F7Y
        F7(IF7,3) = F7Z
        IF7 = IF7 + 1

    ENDIF

    GOTO 40

60  CONTINUE

    WRITE (*,64) A, B, C
64  FORMAT (//,1X,'A = ',F7.4,' B = ',F7.4,' C = ',F7.4,/)
    WRITE (*,66) ALFA, BETA, GAMA
66  FORMAT (1X,'ALFA = ',F8.4,' BETA = ',F8.4,' GAMA = ',F8.4,/)
    IF7 = IF7 - 1

    WRITE (*,68) COOR
68  FORMAT ('      COORDENADAS LIDAS NO ARQUIVO " ',A15,'"',/)

    DO 80, K = 1, IF7

        WRITE (*,70) NAME(K)(1:4), F7(K,1), F7(K,2), F7(K,3)
70  FORMAT (1X,A4,3F10.5)

80  CONTINUE

    WRITE (*,*) ' '
    WRITE (*,*) '      NUMERO DE ATOMOS LIDOS = ',IF7

***** CONVERSÃO DAS COORDENADAS DOS ATOMOS *****
***** PREPARATÓRIO PARA O CÁLCULO DAS DISTÂNCIAS *****

CCCC  CONVERSÃO DAS COORDENADAS FRACIONARIAS

    DO 90, K = 1, IF7

        F7(K,1) = F7(K,1)*A
        F7(K,2) = F7(K,2)*B
        F7(K,3) = F7(K,3)*C

90  CONTINUE

```

CCCC CALCULO DA MATRIZ MUDANCA DE BASE QUALQUER P/ ORTONORMAL

```

MMB(1,1) = 1
MMB(2,1) = 0
MMB(3,1) = 0
MMB(1,2) = COS(GAMARAD)
MMB(2,2) = SIN(GAMARAD)
MMB(3,2) = 0
MMB(1,3) = COS(BETARAD)
MMB(2,3) = (COS(ALFARAD)-COS(GAMARAD)*COS(BETARAD))/SIN(GAMARAD)
MMB(3,3) = SQRT(SIN(GAMARAD)**2-COS(ALFARAD)**2-COS(BETARAD)**2+
C          2*COS(ALFARAD)*COS(BETARAD)*COS(GAMARAD))/SIN(GAMARAD)

```

CCCC CONVERSAO PARA BASE ORTONORMAL

DO 100, K = 1, IF7

```

F7O(K,1) = MMB(1,1)*F7(K,1)+MMB(1,2)*F7(K,2)+MMB(1,3)*F7(K,3)
F7O(K,2) = MMB(2,2)*F7(K,2)+MMB(2,3)*F7(K,3)
F7O(K,3) = MMB(3,3)*F7(K,3)

```

100 CONTINUE

***** CALCULO DAS DISTANCIAS *****

DISTMED = 0

DO 120, I = 2, IF7

```

DISTAN = SQRT((F7O(1,1)-F7O(I,1))**2 +
C          (F7O(1,2)-F7O(I,2))**2 +
C          (F7O(1,3)-F7O(I,3))**2 )

```

```

C      WRITE (*,110) NAME(1)(1:4), NAME(I)(1:4), DISTAN
C 110  FORMAT (//,5X,'DISTANCIA ENTRE ',A4,' / ',A4,' = ',F5.2)

```

DISTMED = DISTMED + DISTAN

120 CONTINUE

DISTMED = DISTMED / (IF7 - 1)

```

WRITE (*,130) DISTMED
130  FORMAT (//,5X,'DISTANCIA MEDIA = ',F5.2,/)

```

```

WRITE (*,135)
135  FORMAT ('$ FATOR MULTIPLICATIVO = ')
READ (*,*) X

```

DISTMED = DISTMED*X

DO 140, K = 1, IF7

```

F7O(K,1) = F7O(K,1) / DISTMED
F7O(K,2) = F7O(K,2) / DISTMED
F7O(K,3) = F7O(K,3) / DISTMED

```

140 CONTINUE

***** IMPRESSAO DOS ARQUIVOS CELLS.DAT/COOR1.DAT *****

