Universidade de São Paulo
Instituto de Física e Química de São Carlos

# Estudo de Alguns Complexos de Metal-Aminoácido por Difração de Raios X em Monocristais

*Stella Maris Fabiane*

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos para obtenção do título de Mestre em Física Aplicada

Orientador: *Prof. Dr. Eduardo Ernesto Castellano*

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
1989

USP / IFQSC / SBI
[redacted]
0-2-000013

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

Stella Maris Fabiane APRESENTADA

AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 02 DE agosto DE 1989.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Eduardo E.Castellano Orientador

Dr. Otaciro Rangel Nascimento

Dr. Cesar Cusatis

Patrocínio: CNPq, FAPESP, FINEP

Aos meus pais, Anna Élsie e
Juvelino Fabiane e à minha
irmã, Mariangela.

# Agradecimentos

Ao Prof. Eduardo E. Castellano por ter me introduzido na área de cristalografia e por todos ensinamentos e discussões que possibilitaram a realização deste trabalho.

À Profª. Yvonne P. Mascarenhas, por todo apoio.

Ao Prof. Rafael Calvo, que forneceu as amostras.

Ao Prof. Oscar Piro, pelas valiosas discussões e pelo apoio.

Ao Prof. Glaucius Oliva, pelo apoio e discussões.

Aos Técnicos Carlos A. Trombella e Geraldo Catarino, pelos serviços técnicos prestados com boa vontade e paciência.

Ao Sr. Augusto Lopes da Rocha, pelo preparo das ilustrações.

Ao Sr. Valdir Melchior pela colaboração e assistência na parte computacional.

Aos amigos André, Simone, Carlão, Dalton, Paula e Du, por todo carinho e amizade com que me acolheram.

# Tabela de Conteúdo

**Agradecimentos** ..... iv

**Tabela de Conteúdo** ..... v

**Lista de Figuras** ..... vii

**Lista de Tabelas** ..... x

**Resumo** ..... xi

**Abstract** ..... xii

**Introdução** ..... 1

**Capítulo I**

**Introdução dos Princípios de Difração de Raios X** ..... 2

I.1 Espalhamento por um elétron livre ..... 3

I.2 Espalhamento por um átomo – Fator de espalhamento atômico $f(\vec{S})$ ..... 7

I.3 Espalhamento por uma molécula ..... 11

I.4 Difração por um cristal ..... 12

I.5 O problema das fases ..... 17

**Capítulo II**

**Sínteses de Fourier e Refinamento** ..... 18

II.1 A Função de Patterson ..... 19

II.2 O Método do átomo pesado ..... 23

II.3 Síntese de Fourier-diferença ..... 25

II.4 Refinamento pelo método de mínimos quadrados ..... 28

**Capítulo III**

**Obtenção dos Dados Experimentais** ..... 32

III.1 A Lei de Bragg ..... 33

III.2 A Construção de Ewald ..... 35

III.3 A Câmera de Weissenberg ..... 37

III.3.1 A fotografia de rotação ..... 37

III.3.2 O método de oscilação ..... 40

III.4 O Difratômetro Automático CAD-4 ..... 43

III.4.1 Determinação da matriz de orientação e coleta dos dados ..... 44

III.5 Fatores que afetam a intensidade ..... 48

III.5.1 Fator de Lorentz ..... 49

III.5.2 Fator de Polarização ..... 49

III.5.3 Absorção ..... 50

III.5.4 $|F_{obs}(\vec{h})|$ e seu desvio-padrão σ (Fobs) ..... 51

III.5.5 Fator de Temperatura ..... 51

**Capítulo IV**

**As estruturas cristalinas dos complexos de cobre(II) com os aminoácidos alanina e valina ..... 53**

IV.1 Dados experimentais ..... 54

IV.2 Cobre(II) Bis (D,L-alaninato) monohidratado ..... 56

IV.2.1 Determinação do grupo espacial ..... 56

IV.2.2 Solução e refinamento da estrutura ..... 57

IV.2.3 Descrição da estrutura ..... 62

IV.3 Cobre(II) Bis (L - valinato) monohidratado ..... 65

IV.3.1 Determinação do grupo espacial ..... 65

IV.3.2 Solução e refinamento da estrutura ..... 67

IV.3.3 Descrição da estrutura ..... 69

**Considerações Finais ..... 75**

**Referências Bibliográficas ..... 76**

**Apêndice I ..... 79**

**Apêndice II ..... 85**

# Lista de Figuras


Figura 1.1 campos elétrico e magnético do elétron acelerado, perpendiculares à onda esférica propagada ..... 4

Figura 1.2 polarização da onda incidente ..... 5

Figura 1.3 espalhamento de uma onda de raio X por um volume atômico $dV$ ..... 8

Figura 1.4 representação do vetor **S** em uma esfera de raio $1/\lambda$ ..... 8

Figura 1.5 alguns fatores de espalhamento atômico ..... 10

Figura 1.6 posições dos átomos dentro da cela unitária ..... 11

Figura 1.7 diagrama vetorial ilustrando a onda total espalhada na direção **S** no espaço de difração ..... 12

Figura 1.8 representação da periodicidade cristalina (o eixo $\mathbf{a}_3$, não representado, está fora do plano formado por $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$). ..... 13

Figura 1.9 indexação das celas unitárias ..... 14

Figura 1.10 família de planos perpendiculares à $\mathbf{a}_1$ que obedecem a condição de difração 1.37 ..... 15

Figura 2.1 (a) densidade eletrônica em uma dimensão.(b) mapa de Patterson da parte (a) ..... 20

Figura .2.2 (a) átomos dentro de um cristal. (b) mapa de Patterson de (a) ..... 21

Figura 2.3 efeito dos átomos relacionados por simetria e átomos independentes no mapa de Patterson ..... 22

Figura 2.4 representação no plano complexo do fator de estrutura e suas componentes Real e Imaginária (para um dado **h**) ..... 24

Figura 2.5 diagramas esquemáticos da projeção unidimensional (a) da estrutura total, (b) da estrutura parcial calculada e (c) da diferença entre as duas ..... 26

Figura 2.6 seção da síntese $\Delta\rho$ mostrando o efeito de um pequeno erro na posição ..... 27

Figura 3.1 os três vetores e o vetor **S** é perpendicular ao plano ..... 34

Figura 3.2 a lei de Bragg ..... 35

Figura 3.3 a construção de Ewald. (a) na rede recíproca. (b) na rede direta ..... 36

Figura 3.4 a esfera limite na construção de Ewald ..... 37

Figura 3.5 rotação do cristal em torno de um eixo direto e a intersecção dos planos da rede recíproca com a esfera de reflexão. 38

Figura 3.6 cones de difração interceptando um filme cilíndrico coaxial com o eixo de rotação. 38

Figura 3.7 fotografia de rotação de um cristal e a correspondência com os cones de difração. 39

Figura 3.8 esquema da câmara de Weissenberg e três planos da rede recíproca. 40

Figura 3.9 a câmara de Weissenberg para o módelo de oscilação, com desenho da tela para os cones difratados (b) e filme desenrolado (c). 41

Figura 3.10 (a) linha central de nível zero. (b) aparência da linha central de (a) no filme. 41

Figura 3.11 (a) aparência de uma linha central em um filme de Weissemberg de nível zero. (b) significado das duas linhas retas que aparecem na metade superior do filme. 42

Figura 3.12 reflexões potenciais geradas por uma linha central e duas não-centrais de nível zero girando atavés da esfera de reflexão. 44

Figura 3.13 comparação entre o difratômetro de quatro círculos e o difratômetro Kappa. 45

Figura 3.14 o difratômetro Kappa CAD-4. 46

Figura 3.15 perfil do feixe difratado. 47

Figura 4.1 desenho da estrutura molecular do complexo $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$ mostrando o esquema de numeração dos átomos (molécula de água excluída). 63

Figura 4.2 projeção estereoscópica da estrutura cristalina do complexo $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$. 64

Figura 4.3 fotografia de rotação para $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$. 64

Figura 4.4 (a) fotografia de Weissenberg de nível zero para $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$.(b) fotografia de Weissenberg de nível um para $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$. 66

Figura 4.5 esquema do fragmento da molécula $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$ 73

Figura 4.6 projeção estereoscópica do $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$ 74

Figura 4.7 projeção em um plano perpendicular ao eixo real $\vec{a}$ de uma das camadas do $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$($x = 1/4$). As pontes de hidrogênio estão indicadas por linhas pontilhadas. ..... 74

# Lista de Tabelas


Tabela 4.1 – Principais dados cristalográficos dos complexos $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$ e $Cu(l\text{-}val)_2 \cdot H_2O$ ..... 55

Tabela 4.2 – Parâmetros usados nas medidas e número de reflexões coletadas ..... 55

Tabela 4.3 – Número do posições equivalentes dos grupos espaciais possíveis para $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$ ..... 56

Tabela 4.4 – Mapa de Patterson do $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$ ..... 57

Tabela 4.5 – Posições equivalentes para o grupo espacial C2/c ..... 58

Tabela 4.6 – Vetores interatômicos do grupo espacial C2/c ..... 58

Tabela 4.7 – Coordenadas atômicas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos($Å^2$) para $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$ ..... 60

Tabela 4.8 – Distâncias interatômicas (Å) para $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$ ..... 61

Tabela 4.9 – Angulos (°) em torno do átomo de oxigênio da molécula de água ..... 61

Tabela 4.10 – Distâncias das pontes de hidrogênio (Å) para $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$ (os átomos doador e aceitador estão indicados por D e A, respectivamente). ..... 62

Tabela 4.11 – Fatores de temperatura anisótropicos ($Å^2$) para $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$ ..... 62

Tabela 4.12 – Mapa de Patterson para $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$ ..... 67

Tabela 4.13 – Posições equivalentes para o grupo espacial C2 ..... 67

Tabela 4.14 – Coordenadas atômicas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos ($Å^2$) para $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$ ..... 70

Tabela 4.15 – Distâncias interatômicas (Å) para $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$. ..... 70

Tabela 4.16 – Angulos interatômicos (°) para $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$ ..... 71

Tabela 4.17 – Distâncias (Å) e ângulos (°) das prováveis pontes de hidrogênio para $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$ (os doadores e aceitadores estão representados por D e A, respectivamente). ..... 71

Tabela 4.18 – Melhores planos (por mínimos quadrados), ângulos diédricos(°) entre os planos e ângulos de torção (°) para $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$. ..... 72

# Resumo

Este trabalho consiste em uma introdução teórica dos princípios de difração de raios X e em métodos de determinação de estruturas moleculares e cristalinas aplicados à dois complexos de metal-aminoácido:

Cobre(II) bis (D,L-alaninato) mono-hidratado e

Cobre(II) bis(L-valinato) mono-hidratado.

O complexo $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$ tem fórmula química $Cu(H_2N\ CHCO_2CH_3)_2 \cdot H_2O$ e cristaliza no sistema monoclínico, grupo espacial C2/c com a = 12,087(3) Å, b = 9,583(3) Å, c = 8,973(3) Å, β = 110,85(2)°, $d_{calc}$ = 1,762 g/cm$^3$, Z = 4, F(000) 532(elétrons). Foram utilizadas 737 reflexões independentes com I > 3σ(I), que resultaram em um fator R final 0,032. Nesta estrutura, cada íon cobre(II), localizado em um centro de inversão, está ligado ao nitrogênio da amina e a um dos oxigênios carboxilatos de duas moléculas de alanina relacionadas por simetria em um arranjo planar cristalograficamente perfeito. Dois átomos de oxigênio de moléculas de água relacionadas por simetria completam uma configuração de octaedro alongado em volta do cobre. O átomo de oxigênio da molécula de água está em um vértice comum a dois octaedros vizinhos e está fortemente ligado por ponte de hidrogênio à oxigênios carboxilatos de duas moléculas vizinhas.

Para o complexo $Cu(L\text{-val})_2 \cdot H_2O$, de fórmula química $Cu(H_2N\ CHCO_2\ CH(CH_3)_2)_2 \cdot H_2O$, a cristalização se deu no sistema monoclínico, grupo espacial C2, com a = 21,314(5) Å, b = 9,586(2) Å, c = 7,417(2) Å, β = 108,89(2)°, $d_{calc}$ = 1,454 g/cm$^3$, Z = 4, F(000) = 660(elétrons). Esta estrutura foi resolvida usando 1605 reflexões independentes com I > 3σ(I). A cadeia lateral do aminoácido não pode ser localizada devido à desordem ocupacional, o que resultou em um fator R final 0,12. O íon cobre(II) está coordenado a duas moléculas de valina no centro de uma unidade ligante praticamente planar $N_2O_2$, que forma a base de uma pirâmide quadrada um pouco distorcida com um átomo de oxigênio da água no ápice. Os íons cobre(II) pentacoordenados estão dispostos em camadas paralelas ao plano bc. Cada molécula $Cu(L\text{-val})_2 \cdot H_2O$ está ligada dentro da camada por um par de pontes de hidrogênio relativamente fortes entre o átomo de oxigênio da água e oxigênios carboxilatos de duas moléculas vizinhas.

# Abstract

This work consists of a theoretical introduction to the X-ray diffraction principles and methods of molecular and crystal structure determination applied to two metal-aminoacid complexes: Bis(D,L-alaninato) copper(II) monohydrate and Bis(L-valinato) copper(II) monohydrate.

The complex $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$ has chemical formula $Cu(H_2N\ CHCO_2\ CH_3)_2 \cdot H_2O$ and crystallizes in the monoclinic space group C2/c, with a = 12.087(3) Å, b = 9.583(3) Å, c = 8.973(3) Å, β = 110.85(2)°, $d_{calc}$ = 1.762 g/cm$^3$, Z = 4, F(000) = 532(electrons). 737 independent reflections with $I > 3\sigma(I)$ resulted in a final R-factor 0.032. The Cu(II) ion, at an inversion center, is bonded to the amine nitrogen and to one of the carboxylate oxygens of two symmetrically related alanine molecules in a crystallographically perfect planar arrangement. Two centro-symmetrically related water-oxygen atoms complete an elongated configuration around copper. The water oxygen is at a common apical corner of neighboring coordination octahedra and it is strongly hydrogen-bonded to carboxylate oxygens of other two neighboring molecules.

The complex $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$, with chemical formula $Cu[H_2N\ CHCO_2\ CH(CH_3)_2]_2 \cdot H_2O$, crystallizes in the monoclinic space group C2 with a = 21.314(5) Å, b = 9.586(2) Å, c = 7.417(2) Å, β = 108.89(2)°, $d_{calc}$ = 1.454 g/cm$^3$, Z = 4, F(000) = 660(electrons). The structure was solved employing 1605 independent reflections with $I > 3\sigma(I)$. The aminoacid side chain could not be located in the electron density map due to positional disorder, which resulted a final R-factor 0,12. The Cu(II) ion is in a cis coordination with two valine molecules at a center of an approximately planar $N_2O_2$ ligand set, which forms the basis of a somewhat distorted square pyramid with a water oxygen at its apex. The five-fold coordinated copper ions are arranged in two-dimensional sheets parallel to the *bc* plane. Each $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$ molecule is linked within a sheet by a pair of relatively strong O(N)–H...O hydrogen bond with carboxylate oxygens of two neighboring molecules.

# Introdução

A cristalografia clássica estuda as propriedades físicas dos cristais como tais, isto é, aquelas propriedades que decorrem essencialmente da estrutura periódica microscópica dos mesmos. O próprio arranjo geométrico tridimensional dos átomos que formam o cristal, a chamada estrutura cristalina, é um exemplo destas propriedades. O conhecimento da estrutura é a base indispensável para a interpretação em escala microscópica de qualquer outra propriedade física apresentada pelo sistema. Muitas vezes, entretanto, os sistemas atômicos de interesse não pertencem intrinsecamente ao estado sólido, isto é, suas propriedades de importância decorrem de sua estrutura molecular e não do agregado periódico de um número muito grande das mesmas. Exemplos deste tipo são as moléculas orgânicas que participam de qualquer metabolismo em sistemas biológicos, normalmente em solução. Acontece, porém, que a técnica de determinação da estrutura molecular por difração de raios X precisa, pela sua estrutura físico-matemática, que a molécula em questão seja estudada em algumas de suas formas cristalinas possíveis. Desta maneira, o estudo estrutural molecular precisa necessariamente passar por um estudo cristalográfico conjunto, o que dá a esta técnica o nome um pouco impreciso de *cristalografia de raios X*

No presente trabalho estudamos a estrutura molecular e cristalina de dois complexos de aminoácidos com um metal de transição. Nestes dois exemplos tanto as propriedades moleculares do sistema quanto as propriedades cristalográficas são de particular interesse. As primeiras, porque o sistema pode servir como modelo para estudos muito complexos em metaloproteínas. As segundas porque o sistema condensado apresenta transição de fase antiferromagnética a temperaturas suficientemente baixas. O objetivo da presente dissertação é precisamente o estudo e a aplicação a estes sistemas da técnica de determinação da estrutura molecular e cristalina por difração de raios X como base fundamental para estudos posteriores de outras das suas propriedades.

Os complexos estudados são de cobre com alanina e cobre com valina, e estão descritos no Capítulo IV. Os Capítulos I e II se dedicam à introdução à teoria de difração dos raios X, métodos de determinação de estruturas e uma técnica de refinamento. O Capítulo III trata do equipamento utilizado para a coleta de dados e as correções iniciais dos mesmos.

# Capítulo I

# Introdução dos Princípios de Difração de Raios X

Quando um feixe de raios X interage com um átomo, dois tipos de espalhamento podem ocorrer: o espalhamento Thomson[1] (a onda espalhada tem o mesmo comprimento de onda e a mesma freqüência da radiação incidente, chamada radiação coerente) e o espalhamento Compton[2] (a onda espalhada e a incidente têm comprimentos de onda (e freqüência diferentes), chamada radiação incoerente). Iremos considerar somente o caso do espalhamento Thomson, pois a polarização dos raios espalhados é dada corretamente pela teoria clássica (Thomson[1]), porque o tratamento quântico correto de espalhamento mostra que a soma das intensidades da radiação coerente e incoerente é quase igual à intensidade dada pela teoria clássica[3], e porque a radiação incoerente não contribui para o processo de difração (sendo efetivamente uma radiação de fundo, que é normalmente filtrada pelo aparelho de deteção do sistema utilizado).

Um cristal, quando atravessado por um feixe de raios X, comporta-se como uma rede de difração, já que o comprimento de onda do raio X é de magnitude comparável à periodicidade cristalina.

Este capítulo será dedicado aos processos de espalhamento de raios X por um único elétron, por um conjunto de elétrons ligados em um átomo e por um conjunto de átomos (molécula), à difração de raios X por um cristal, e ao problema das fases, que é o problema fundamental da Cristalografia.

## *I.1 Espalhamento por um elétron livre*

Como a luz visível, raios X também podem ser considerados como ondas eletromagnéticas, com campo elétrico oscilante perpendicular à direção de propagação das ondas.

Se um elétron está localizado no caminho de um feixe de raios X, é colocado em oscilação em torno da sua posição de equilíbrio pelo campo eletromagnético do feixe. Existe, então, uma aceleração e devido a isto, o elétron se torna uma fonte de radiação. Desta forma, diz-se que o elétron espalha a radiação incidente e esta é emitida em forma de ondas esféricas.

A amplitude do campo elétrico do raio X incidente é $\varepsilon_0$ e a carga do elétron é $e$; a força à qual o elétron está submetido é $\varepsilon_0 e$; e a aceleração é então

$$\mathbf{a} = \frac{\varepsilon_0 e}{m} \qquad (1.1)$$

onde $m$ é a massa do elétron.

Considere o elétron na posição $O$ na fig. 1.1, com aceleração $a$ ao longo do eixo Z. Por conseqüência da aceleração do elétron, os campos elétrico e magnético estão em direções tangenciais à esfera.

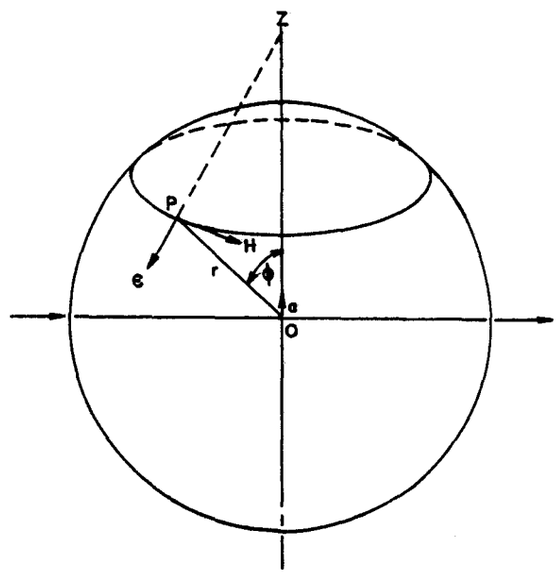


Figura 1.1: **campos elétrico e magnético do elétron acelerado, perpendiculares à onda esférica propagada.**

Tomando-se o ponto P a uma distância $r$ do elétron, o vetor que liga o elétron a P faz um ângulo $\phi$ com o eixo Z. As magnitudes dos campos elétrico e magnético são, de acordo com a teoria clássica[1]:

$$\varepsilon = H = \frac{a e}{r c^2} \operatorname{sen} \phi \qquad (1.2)$$

onde $c$ é a velocidade da luz.

De (1.1) e (1.2) temos:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0 e^2}{m r c^2} \operatorname{sen} \phi \qquad (1.3)$$

A intensidade do feixe é proporcional ao quadrado do seu vetor elétrico, ou seja

$$I = k\varepsilon^2 \qquad (1.4)$$

Então

$$\frac{I}{I_0} = \frac{(k\varepsilon)^2}{(k\varepsilon_0)^2}$$

$$\frac{I}{I_0} = \left( \frac{e^2}{m\,r\,c^2} \operatorname{sen} \phi \right)^2 \qquad (1.5)$$

Em toda essa discussão foi assumido que a radiação incidente tem os vetores elétrico e magnético em direções bem definidas (o feixe é polarizado). Em qualquer arranjo experimental, entretanto, o feixe de raios X não é polarizado, ou seja, os vetores elétrico e magnético podem tomar qualquer direção.

Vamos considerar, agora, o caso em que o feixe de raios X não é polarizado.

O vetor elétrico, representado por $\varepsilon_0$ na fig. 1.2, pode ser separado em duas componentes, uma paralela e outra perpendicular ao plano formado pelas direções de propagação dos feixes direto e refletido (chamadas $\varepsilon_{0\parallel}$ e $\varepsilon_{0\perp}$, respectivamente)

Como $\varepsilon_0$ pode assumir qualquer direção, as duas componentes aparecem com a mesma freqüência e, por conseqüência, as intensidades associadas a estas componentes são iguais.