```

OPEN (3,FILE = 'CELLS.DAT', STATUS = 'NEW')

WRITE (3,150)
150  FORMAT ('      1      1      1      90      90      90',/,
C      '      1      1      1      90      90      90')

OPEN (4,FILE = 'COOR2.DAT', STATUS = 'NEW')

DO 170, I = 1 , IF7

WRITE (4,160) NAME(I) (1:4), F7O(I,1), F7O(I,2), F7O(I,3)
160  FORMAT (A4,5X,3F10.5)

170  CONTINUE

***** IMPRESSAO DO ARQUIVO COOR2.DAT *****

OPEN (5,FILE = 'COOR1.DAT', STATUS = 'NEW')

IF ( IF7.EQ.9) THEN

***** COORDENADAS DO DODECAEDRO IDEAL *****

MC8(1,9,1) = 0
MC8(1,9,2) = 0
MC8(1,9,3) = 0
MC8(1,2,1) = -0.6004
MC8(1,2,2) = 0.0
MC8(1,2,3) = 0.7997
MC8(1,3,1) = 0.6004
MC8(1,3,2) = 0.0
MC8(1,3,3) = 0.7997
MC8(1,4,1) = 0.0
MC8(1,4,2) = -0.6004
MC8(1,4,3) = -0.7997
MC8(1,5,1) = 0.0
MC8(1,5,2) = 0.6004
MC8(1,5,3) = -0.7997
MC8(1,6,1) = 0.0
MC8(1,6,2) = -0.9367
MC8(1,6,3) = 0.3502
MC8(1,7,1) = 0.0
MC8(1,7,2) = 0.9367
MC8(1,7,3) = 0.3502
MC8(1,8,1) = -0.9367
MC8(1,8,2) = 0.0
MC8(1,8,3) = -0.3502
MC8(1,9,1) = 0.9367
MC8(1,9,2) = 0.0
MC8(1,9,3) = -0.3502

***** COORDENADAS DO ANTI PRISMA DE ARQUIMEDES *****

MC8(2,1,1) = 0.0
MC8(2,1,2) = 0.0
MC8(2,1,3) = 0.0
MC8(2,2,1) = -0.8590
MC8(2,2,2) = 0.0
MC8(2,2,3) = 0.5120
MC8(2,3,1) = -0.6074
MC8(2,3,2) = 0.6074
MC8(2,3,3) = -0.5120
MC8(2,4,1) = 0.8590
MC8(2,4,2) = 0.0

```

```

MC8 (2,4,3) = 0.5120
MC8 (2,5,1) = 0.6074
MC8 (2,5,2) = -0.6074
MC8 (2,5,3) = -0.5120
MC8 (2,6,1) = 0.0
MC8 (2,6,2) = 0.8590
MC8 (2,6,3) = 0.5120
MC8 (2,7,1) = -0.6074
MC8 (2,7,2) = -0.6074
MC8 (2,7,3) = -0.5120
MC8 (2,8,1) = 0.0
MC8 (2,8,2) = -0.8590
MC8 (2,8,3) = 0.5120
MC8 (2,9,1) = 0.6074
MC8 (2,9,2) = 0.6074
MC8 (2,9,3) = -0.5120

```

***** COORDENADAS DO PRISMA TRIGONAL BI-ENCAPUZADO *****