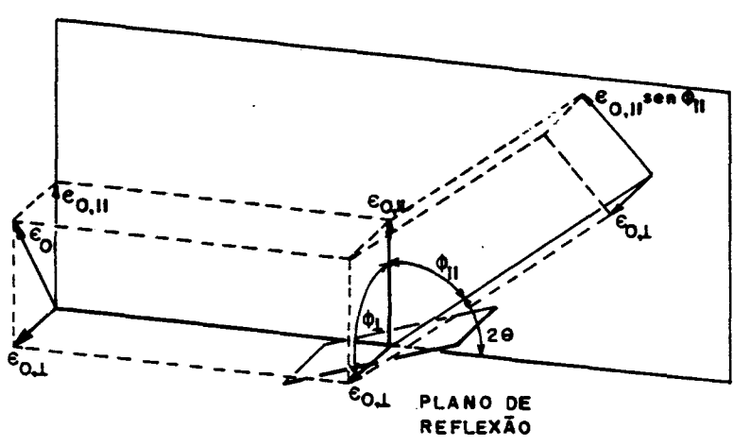


Figura 1.2: polarização da onda incidente

Como a soma das intensidades das componentes é igual à intensidade total, temos:

$$I_{0\perp} + I_{0\parallel} = I_0 \tag{1.6}$$

$$I_{0\perp} = I_{0\parallel} = \frac{1}{2} I_0 \tag{1.7}$$

Mas a intensidade espalhada por um elétron depende do ângulo, e então de (1.5):

$$I_{\parallel} = I_{0\parallel}\left(\frac{e^2}{m\,r\,c^2}\,\mathrm{sen}\,\phi_{\parallel}\right) \tag{1.8}$$

e, de (1.7) e como $\phi_{\parallel} = \frac{\pi}{2} - 2\theta$:

$$I_{\parallel} = \frac{1}{2} I_0\left(\frac{e^2}{m\,r\,c^2}\right)^2 \cos^2 2\theta \tag{1.9}$$

E para $I_{\perp}$ temos:

$$I_{\perp} = I_{0\perp}\left(\frac{e^2}{m\,r\,c^2}\,\mathrm{sen}\,\phi_{\perp}\right)^2 \tag{1.10}$$

com $\phi_{\perp} = \pi/2$ :

$$I_{\perp} = \frac{1}{2} I_0\left(\frac{e^2}{m\,r\,c^2}\right)^2 \tag{1.11}$$

A intensidade total do feixe refletido é, então:

$$\begin{gathered} I = I_{\parallel} + I_{\perp} \\ I = I_0\left(\frac{e^2}{m\,r\,c^2}\right)^2\left[\frac{1}{2}\left(1 + \cos^2 2\theta\right)\right] \end{gathered} \tag{1.12}$$

$$I = I_0\left(\frac{e^2}{m\,r\,c^2}\right)^2 p \tag{1.13}$$

com

$$p = \frac{1}{2}\left(1 + \cos^2 2\theta\right) \tag{1.14}$$

onde $p$ é chamado *fator de polarização* que será discutido mais adiante.

Da eq. 1.13 podemos ver que a intensidade do espalhamento é inversamente proporcional à massa da carga elétrica que está espalhando o feixe. Portanto, o elétron é efetivamente a unidade espalhadora, já que o núcleo é composto de partículas com massa 1840 vezes maior que a do elétron.

## *I.2 Espalhamento por um átomo -- Fator de espalhamento atômico $f(\vec{S})$*

O espalhamento coerente por um elétron livre é independente do ângulo de espalhamento, exceto pelo termo $(1 + \cos^2 2\theta)$ que representa a polarização parcial do feixe espalhado. Num átomo, os elétrons ocupam um volume finito e estão ligados em certos estados de energia bem definidos. Para obter a expressão de espalhamento por um átomo é necessário levar em conta a distribuição espacial dos elétrons. Esta distribuição espacial eletrônica é conhecida precisamente da mecânica quântica somente para o átomo de hidrogênio. Para átomos de número atômico maior, é necessária a introdução de várias aproximações para resolver as equações de onda. Estes cálculos foram feitos por Hartree e Fock[5] (chamado método autoconsistente, é apropriado para átomos leves) e por Thomas e Fermi[6] (aproximação estatística, é útil para átomos mais pesados).

Considere uma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ a uma distância $\mathbf{r}$ em relação ao centro do átomo, e considere que esta densidade eletrônica ocupa um volume $dV$(fig. 1.3). Ignorando por enquanto a polarização, a amplitude da onda espalhada por este elemento de volume será proporcional à carga contida dentro dele, $\rho(\mathbf{r})dV$. A diferença de fase da onda espalhada pelo ponto $\mathbf{r}$ em relação à origem é $\Delta\varphi$:

$$\Delta\varphi(\mathbf{r}) = \frac{2\pi}{\lambda}\Delta x \qquad (1.15)$$

com

$$\Delta x = p + q = \lambda\vec{\mathbf{r}}\,.\left(\vec{\mathbf{s}} - \vec{\mathbf{s}}_0\right) \qquad (1.16)$$

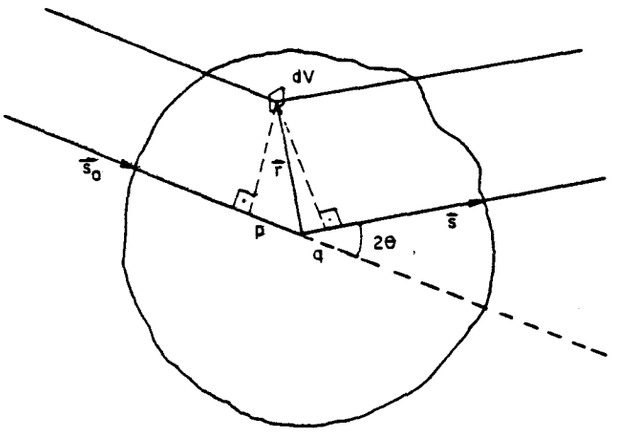


Figura 1.3: espalhamento de uma onda de raio X por um volume atômico *dV*.

definindo por simplicidade:

$$\mathbf{s} - \mathbf{s}_0 = \mathbf{S} \tag{1.17}$$

e

$$|\mathbf{s}| = |\mathbf{s}_0| = \frac{1}{\lambda} \tag{1.18}$$

O vetor **S** é mais facilmente visualizado usando a fig. 1.4.

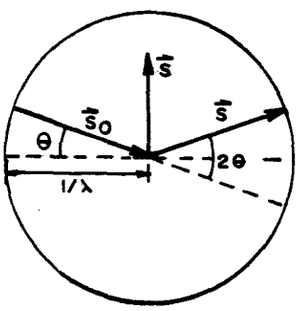


Figura 1.4: representação do vetor **S** em uma esfera de raio $1/\lambda$.

Da fig. 1.4, tem-se por construção, que o vetor **S** tem direção bissetora entre o feixe incidente e o espalhado, e tem módulo $2\frac{\operatorname{sen}\theta}{\lambda}$.

A amplitude da onda espalhada pelo volume *dV* é:

$$df = \exp(i\Delta\varphi)\rho(\mathbf{r})\, dV \tag{1.19}$$

A amplitude da onda espalhada por todo o átomo é a soma das contribuições de todos os elementos de volume do átomo:

$$f(\mathbf{S}) = \int_{V_{at}} \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S})\, dV \qquad (1.20)$$

Esta última expressão é chamada "**fator de espalhamento atômico**", e é a transformada de Fourier da densidade eletrônica do átomo. Algumas curvas deste fator são mostradas na fig. 1.5.

A suposição usualmente feita é que a densidade eletrônica é esfericamente simétrica. Então, o fator de espalhamento atômico é também esfericamente simétrico, ou seja, é independente da direção de **S** e dependente somente da magnitude de **S**. Isto implica também que $\rho(\mathbf{r})$ é centro-simétrica, isto é, $\rho(\mathbf{r}) = \rho(-\mathbf{r})$; e a soma das componentes imaginárias de $f(\mathbf{S})$ se cancelam, resultando em uma soma total real. Com isso, $f(\mathbf{S})$ é real para todo **S**.

Vale a pena notar que quando $\mathbf{S} = 0$:

$$f(0) = \int_V \rho(\mathbf{r})\, dv = Z \qquad (1.21)$$

onde $Z$ é o número total de elétrons do átomo.

Neste tratamento a suposição básica é que o comprimento de onda do feixe incidente é muito menor do que qualquer uma das bordas de absorção do átomo. Se esta condição não é satisfeita, aparece a necessidade de correção para a absorção já que o feixe incidente não é mais totalmente refletido, e sim absorvido em parte, com a sua energia utilizada para excitar elétrons. Esta correção pode ser expressa na forma[7]:

$$f = f_0 + f' + if'' \qquad (1.22)$$

onde $f$ é o fator de espalhamento corrigido, $f_0$ o valor tomado pelas considerações anteriores, e $f'$ e $f''$ são as partes real e imaginária da correção. O fato de haver uma parte imaginária nesta correção significa que há uma pequena mudança na fase da onda espalhada (fenômeno de dispersão).

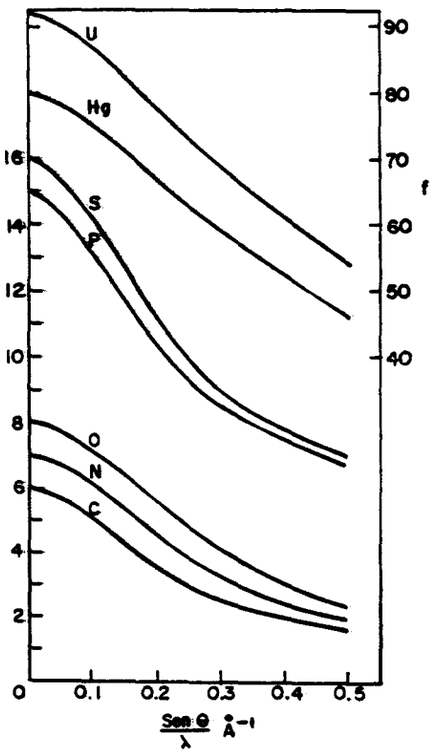


Figura 1.5: alguns fatores de espalhamento atômico.

Normalmente no fator de espalhamento atômico inclui-se um fator de vibração térmica, relacionado com o movimento dos elétrons devido à temperatura, expresso como[8]

$$\exp\left[-B\left(\frac{\operatorname{sen}\theta}{\lambda}\right)^2\right] \tag{1.23}$$

onde $B$ está relacionado com a amplitude quadrática média da vibração atômica $(\overline{u^2})$:

$$B = \frac{8}{3}\pi^2\overline{u^2} \tag{1.24}$$

Então o fator de espalhamento para um átomo real é

$$f = f_0 \exp\left[-B\left(\frac{\operatorname{sen}\theta}{\lambda}\right)^2\right] \tag{1.25}$$

## *I.3 Espalhamento por uma molécula*

Vamos considerar o átomo 1 da fig. 1.6, que está a uma distância **r**, a partir da origem. A mudança da origem do centro do átomo para um ponto qualquer fora deste átomo significa que a distância **r** na equação para o espalhamento por um átomo se torna $\mathbf{r} + \mathbf{r}_1$.

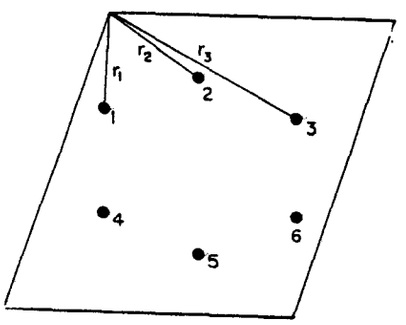


Figura 1.6: posições dos átomos dentro da cela unitária.

Então o espalhamento pelo átomo 1 em relação à nova origem será

$$\mathbf{f}_1(\mathbf{S}) = \int \rho(\mathbf{r}) \exp\left[2\pi i(\mathbf{r} + \mathbf{r}_1)\cdot \mathbf{S}\right] dV \qquad (1.26)$$

$$\mathbf{f}_1(\mathbf{S}) = f_1 \exp\left(2\pi i \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{S}\right) \qquad (1.27)$$

com

$$f_1 = \int \rho(\mathbf{r}) \exp\left(2\pi i \mathbf{r}\cdot \mathbf{S}\right) dV \qquad (1.28)$$

Expressões similares podem ser deduzidas para os outros átomos.

A onda total espalhada pelos átomos é dada pela soma vetorial das contribuições individuais de cada átomo:

$$\mathbf{G}(\mathbf{S}) = \sum_{j=1}^{N} \mathbf{f}_j \qquad (1.29)$$

$$\mathbf{G}(\mathbf{S}) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp\left(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S}\right) \qquad (1.30)$$

O vetor **G**(**S**) está mostrado na fig. 1.7.

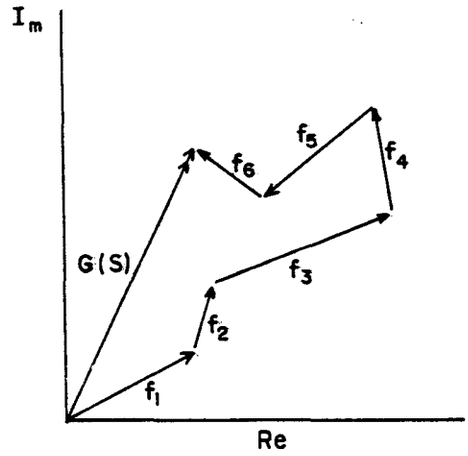


Figura 1.7: diagrama vetorial ilustrando a onda total espalhada na direção **S** no espaço de difração

A equação (1.30) é uma função complexa e varia continuamente sobre todo o espaço de difração **S**. Este espaço de difração é conjugado de Fourier da densidade eletrônica do conjunto final dos átomos, e é conhecido como **espaço recíproco**.

## *I.4 Difração por um cristal*

Um cristal pode ser representado por uma repetição tridimensional de alguma unidade de átomos ou moléculas. A característica essencial é ilustrada na fig. 1.8, onde dois tipos diferentes de átomos ou moléculas representadas por círculos e triângulos são mostradas identicamente repetidas. A repetição é definida por três vetores $\mathbf{a}_1$, $\mathbf{a}_2$, $\mathbf{a}_3$ chamados eixos cristalinos. Somente a magnitude e a direção dos deslocamentos repetitivos tem importância, e, portanto a posição da origem será arbitrária. O paralelepípedo definido pelos três eixos $\mathbf{a}_1\mathbf{a}_2\mathbf{a}_3$, que é o menor volume que repetido irá compor o cristal, é chamado de cela unitária. Este volume é dado por $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$.

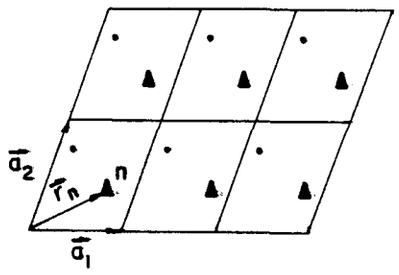


Figura 1.8: representação da periodicidade cristalina (o eixo $\mathbf{a}_3$, não representado, está fora do plano formado por $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$).

Vamos, então, designar as diferentes celas unitárias por três números inteiros, $n_1$, $n_2$, $n_3$ tal que a cela $n_1 n_2 n_3$ é aquela na qual a origem é deslocada por $n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$. Com isso, a posição do n-ésimo átomo na cela unitária $n_1 n_2 n_3$ é dado pelo vetor

$$\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 + \mathbf{r}_n \tag{1.31}$$

Em termos da densidade eletrônica, isto pode ser escrito

$$\rho(\mathbf{r}_n) = \rho(\mathbf{r}_n + \mathbf{t}) \tag{1.32}$$

onde $\mathbf{t}$ representa a periodicidade da rede cristalina e é dado por

$$\mathbf{t} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \tag{1.33}$$

A indexação das celas unitárias em funçãode $n_1$, $n_2$ e $n_3$ é melhor visualizada pela fig. 1.9.

Tendo isso, podemos agora procurar a expressão do espalhamento de raios X por um cristal, e, por simplicidade, vamos considerar somente uma dimensão. Este raciocínio será, em seguida, estendido para três dimensões.

A onda espalhada pela primeira cela unitária é simplesmente $G(\mathbf{S})$, que é dado pela expressão 1.30. A onda espalhada pela segunda cela em relação à mesma origem é $G(\mathbf{S})\exp 2\pi i\mathbf{a}_1\cdot\mathbf{S}$ (porque todos os vetores são deslocados de $\mathbf{a}_1$). A onda espalhada pela n-ésima cela será, então, $G(\mathbf{S})\exp 2\pi i\,(n-1)\mathbf{a}_1\cdot\mathbf{S}$ e a onda total espalhada vai ser dada por

$$F(\mathbf{S}) = \sum_{n=1}^{J} G(\mathbf{S})\exp 2\pi i\,(n-1)\,\mathbf{a}_1\cdot\mathbf{S} \tag{1.34}$$

onde $J$ é o número total de celas unitárias.

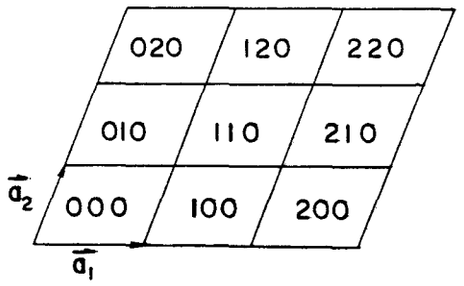


Figura 1.9: indexação das celas unitárias

A onda espalhada por cada cela unitária está fora de fase com a sua vizinha por uma quantidade $2\pi i\mathbf{a}_1\cdot\mathbf{S}$. A condição para que esta interferência de onda seja construtiva é, então:

$$2\pi\,\mathbf{a}_1\cdot\mathbf{S} = 2\pi h \tag{1.35}$$

isto é,

$$\mathbf{a}_1\cdot\mathbf{S} = h \tag{1.36a}$$

onde $h$ é um número inteiro.

Generalizando para três dimensões, temos as condições

$$\mathbf{a}_2\cdot\mathbf{S} = k \tag{1.36b}$$

$$\mathbf{a}_3\cdot\mathbf{S} = l \tag{1.36c}$$

onde $k$; $l$ são também números inteiros.

As eq. 1.36 são conhecidas como *Equações de Laue*, e mostram que o padrão de difração de uma rede (a composta pela seqüência de celas unitárias) é também uma rede. Isto é demonstrado reescrevendo, por exemplo, (1.36a):

$$\mathbf{a}_1\cdot\left(\mathbf{S} - h\,\frac{\hat{\mathbf{a}}_1}{|\mathbf{a}_1|}\right) = 0 \tag{1.37}$$

onde $\hat{\mathbf{a}}_1$ é um vetor unitário na direção de $\mathbf{a}_1$.

Esta equação mostra que $\mathbf{S}$ deve ser nulo ou perpendicular à $\mathbf{a}_1$, sendo que neste caso $\mathbf{S}$ é restrito a assumir valores sobre uma família de planos paralelos perpendiculares à $\mathbf{a}_1$ e espaçados igualmente de $\frac{1}{|\mathbf{a}_1|}$, o que está mostrado na fig. 1.10.

Seguindo este procedimento, chegamos à condições similares para (1.36a) e (1.36b). Quando é feita a interseção destes planos, as direções de difração estão restritas a uma rede de pontos, que é chamada *rede recíproca*

Considerando a rede recíproca definida por três vetores-base $\mathbf{a}_1^*$, $\mathbf{a}_2^*$, $\mathbf{a}_3^*$ o vetor **S** pode ser escrito

$$\mathbf{S} = h\mathbf{a}_1^* + k\mathbf{a}_2^* + l\mathbf{a}_3^* \tag{1.38}$$

e então obtemos as relações

$$\mathbf{a}_1.\mathbf{a}_1^* = \mathbf{a}_2.\mathbf{a}_2^* = \mathbf{a}_3\mathbf{a}_3^* = 1$$
$$\mathbf{a}_1.\mathbf{a}_2^* = \mathbf{a}_1.\mathbf{a}_2^* = \mathbf{a}_2.\mathbf{a}_1^* = \mathbf{a}_2.\mathbf{a}_3^* = \mathbf{a}_3.\mathbf{a}_1^* = \mathbf{a}_3\mathbf{a}_2^* = 0$$

e podemos definir os vetores da rede recíproca em função dos vetores da rede direta:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1^* &= \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{V}} \\ \mathbf{a}_2^* &= \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{V}} \\ \mathbf{a}_3^* &= \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{V}} \end{aligned} \tag{1.39}$$

onde $V$ é o volume da cela unitária e é dado por $\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3$.

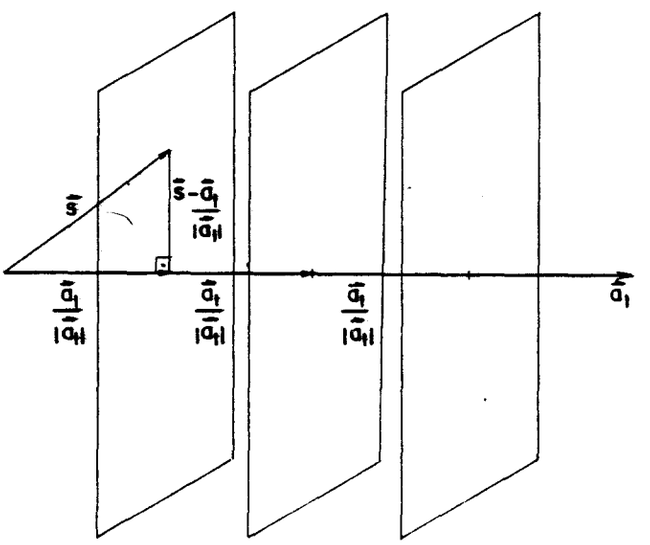


Figura 1.10: família de planos perpendiculares à $\mathbf{a}_1$ que obedecem a condição de difração 1.37.

Voltando à eq (1.34) que descreve a onda total espalhada pelo cristal, temos:

$$\mathbf{F}(\mathbf{S}) = \sum_{n=1}^{J} G(\mathbf{S}) \tag{1.40}$$

ou

$$F(\mathbf{S}) = \sum_{n=1}^{J} \sum_{j=1}^{N} f_j \exp\left(2\pi i\, \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S}\right) \tag{1.41}$$

onde $\mathbf{r}_j$ é o vetor posição do j-ésimo átomo e $J$ é o número de celas unitárias. Mas $\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a}_1 + y_j\mathbf{a}_2 + z_j\mathbf{a}_3$ ($x_j$, $y_j$, $z_j$ são chamadas coordenadas fracionárias de um átomo na cela unitária) e $\mathbf{S}$ é definido por (1.38), então $\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S} = hx_j + hy_j + lz_j$, e podemos escrever:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp\left[2\pi i\left(hx_j + ky_j + lz_j\right)\right] \tag{1.42}$$

F(hkl) é chamado de "*Fator de Estrutura*", e é definido a menos da constante $J$.

Temos, então, que conhecendo a densidade eletrônica podemos chegar ao padrão de difração. Mas o nosso problema é o inverso, ou seja, temos o padrão de difração e queremos saber qual é a densidade eletrônica.