```

MC8 (3,1,1) = 0.0
MC8 (3,1,2) = 0.0
MC8 (3,1,3) = 0.0
MC8 (3,2,1) = 0.0
MC8 (3,2,2) = -0.9822
MC8 (3,2,3) = 0.3583
MC8 (3,3,1) = -0.7450
MC8 (3,3,2) = -0.5775
MC8 (3,3,3) = -0.4529
MC8 (3,4,1) = 0.0
MC8 (3,4,2) = 0.9822
MC8 (3,4,3) = 0.3583
MC8 (3,5,1) = 0.7450
MC8 (3,5,2) = 0.5775
MC8 (3,5,3) = -0.4529
MC8 (3,6,1) = -0.7450
MC8 (3,6,2) = 0.0
MC8 (3,6,3) = 0.5474
MC8 (3,7,1) = 0.7450
MC8 (3,7,2) = -0.5775
MC8 (3,7,3) = -0.4529
MC8 (3,8,1) = 0.7450
MC8 (3,8,2) = 0.0
MC8 (3,8,3) = 0.5474
MC8 (3,9,1) = -0.7450
MC8 (3,9,2) = 0.5775
MC8 (3,9,3) = -0.4529

```

***** ESCOLHA DO POLIEDRO DE COORDENACAO *****

```

WRITE (*,*) ' '
WRITE (*,*) ' '
WRITE (*,*) ' ESCOLHA O POLIEDRO DE COORDENACAO'
WRITE (*,*) ' '
WRITE (*,*) ' '
WRITE (*,*) ' 1) DODECAEDRO'
WRITE (*,*) ' '
WRITE (*,*) ' 2) ANTIPRISMA DE ARQUIMEDES'
WRITE (*,*) ' '
WRITE (*,*) ' 3) PRISMA TRIGONAL BI-ENCAPUZADO'
WRITE (*,*) ' '
WRITE (*,180)
180 FORMAT (/,'$ ESCOLHA = ')
READ (*,*) J

DO 200, I = 1, IF7

```

```

190  WRITE (5,190) NAME(I) (1:4),MC8(J,I,1),MC8(J,I,2),MC8(J,I,3)
      FORMAT (A4,5X,3F10.5)

200  CONTINUE

      ENDIF

      IF ( IF7.EQ.10) THEN

***** COORDENADAS DO ANTI-PRISMA DE ARQUIMENDES MONOENCAPUZADO IDEAL ***

      MC8(1,9,1) = 0.0
      MC8(1,9,2) = 0.0
      MC8(1,9,3) = 0.0
      MC8(1,2,1) = 0.0
      MC8(1,2,2) = 0.0
      MC8(1,2,3) = 1.0
      MC8(1,3,1) = 0.0
      MC8(1,3,2) = 0.9334
      MC8(1,3,3) = 0.3580
      MC8(1,4,1) = 0.9334
      MC8(1,4,2) = 0.0
      MC8(1,4,3) = 0.3580
      MC8(1,5,1) = 0.0
      MC8(1,5,2) = -0.9334
      MC8(1,5,3) = 0.3580
      MC8(1,6,1) = -0.9334
      MC8(1,6,2) = 0.0
      MC8(1,6,3) = 0.3580
      MC8(1,7,1) = -0.5650
      MC8(1,7,2) = -0.5650
      MC8(1,7,3) = -0.6010
      MC8(1,8,1) = 0.5650
      MC8(1,8,2) = -0.5650
      MC8(1,8,3) = -0.6010
      MC8(1,9,1) = 0.5650
      MC8(1,9,2) = 0.5650
      MC8(1,9,3) = -0.6010
      MC8(1,10,1) = -0.565
      MC8(1,10,2) = 0.565
      MC8(1,10,3) = -0.601