De (1.30):

$$G(\mathbf{S}) = \int_V \rho(\mathbf{r}_j) \exp\left(2\pi i\, \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S}\right) dV \tag{1.43}$$

e de (1.40):

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_V F(\mathbf{S}) \exp\left(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}\right) dV \tag{1.44}$$

Como o vetor $\mathbf{S}$ assume somente valores discretos, a integral (1.44) pode ser substituída por uma soma:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{S}} F(\mathbf{S}) \exp\left(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}\right) \tag{1.45}$$

ou:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h} \sum_{k} \sum_{l} F(hkl) \exp\left(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}\right) \tag{1.46}$$

Até agora, foi assumida apenas a eq. 1.32 como condição de simetria do cristal. Existem outros elementos de simetria internos que geram 230 grupos espaciais[9], todos tabelados[10]. Levando em consideração o grupo espacial, a eq. 1.42 pode ser muito simplificada[11], diminuindo o tempo necessário para os cálculos.

## *I.5 O problema das fases*

Como já vimos antes, a amplitude da onda espalhada por um cristal é dada por (1.42). A intensidade da onda é, então, proporcional à $|F(hkl)|^2$ e a fase da onda espalhada é completamente perdida, o que impossibilita a obtenção da distribuição atômica utilizando diretamente a eq. 1.46.

Como alternativa, existem alguns métodos propostos:

1) Método de Patterson: é uma síntese de Fourier parecida com a eq. (1.46), mas com coeficientes $|F(hkl)|^2$; será analisado no próximo capítulo.

2) Espalhamento Anômalo: explora os comprimentos de onda próximos às arestas de absorção dos átomos do cristal[12].

3) Métodos Diretos: são expressões puramente matemáticas que relacionam fatores de estrutura[13].

4) Substituição Isomorfa: trabalha com as diferenças entre dois ou mais cristais isomorfos[14].

# Capítulo II

# Sínteses de Fourier e Refinamento

Neste capítulo, será descrito um dos métodos citados anteriormente para a determinação de estruturas: a função de Patterson. Na seqüência, virão o método do átomo pesado, a síntese de Fourier-diferença e o método de refinamento por mínimos quadrados.

## *II.1 A Função de Patterson*

A única medida das ondas difratadas por um cristal possível de se obter é a intensidade, proporcional a $|F(hkl)|^2$. Conhecendo apenas isto, A. L. Patterson derivou uma síntese de Fourier com coeficientes $|F(hkl)|^2$, definida como:

$$P(\mathbf{u}) = \int_{VCU} \rho(\mathbf{r})\,\rho(\mathbf{r}+\mathbf{u})\,dV \qquad (2.1)$$

onde $\rho(\mathbf{r})$ é a densidade eletrônica em uma posição $x\mathbf{a} + y\mathbf{b} + z\mathbf{c}$ e $\rho(\mathbf{r} + \mathbf{u})$ é a densidade eletrônica em $(c + u)\mathbf{a} + (y + v)\mathbf{b} + (z + w)\mathbf{c}$. Escrevendo

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h})\exp(-2\pi i\mathbf{r}\cdot\mathbf{h}) \qquad (2.2)$$

$$\rho(\mathbf{r}+\mathbf{u}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{h}'} F(\mathbf{h}')\exp\left[-2\pi i(\mathbf{r}+\mathbf{u})\cdot\mathbf{h}'\right] \qquad (2.3)$$

onde

$$\mathbf{h} = h\,\mathbf{a}^* + k\,\mathbf{b}^* + l\,\mathbf{c}^* \qquad (2.4)$$

e a soma sobre $\mathbf{h}$ representa a soma tripla sobre h, k, l. Então

$$P(\mathbf{u}) = \frac{1}{V^2}\sum_{\mathbf{h}}\sum_{\mathbf{h}'} F(\mathbf{h})F(\mathbf{h}')\exp(-2\pi i\mathbf{u}\cdot\mathbf{h}')\int \exp -2\pi i\mathbf{r}\cdot(\mathbf{h}+\mathbf{h}')\,dV \qquad (2.5)$$

mas a integral é sempre zero, a não ser que $\mathbf{h}' = -\mathbf{h}$ quando é igual à $V$.

$$P(\mathbf{u}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h})F(-\mathbf{h})\exp(+2\pi i\mathbf{u}\cdot\mathbf{h}) \qquad (2.6)$$

E, pela lei de Friedel[17], $|F(\mathbf{h})| = |F(-\mathbf{h})|$

$$P(\mathbf{u}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{h}} |F(\mathbf{h})|^2\exp(2\pi i\mathbf{u}\cdot\mathbf{h}) \qquad (2.7)$$

ou

$$P(u, v, w) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=0}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(uh + vk + wl) \qquad (2.8)$$

Da eq. (2.1), podemos ver que P(**u**) será diferente de zero somente se ρ(**r**) e ρ(**r** + **u**) forem diferentes de zero. Isto implica que **u** = **0** ou **u** é um vetor interatômico.

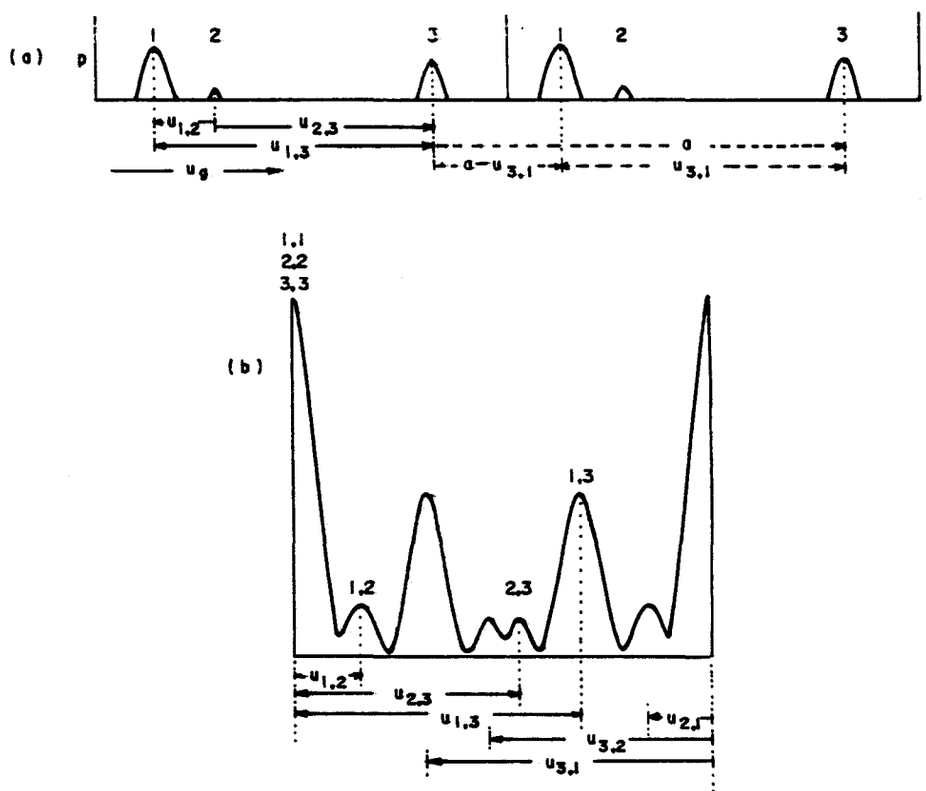


Figura 2.1: (a) densidade eletrônica em uma dimensão.(b) mapa de Patterson da parte (a).

Então, se há um conjunto de átomos em posições $\mathbf{r}_j$ ($j$ = 1, $N$) estes irão gerar um conjunto de picos de Patterson em posições $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ para $i$ = 1, $N$ e $j$ = 1, $N$ Teremos, então, $N^2$ picos, sendo que os $N$ vetores nulos (autovetores) darão um grande pico na origem, que pode ser visto de (2.7):

$$P(0) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} |F(\mathbf{h})|^2 \qquad (2.9)$$

Os outros vetores aparecem como pares centro-simétricos $\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ e $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i$. Esta série pode ser mais facilmente interpretada usando a fig. 2.1

(caso unidimensional). Considere a variação da densidade eletrônica numa cela de comprimento *a* (fig. 2.1a). Esta função tem 3 máximos, chamados 1, 2, 3, cada um correspondendo ao centro de um átomo. Entre átomos a densidade eletrônica tem valores desprezíveis. Os máximos são separados por três vetores de comprimento $u_{12}$, $u_{13}$, $u_{23}$, e pelos vetores simétricos $u_{21}$, $u_{31}$, $u_{32}$.

Vamos, agora, generalizar a fig.2.1 para três dimensões. Considerando três picos de densidade eletrônica em $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$ e $\mathbf{r}_3$, a diferença entre eles é $\mathbf{u}_{12}$, $\mathbf{u}_{13}$, $\mathbf{u}_{23}$ e os simétricos $\mathbf{u}_{21}$, $\mathbf{u}_{31}$, $\mathbf{u}_{32}$, além do pico dos autovetores.

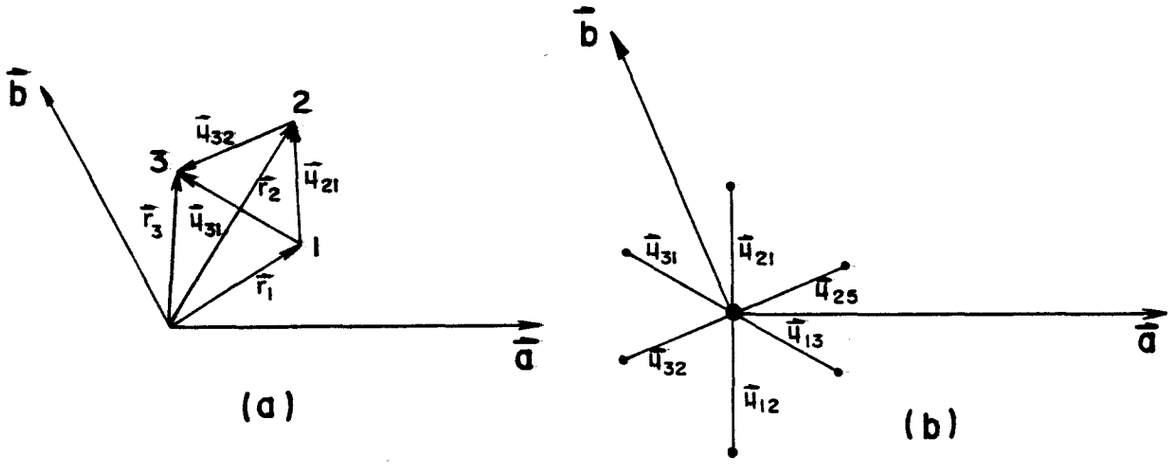


Figura 2.2: (a) átomos dentro de um cristal. (b) mapa de Patterson de (a)

Desta figura, pode-se ver mais claramente que o mapa de Patterson é centro-simétrico. Todos os arranjos possíveis para um mapa de Patterson são restritos à 24 grupos espaciais (os que contém centro de inversão), corespondendo aos 11 grupos de Laue (que são os grupos resultantes da adição de um centro de simetria aos 32 grupos puntuais). Pode-se, então, mostrar que as seguintes regras são válidas quando é feito um mapa de Patterson:

1) todas as funções de Patterson são centro-simétricas.

2) o tipo de rede (primitiva, centrada de face, corpo, etc...) é o tipo de rede do grupo espacial original.

3) o grupo espacial é derivado do grupo original trocando todos os elementos de simetria translacional (eixos helicoidais e planos de reflexão-translação) pelos correspondentes elementos de simetria

não-translacional (eixos de ordem *n* e espelhos) e adicionando um centro de simetria se este ainda não está presente.