***** COORDENADAS DO PRISMA TRIGONAL TRI-ENCAPUZADO *****

      MC8(2,1,1) = 0.0
      MC8(2,1,2) = 0.0
      MC8(2,1,3) = 0.0
      MC8(2,2,1) = 1.0
      MC8(2,2,2) = 0.0
      MC8(2,2,3) = 0.0
      MC8(2,3,1) = 0.3520
      MC8(2,3,2) = 0.7040
      MC8(2,3,3) = -0.7100
      MC8(2,4,1) = 0.3520
      MC8(2,4,2) = -0.7040
      MC8(2,4,3) = -0.7100
      MC8(2,5,1) = 0.3520
      MC8(2,5,2) = -0.7040
      MC8(2,5,3) = 0.7100
      MC8(2,6,1) = 0.3520
      MC8(2,6,2) = 0.7040
      MC8(2,6,3) = 0.7100
      MC8(2,7,1) = -0.7040
      MC8(2,7,2) = 0.0
      MC8(2,7,3) = 0.7100

```

```

MC8(2,8,1) = -0.5000
MC8(2,8,2) = -0.8670
MC8(2,8,3) = 0.0
MC8(2,9,1) = -0.7040
MC8(2,9,2) = 0.0
MC8(2,9,3) = -0.7100
MC8(2,10,1) = -0.500
MC8(2,10,2) = 0.8670
MC8(2,10,3) = 0.0

```

***** ESCOLHA DO POLIEDRO *****

```

WRITE (*,*) ' '
WRITE (*,*) ' '
WRITE (*,*) ' ESCOLHA O POLIEDRO DE COORDENACAO'
WRITE (*,*) ' '
WRITE (*,*) ' '
WRITE (*,*) ' 1) ANTI-PRISMA DE ARQUIMEDES MONOENCAPUZADO'
WRITE (*,*) ' '
WRITE (*,*) ' 2) PRISMA TRIGONAL TRI-ENCAPUZADO'
WRITE (*,*) ' '
WRITE (*,210)
210  FORMAT (/, '$   ESCOLHA = ')
    READ (*,*) J

    DO 230, I = 1 , IF7

    WRITE (5,220) NAME(I) (1:4), MC8(J,I,1), MC8(J,I,2), MC8(J,I,3)
220  FORMAT (A4,5X,3F10.5)