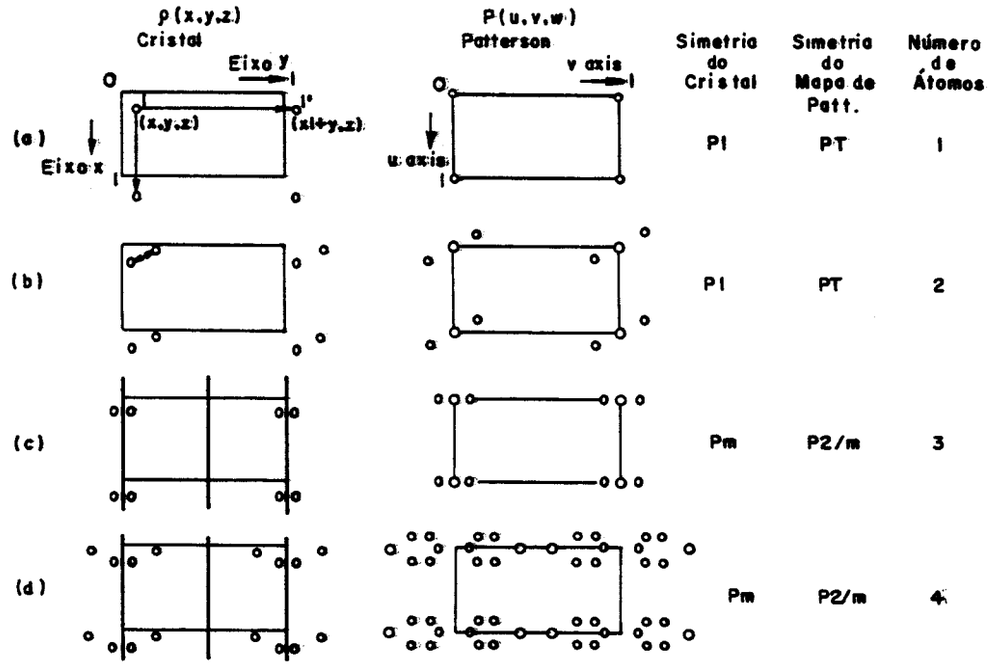


Figura 2.3: **efeito dos átomos relacionados por simetria e átomos independentes no mapa de Patterson.**

A simplificação produzida por estas regras é realçada particularmente em casos de grupos espaciais com baixa simetria. Os mapas de Patterson de cristais triclínicos mostram simetria $P\bar{1}$, dos monoclínicos $2/m$ ($P2/m$, $C2/m$, dependendo do tipo da rede) e dos ortorrômbicos mostram simetria $mmm$ ($Pmmm$, $Cmmm$, $Fmmm$ ou $Immm$).

Na fig. 2.3 são mostrados algumas celas unitárias e os correspondentes mapas de Patterson.

De (1.42) e de (1.21) temos:

$$P(0) \propto \sum_{j=1}^{N} Z_j^2 \qquad (2.10)$$

A cela unitária do mapa de Patterson tem o mesmo tamanho e forma da cela unitária do cristal, mas acomoda $N^2$ picos ($N$ na origem e $N(N-1)$ fora da origem) em vez de somente $N$ e é, então, relativamente "superlotado". Então, os picos no espaço de Patterson tendem a se superpor

quando há muitos átomos na cela unitária, sendo esta uma característica que introduz dificuldades no processo de resolução da função em termos da correta distribuição dos átomos em um cristal.

Outra característica importante é a existência de picos que aparecem de átomos relacionados por simetria. Estes picos foram notados pela primeira vez por Harker, em 1936, e aparecem em certas regiões do espaço de Patterson. Estas regiões podem ser linhas (chamadas *linhas de Harker*) ou planos (*seções de Harker*). Por exemplo, para o grupo espacial *P2*, temos as seguintes posições relacionadas por simetria: *(x, y, z)* e *(-x, y, -z)*. O vetor diferença entre estas posições é *(2x, 0, 2z)*, que é a seção de Harker *(u, 0, w)*. Para o grupo *Pm*, as posições gerais são *(x, y, z)* e *(x, -y, z)*. A diferença é *(0, 2y, 0)*, uma linha de Harker *(0, v, 0)*. No caso dos grupos espaciais com centro de inversão, temos as posições *(x, y, z)* e *(-x, -y, -z)* com a diferença *(2x, 2y, 2z)*. Nesta situação os picos de Harker estão em posições gerais no espaço de Patterson.

## *II.2 O Método do átomo pesado*

Como já foi visto antes, a função de Patterson é proporcional ao produto de duas densidades eletrônicas, sendo esta última quantidade proporcional aos números atômicos dos átomos relacionados pelo vetor **u**.

A maior utilidade da função de Patterson é em estruturas com poucos átomos pesados e a maioria de átomos leves. Quando é feita a síntese de Fourier com coeficientes $|F(\mathbf{h})|^2$, teremos os picos mais intensos relacionando os átomos pesados, e podemos então inferir à estes as suas posições na cela unitária.

Vamos supor, então, um cristal que contém um grande número de átomos leves (*L*) e um pequeno número de átomos pesados (*P*). Reescrevendo F(**h**):

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{n_p=1}^{P} f_{n_p} \exp\left(2\pi i \mathbf{h}\cdot\mathbf{r}_{n_p}\right) + \sum_{n_l=1}^{L} f_{n_l} \exp\left(2\pi i \mathbf{h}\cdot\mathbf{r}_{n_l}\right) \qquad (2.11)$$

$$F(\mathbf{h}) = F_P(\mathbf{h}) + F_L(\mathbf{h}) \qquad (2.12)$$

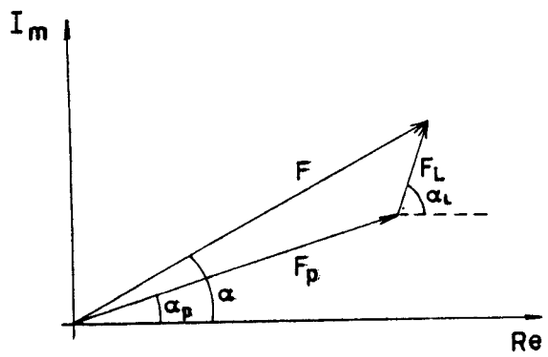


Figura 2.4: representação no plano complexo do fator de estrutura e suas componentes Real e Imaginária (para um dado **h**).

Podemos representar estes fatores de estrutura no plano complexo, como é feito na fig. 2.4.

Em prática, os dados observados ($|F_{obs}(\mathbf{h})|$) em escala apropriada substituem $|F(\mathbf{h})|$, e $F_p(\mathbf{h})$ se refere às posições conhecidas dos átomos pesados.

O Método do átomo pesado consiste em supor que a fase $\alpha$ da estrutura total é muito próxima da fase $\alpha_p$ dos átomos pesados. Então, é calculada a série de Fourier:

$$F(\mathbf{h}) = |F_{obs}(\mathbf{h})| \exp[i\,\alpha_p(\mathbf{h})] \tag{2.13}$$

Com esta série, o mapa de Fourier pode apresentar também picos relacionados aos átomos leves. Introduzindo as posições destes átomos leves em um novo mapa de Fourier, temos que a fase total calculada se aproxima mais da fase real $\alpha$ e seguindo este procedimento pode-se chegar à estrutura real.

Para que o método do átomo pesado funcione, é necessário que a diferença $\alpha$ - $\alpha_p$ seja pequena. Uma "medida" para sabermos se o método do átomo pesado é aplicável é calcular a razão

$$r = \frac{\sum_{n_p=1}^{P} Z_{n_p}^2}{\sum_{n_l=1}^{L} Z_{n_l}^2} \tag{2.14}$$

onde $Z$ são os respectivos números atômicos ($n_p$ referente aos átomos pesados e $n_l$ aos leves). Os valores de $r$ apropriados ao método estão em torno de 1,0. Se $r$ for grande, a contribuição dos átomos pesados tendem a encobrir as contribuições dos átomos leves, e estes são difíceis de se localizar no mapa de densidade eletrônica. No caso oposto ($r$ pequeno), a fase $\alpha_p$ é muito diferente da fase real $\alpha$, e a suposição básica do método é violada, tornando-se impossível utilizá-lo.

### *II.3 Síntese de Fourier-diferença*

Nos estágios finais da localização dos átomos de uma estrutura determinada parcialmente pelo método do átomo pesado, podemos encontrar dificuldades para determinar as posições dos átomos leves, pois os átomos pesados causam flutuações de fundo nos mapas de Fourier, muitas vezes com altura comparável aos picos dos átomos leves. Para eliminar estas flutuações, um mapa de Fourier-diferença pode ser feito, simplesmente subtraindo a contribuição dos átomos pesados (e dos átomos leves já encontrados).

Além das flutuações, alguns erros não são revelados pelos mapas de Fourier:

a) átomos em posições completamente erradas tendem a retornar às mesmas posições pelo processo de Fourier, mas às vezes com uma densidade eletrônica relativamente baixa.

b) à átomos corretamente posicionados podem ter sido relacionados o número atômico errado (Z = 7 por Z = 8) ou um fator de temperatura errado.

c) pequenas correções às coordenadas fracionárias podem ser difíceis de serem realizadas por um mapa de Fourier.

Para ver melhor como funciona a série de Fourier-diferença, vamos considerar duas sínteses: uma em termos dos dados obtidos:

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{h}} |F_{obs}(\mathbf{h})| \exp\left(-2\pi i\mathbf{h}\cdot\mathbf{r} + i\alpha(\mathbf{h})\right) \qquad (2.15)$$

e outra em função dos fatores já conhecidos (calculados):

$$\rho_c(\mathbf{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{h}} |F_c(\mathbf{h})| \exp\left(-2\pi i\mathbf{h}\cdot\mathbf{r} + i\alpha_c(\mathbf{h})\right) \qquad (2.16)$$

Tomando a diferença entre as duas séries e considerando que a diferença $\alpha - \alpha_c$ é muito pequena:

$$\rho_0(\mathbf{r}) - \rho_c(\mathbf{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{h}} \left(|F_0(\mathbf{h})| - |F_c(\mathbf{h})|\right) \exp\left(-2\pi i\mathbf{h}\cdot\mathbf{r} + i\alpha_c(\mathbf{h})\right) \qquad (1.17)$$

ou

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{h}} \left(|F_0(\mathbf{h})| - |F_c(\mathbf{h})|\right) \exp\left(i\phi_c(\mathbf{h}) - 2\pi i\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}\right) \qquad (1.18)$$

onde $\alpha_c$ pelo método do átomo pasado é $\alpha_p$.

Uma ilustração desta série é dada na fig. 2.5.

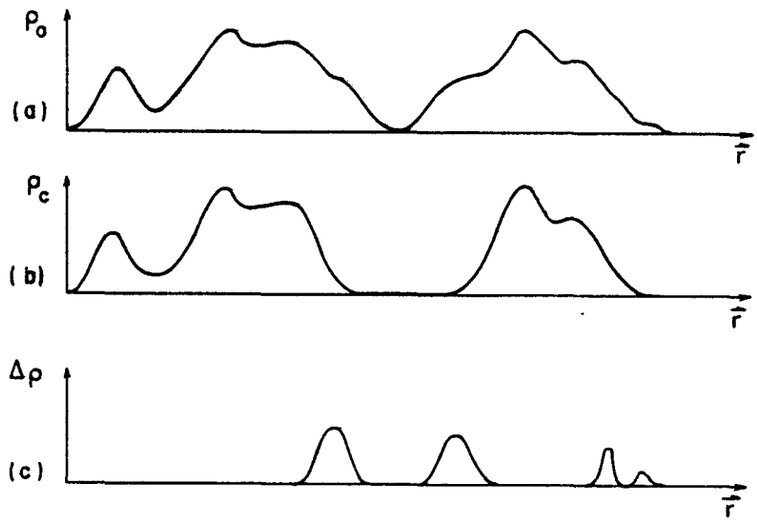


Figura 2.5: diagramas esquemáticos da projeção unidimensional (a) da estrutura total, (b) da estrutura parcial calculada e (c) da diferença entre as duas.