230  CONTINUE

    ENDIF

    STOP
    END

```

REFERÊNCIAS

- 1 - STOUT, G. H. & JENSEN, L. H., "X-ray Structure Determination". The MacMillam Company, London. 1973.
- 2 - CULLIT, B. D., "Elements of X-Ray Diffraction". Addison-Weley Publishing Company, INC. Reading, Massachusets, USA, pp. 462 e pp. 60, (1959).
- 3 - BUERGER, M. J., "Elementary Crystallography: an introduction to the fundamental geometry features of crystal". John Wiley, New York, USA, 1956.
- 4 - OLIVA, G., "Introdução aos métodos de determinação de estruturas por difração de raios-X em monocristais: Aplicação a alguns complexos de Lantanóides e metais de transição com ligantes". Tese de mestrado, IFQSC, USP, 1983.
- 5 - DELBONI, L. F., "Estudos da hemoglobina do peixe Leporinus Frederici e determinação de estruturas de pequenas molécula por difração de raios-X". Tese de mestrado, IFQSC, USP, 1991.
- 6 - CARPENTER, G. B., " Principles of Crystal Structure Determination". New York, N.A. Benjamim, Inc, pp. 36-39, 1969.
- 7 - BRIGHAN, E. O., "Fast Fourier Transform". New Jersey, Printice-hall, 1974.
- 8 - PAPOULIOU, A. "The Fourier Integral and It's Applications". New York, McGraw-Hill, pp. 44, 1962.
- 9 - Idem REF. [7], pp. 241.
- 10 - PATTERSON, A. L., Phys. Rev., 46, 372, 1935.
- 11 - HARKER, D., J. Chem. Phys., 4, 381, 1936.
- 12 - Idem REF. [1], pp. 356-360.
- 13 - Idem REF. [1], pp. 205-206.

- 14 - Idem REF. [12], pp. 369-395.
- 15 - BECKER, R. W., "Estudos estruturais de alguns complexos de Lantanóides". Tese de Livre Docência. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 1987.
- 16 - FEYNMAN, R. P., "The Feynman lectures on Physics". Reading, Addison-Wesley, 1963.
- 17 - KARRAKER, D. G., "Coordanation of trivalent lanthanideions". J. Chem. 47(6), pp. 424-430, 1970.
- 18 - COTTON, F. A. & WILKINSON, G., "Advanced inorganic chemistry". 3 ed. New York, Interscience, 1972.
- 19 - PAULING, L., "The nature of chemical bond". 3 ed. New York, Cornell University Press, 1960.
- 20 - HOARD, J. L. & SILVERTON, J. V. "Stereochemistry of discrete eight coordination. I. Basic Analysis". Inorg. Chem., 2(2) : pp. 235-243, 1963.
- 21 - Idem REF. [18].
- 22 - GILLESPIE, R. J., "Electron correlation and molecular sfhere". Can. J. Chem., 38, pp. 818-826, 1960.
- 23 - GILLESPIE, R. J., "The valence-shell electron pair repulse. Theory of directed valency. J. Chem. Ed. 10(6), pp. 295-301, 1963.
- 24 - GILLESPIE, R. J. & NYHOLM, R. S., "Inorganic Chemistry". Quart. Rev., 11, pp. 339-380, 1957.
- 25 - KETTLE, S. F. A., "Coordanation compounds". New York, Appleton, 1969.
- 26 - DREW, M. G. B., "Structures of high coordanation complexes". Coord. Chem. Rev. , 24, pp. 179-275, 1977.

- 27 - Idem REF. [19].
- 28 - BLIGHT, D. G. & KEPERT, D. L., "The stereochemistry of eight-coordination. The effect of bidentate ligands". Inorg. Chem., 11 (7) , pp. 1556-1561, 1972.
- 29 - MUETTERTIES, E. L. & GUGGENBERGER, L. J., "Idealized polytopal forms. Description of real molecules referenced to idealized polygons or polyhedra in geometric reactions path form". J. Am. Chem. Soc., 96(6), pp. 1748-1756, 1974.
- 30 - MUETTERTIES, E. L. & GUGGENBERGER, L. J., "Reaction path analysis. 2. The nine-atom family". J. Am. Chem. Soc., 98(23), pp. 7221-7224, 1976.
- 31 - Idem REF. [29].
- 32 - Idem REF. [29].
- 33 - ROBERTSON, B. E., "Coordination polyhedra with nine and ten atoms". Inorg. Chem., 16(11), pp. 2335-2342, 1977.
- 34 - Idem REF. [25].
- 35 - Idem REF. [25].
- 36 - CASTELLANO, E. E., "Programa para sobreposição de dois conjuntos de vetores relacionados baseado no desenvolvimento proposto por KABSCH^[36]".
- 37 - KABSCH, W., "A solution for the best rotation to relate two sets of vectors". Acta Cryst., A32, pp. 922, 1976.
- 38 - INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY, VOL. IV. The Kynoch Press. Birmingham, England, (1974).
- 39 - WALKER, N. and STUART, D., Acta Cryst. A39, 158-166, (1983).
- 40 - Idem REF. [1], pp. 205.
- 41 - Idem REF. [2], pp. 363.

- 42 - SANTOS, C. O. P. and CASTELLANO, E. E. *Inorg. Chim. Acta.* 110, 1985, pp. 83-86.
- 43 - ALBERTSON J. and ELDING, I., *Acta Cryst., B*, 33, 1977, pp. 1460.
- 44 - CASTELLANO E. E. and BECKER, R. W., *Acta Cryst., B* 37: 61-67, 1981.
- 45 - CASTELLANO E. E. and BECKER, R. W., *Acta Cryst., B* 37: 1998-2001, 1981.
- 46 - JOHNSON, C. K. ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory. Tennessee, USA, 1965.
- 47 - CRABBE, M. J. C. "Desktop Molecular Modeller". Oxford University Press.