A síntese de Fourier-diferença tem propriedades muito poderosas:

a) átomos incorretamente colocados correspondem à regiões de alta densidade eletrônica $\rho_c(\mathbf{r})$ e baixa densidade eletrônica $\rho_0(\mathbf{r})$. $\Delta\rho(\mathbf{r})$ é então negativa nestas regiões.

b) átomos corretamente posicionados mas com pequeno número atômico ou alto fator de temperatura mostram uma pequena área positiva em $\Delta\rho$. A situação oposta mostra picos negativos em $\Delta\rho$.

c) um átomo que precisa uma pequena correção na posição tende a ficar em uma área negativa ao lado de um pequeno pico positivo

(fig. 2.6). A correção é aplicada movendo o átomo em direção à área positiva.

d) átomos muito leves, como hidrogênio, podem ser revelados pela síntese $\Delta\rho$ quando as fases estão essencialmente corretas.

e) quando a estrutura proposta está correta, a síntese $\Delta\rho$ está efetivamente dentro de 3 vezes o devio padrão da densidade eletrônica.

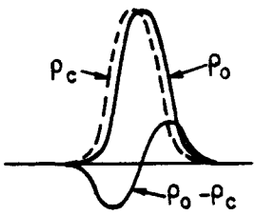


Figura 2.6: seção da síntese $\Delta\rho$ mostrando o efeito de um pequeno erro na posição.

Para melhorar a eficiência da síntese de Fourier-diferença, G. A. Sim[19,20] mostrou que pode ser usado um sistema de pesos para a série (2.15). Sim sugeriu que o melhor sistema de pesos é aquele que resulta no erro quadrático médio mínimo no mapa de densidade eletrônica. Os pesos são definidos por:

$$W = \frac{I_1(X)}{I_0(X)} \tag{2.19}$$

onde $I_0$ e $I_1$ são respectivamente as funções de Bessel modificadas do primeiro tipo de ordem zero e um, respectivamente, e X é definido por

$$X = \frac{2|F(\mathbf{h})||F_p(\mathbf{h})|}{\sum_{n_l=1}^{L} f_{n_l}^2(\mathbf{h})} \tag{2.20}$$

e a série usada seria

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V}\sum_{\mathbf{h}} \left(W|F_0(\mathbf{h})| - |F_c(\mathbf{h})|\right) \exp\left(i\phi_c(\mathbf{h}) - 2\pi i\mathbf{h}\cdot\mathbf{r}\right) \tag{2.21}$$

## *II.4 Refinamento pelo método de mínimos quadrados*

Em qualquer situação sobredeterminada há mais observações do que parâmetros disponíveis. O caso mais simples é quando cada observação depende linearmente dos parâmetros. Considere os parâmetros $x_1, x_2, ..., x_n$ e as observações $b_1, b_2, ..., b_m$. As equações obtidas são:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^{n} a_{1j} x_j &= b_1 \\ \sum_{j=1}^{n} a_{2j} x_j &= b_2 \\ &\vdots \\ \sum_{j=1}^{n} a_{mj} x_j &= b_m \end{aligned} \qquad (2.22)$$

onde são dados os $a_{ij}$ e os $b_i$. Se $m < n$ não há solução única para o sistema, e é necessário fazer mais observações para aumentar o número de equações. Se $m = n$ as equações podem ser resolvidas exatamente, mas a solução não dá nenhuma "medida" da precisão dos $b_i$ nem dos $x_j$ obtidos. Se $m > n$ a situação é sobredeterminada e não podemos (em geral) satisfazer as equações exatamente. Devemos, então, procurar a solução que melhor se ajusta às equações. Chamando $d_i$ o erro da i-ésima equação para dados $x_j$ podemos escrever:

$$d_i = \sum_{j=1}^{n} a_{ij} x_j - b_i \qquad (2.23)$$

Para termos a melhor solução, devemos ter o erro minimizado. Para o método dos mínimos quadrados, a função mais apropriada é

$$E = \sum_{i=1}^{m} d_i^2 \qquad (2.24)$$

quando todas as equações (2.18) são independentes e igualmente confiáveis. Quando os erros nas equações podem estar interligados, a melhor função é a que leva em conta esta situação, ou seja, a que atribui um "peso" para cada erro:

$$M = \sum_{i=1}^{m} \omega_i d_i^2 \qquad (2.25)$$

onde $\omega_i$ é um peso aplicado a cada $d_i$ de tal forma que todas as medidas tenham igual valor estatístico[21]. Deve-se notar que as equações devem ser independentes. Minimizando a função *M*:

$$\frac{\partial M}{\partial x_k} = 2\sum_{i=1}^{m} \omega_i d_i \frac{\partial d_i}{\partial x_k} = 0 \qquad (2.26)$$

usando (2.1a):

$$\sum_{i=1}^{m} \omega_i a_{ij}\left(\sum_{k=1}^{m} a_{ik}x_k - b_i\right) = 0 \qquad (2.27)$$

$$\sum_{i=1}^{m} \omega_i a_{ij}\left(\sum_{k=1}^{n} a_{ik}x_k\right) = \sum_{i=1}^{m} \omega_i a_{ij} b_i \qquad (2.28)$$

Estas equações (2.28) são conhecidas como "equações normais para $x_k$". Há uma equação para cada $j$ (de 1 até $n$), e então temos um sistema com $n$ equações para $n$ incógnitas, que pode ser resolvido exatamente para os $x_j$ que minimizam *M*, sem a ajuda de estimativas aproximadas.

No caso de análise de estruturas cristalinas, temos tipicamente a função

$$F_{calc}(\mathbf{h}) = \sum_{i=1}^{n} f_i \exp(2\pi i \mathbf{h}\cdot\mathbf{r}_i) \qquad (2.29)$$

A quantidade observada é $|F_{obs}(\mathbf{h})|$ e é comparada à $|F_{calc}(\mathbf{h})|$ que variam não-linearmente com $\mathbf{r}_i$. Para linearizar a função, é só desenvolvê-la em uma série de Taylor, desprezando os termos quadráticos e de ordem superior (supondo que estes são muito pequenos). Supondo que os parâmetros são $p_1, \ldots, p_n$ (incluindo posições, vibrações e escala), escolhemos a função a ser minimizada:

$$M = \sum_{i=1}^{m} \omega_i\left(|F_{oi}| - |F_{ci}|\right)^2 \qquad (2.30)$$

A série de Taylor para (2.26) fica:

$$|F_{ci}| = |F_{ci}|_0 + \sum_{j=1}^{n} (p_j - p_{j0}) \frac{\partial F_{ci}}{\partial p_j} + \ldots \qquad (2.31)$$

onde $p_{j0}$ são os valores iniciais dos $p_j$ que resultam em $|F_{ci}| = |F_{ci}|_0$.
Podemos, então, obter equações similares à (2.22):

$$\sum_{j=1}^{n} (p_j - p_{j0}) \left( \frac{\partial |F_{ci}|}{\partial_{pj}} \right)_0 = |F_{oi}| - |F_{ci}|_0 \qquad (2.32)$$

e $|F_{ci}|$ foi substituido por $|F_{oi}|$ porque os parâmetros $p_j$ reduzem a zero a diferença entre $|F_o|$ e $|F_c|$. Desta forma, identificamos os $x_j$ das equações anteriores como $(p_j - p_{j0})$, $a_{ij}$ como $\frac{\partial |F_{ci}|}{\partial_{pj}}$ e $b_i$ como $|F_{oi}| - |F_{ci}|_0$.

As equações normais obtidas são, então:

$$\sum_{i=1}^{m} \omega_i \left( \frac{\partial F_{ci}}{\partial_{pj}} \right) \sum_{k=1}^{n} \left( \frac{\partial F_{ci}}{\partial_{pk}} \right) (p_k - p_{k0}) = \sum_{i=1}^{m} \omega_i \left( \frac{\partial F_{ci}}{\partial_{pj}} \right) (|F_{oi}| - |F_{ci}|) \qquad (2.33)$$

Como estas equações foram obtidas desprezando os termos de ordem superior à $(p_j - p_{j0})$ e derivadas de ordem superior à $\frac{\partial |F_{ci}|}{\partial_{pj}}$, geralmente não temos o resultado exato e podemos ser levados à um conjunto de parâmetros pior do que o inicial. Mas a linearidade de $|F_c|$ com os parâmetros é boa dentro de uma pequena faixa de erros posicionais, e o método de Patterson (ou métodos diretos) normalmente leva à posições precisas o suficiente para evitar divergência no refinamento pelo método de mínimos quadrados.

O método normalmente converge, mas como não dá diretamente os ajustes desejados, é necessário repetir os cálculos até que fique evidente que um novo ciclo de refinamento irá produzir mudanças insignificantes. Isto pode ser feito considerando, a cada ciclo, a relação

$$Q = \frac{p_j - p_{j0}}{\sigma(p_j)} \qquad (2.34)$$

para cada parâmetro, onde $\sigma(p_j)$ é o desvio padrão do parâmetro $p_j$. O refinamento atinge um bom estágio quando o fator $Q$ é de aproximadamente 0,02 ou menos.

Uma forma de medir a qualidade do modelo proposto para a estrutura é o índice de discordância $R$ dado por:

$$R = \frac{\sum_{\mathbf{h}} (|F_{obs}(\mathbf{h})| - |F_{calc}(\mathbf{h})|)}{\sum_{\mathbf{h}} |F_{obs}(\mathbf{h})|} \qquad (2.35)$$

e o índice *R* pesado:

$$R_w = \frac{\sum_{\mathbf{h}} \sqrt{\omega(\mathbf{h})}\left(|F_0(\mathbf{h})| - |F_c(\mathbf{h})|\right)}{\sum_{\mathbf{h}} \sqrt{\omega(\mathbf{h})}\left(|F_0(\mathbf{h})|\right)} \qquad (2.36)$$

# Capítulo III

# Obtenção dos Dados Experimentais

Nos dois primeiros capítulos, foi desenvolvida a teoria básica introdutória à determinação de estruturas cristalinas por difração de raios X. Agora estamos interessados em saber como coletar dados, especificamente com dois tipos de aparelhagens (a câmara de Weissenberg e o difratômetro automático CAD4), e como processá-los. Para isso, começaremos com uma melhor visualização do fenômeno da difração de raios X com a lei de Bragg e a construção de Ewald. Em seguida, virão os métodos de coleta de dados usando monocristais e o processamento inicial dos dados coletados.

## *III.1 A Lei de Bragg*

Como foi visto no cap. I, as condições de Laue (eq. 1.36) definem o vetor **S** no espaço recíproco. Reescrevendo estas equações, temos

$$\begin{aligned} \mathbf{S}\cdot\left(\frac{\mathbf{a}}{h}-\frac{\mathbf{b}}{k}\right) &= 0 \\ \mathbf{S}\cdot\left(\frac{\mathbf{a}}{h}-\frac{\mathbf{c}}{l}\right) &= 0 \\ \mathbf{S}\cdot\left(\frac{\mathbf{b}}{k}-\frac{\mathbf{c}}{l}\right) &= 0 \end{aligned} \qquad (3.1)$$

e chegamos à conclusão que ou **S** = 0 ou os vetores entre parênteses são zero, ou **S** é perpendicular aos vetores diferença. No caso de ser nulo, temos que os feixes incidente e difratado estão na mesma direção. Quando a diferença $\frac{\mathbf{a}}{h}-\frac{\mathbf{b}}{k}$ ou qualquer um dos vetores diferença entre parênteses em (3.1) for nula, a rede recíproca em questão é bidimensional, o que é impossível para um cristal. Então, a alternativa possível é a em que o vetor **S** é perpendicular à $\frac{\mathbf{a}}{h}-\frac{\mathbf{b}}{k}$, $\frac{\mathbf{a}}{h}-\frac{\mathbf{c}}{l}$ e $\frac{\mathbf{b}}{k}-\frac{\mathbf{c}}{l}$. Estes três vetores formam um plano, e **S** é perpendicular à este plano (fig. 3.1).

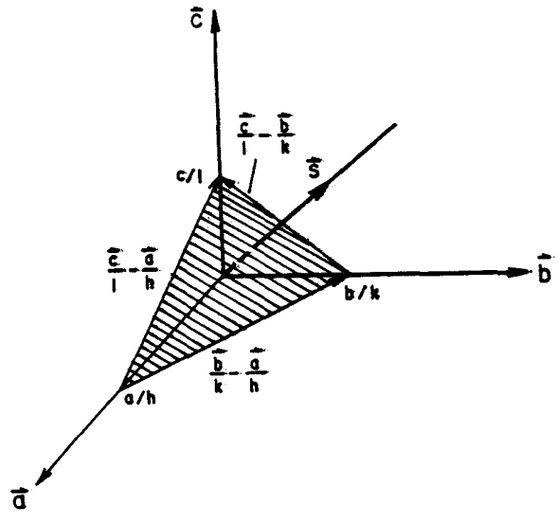


Figura 3.1: os três vetores e o vetor **S** é perpendicular ao plano.

A distância deste plano à origem é dada pela projeção de um dos vetores $\frac{\mathbf{a}}{h}, \frac{\mathbf{b}}{k}, \frac{\mathbf{c}}{l}$ na direção de **S** $\left(\text{que é } \frac{\mathbf{S}}{|\mathbf{S}|}\right)$. Temos, então:

$$d_{hkl} = \frac{\mathbf{a}}{h} \cdot \frac{\mathbf{S}}{|\mathbf{S}|} \tag{3.2}$$

$$d_{hkl} = \frac{h}{h|\mathbf{S}|} = \frac{1}{|\mathbf{S}|} \tag{3.3}$$

ou

$$|\mathbf{S}| = \frac{1}{d_{hkl}} \tag{3.4}$$

e o módulo do vetor **S** é o inverso da distância do plano *hkl* à origem. Da fig. 1.4, temos que

$$|\mathbf{S}| = \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{\lambda} \tag{3.5}$$

e, substituindo em (3.4):

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{\lambda} \tag{3.6}$$

rearranjando, temos:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \operatorname{sen} \theta \tag{3.7}$$

que é a lei de Bragg[22]. A fig. 3.2 mostra os planos hkl e os feixes incidente e difratado na condição em que a eq. 3.7 é obedecida.

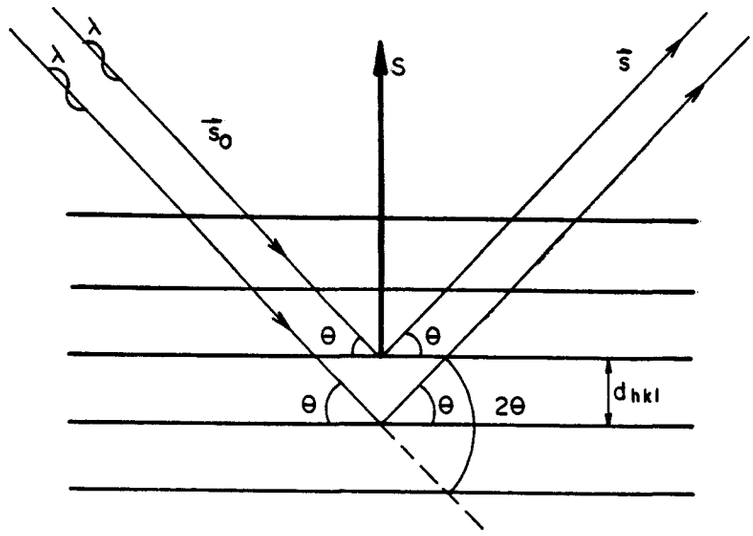


Figura 3.2: a lei de Bragg.

Os índices *h, k, l* são conhecidos como índices de Miller[23] e definem o plano cristalino que está em condições de difração.

É interessante notar que a lei de Bragg não está na forma usual $n\lambda = 2d \text{ sen } \theta$. O significado de (3.7) pode ser visto reescrevendo:

$$\lambda = 2\frac{d_{hkl}}{n} \text{ sen}\,\theta = 2d_{nh\,nk\,nl} \text{ sen}\,\theta \qquad (3.8)$$

Isto mostra que o termo de segunda ordem ($n = 2$) de, por exemplo, o plano (111) é representado pelos índices (222), que definem um plano paralelo a (111). Reflexões de ordem mais alta são, então, indexadas no espaço recíproco por *nh, nk, nl* em vez de "n-ésima ordem de *hkl*".

## *III.2 A Construção de Ewald*

A condição de difração de raios X por um cristal pode ser expressa em termos das equações de Laue ou da Lei de Bragg. Ewald[24] propôs uma construção geométrica simples que junta as duas leis e que ao mesmo tempo é a ajuda mais útil na descrição da difração.

Uma esfera com centro no cristal (C) é desenhada com raio $1/\lambda$. A origem da rede recíproca é colocada no ponto O onde o feixe de raios X não difratado (que está na direção AC) encontra a esfera (fig. 3.3). A condição de que um raio particular, CB, seja um raio difratado pode ser expressa como: raios X serão difratados na diração CB se o ponto B representa um ponto da

rede recíproca *hkl* ou seja, o vetor OB é um vetor da rede recíproca $\mathbf{S} = h\,\mathbf{a}^* + k\,\mathbf{b}^* + l\,\mathbf{c}^*$.

Então, para colocar a reflexão *hkl* em posição de difração o cristal deve ser girado de forma que este ponto particular da rede recíproca esteja sobre a esfera de reflexão.

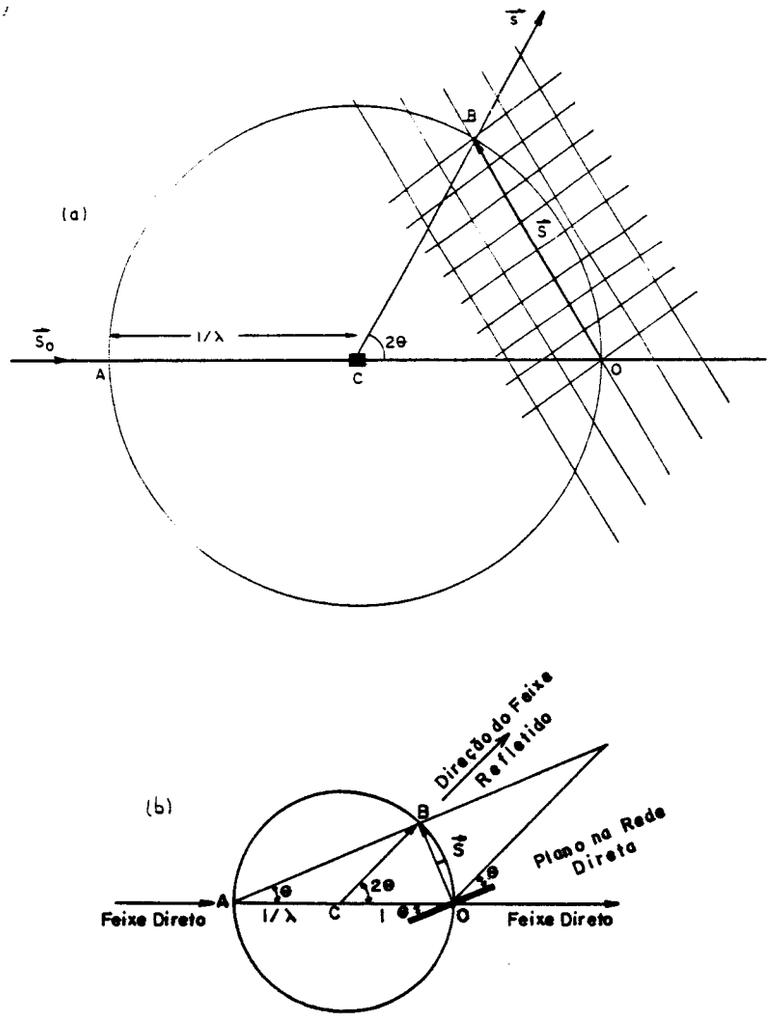


**Figura 3.3:** **a construção de Ewald. (a) na rede recíproca. (b) na rede direta.**

É importante notar que a figura 3.3 (a e b) foi desenhada em duas dimensões para simplicidade da demonstração. A representação mais geral desta figura é dada na fig. 3.4. Se qualquer ponto do espaço recíproco está sobre a esfera de raio $1/\lambda$, então a eq. 3.7 (ou 3.8) é obedecida e há um feixe difratado na diração CB. Isto permite pontos da rede recíproca com $|S| \leq 2/\lambda$ serem difratados. O *locus* destes pontos recíprocos está, então, dentro de uma esfera, conhecida como *esfera limite*, de raio $2/\lambda$.

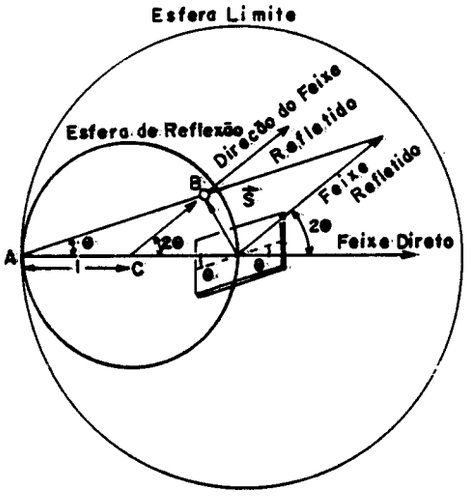


Figura 3.4: a esfera limite na construção de Ewald.

## *III.3 A Câmera de Weissenberg[25]*

### III.3.1 A fotografia de rotação

Os princípios utilizados neste método são muito simples. Vamos supor que um feixe de raios X está dirigido a um eixo escolhido do cristal, sendo que o ângulo de incidência do feixe em relação ao eixo é 90°. Por definição há um plano recíproco perpendicular ao eixo da rede direta. Quando o cristal é girado em torno do eixo escolhido, por exemplo, o eixo c[001], os pontos dos planos recíprocos perpendiculares à este eixo são postos em condição de difração (planos hk0*, hk1*, hk2*, etc...). A figura 3.5 mostra a relação entre a direção do feixe de raios X, o cristal girando, e a orientação e movimento dos planos recíprocos normais ao eixo de rotação.

Durante a rotação, os pontos recíprocos hk0* passam pela superfície da esfera cujo círculo tem traço AP. As reflexões correspondentes hk0 partem de O e se situam no plano deste círculo. Os planos recíprocos $(hk1)^*$ e $(hk\bar{1})^*$ cortam a esfera em círculos cujos traços são, respectivamente, BC e B'C'. As reflexões correspondentes hk1 e $hk\bar{1}$ formam cones simétricos, coaxiais com o eixo de rotação e caracterizados pelo ângulo v. Da mesma forma, os planos $(hk2)^*$ e $(hk\bar{2})^*$, e outros planos recíprocos que cortam a esfera, resultam em pares de cones simétricos, também coaxiais com o eixo de rotação, mas com ângulos v menores. A forma de gravar as reflexões é, então, colocar um filme fotográfico cilíndrico em volta do cristal, de maneira que o eixo do cilindro coincida com o eixo de rotação do cristal (fig. 3.6).

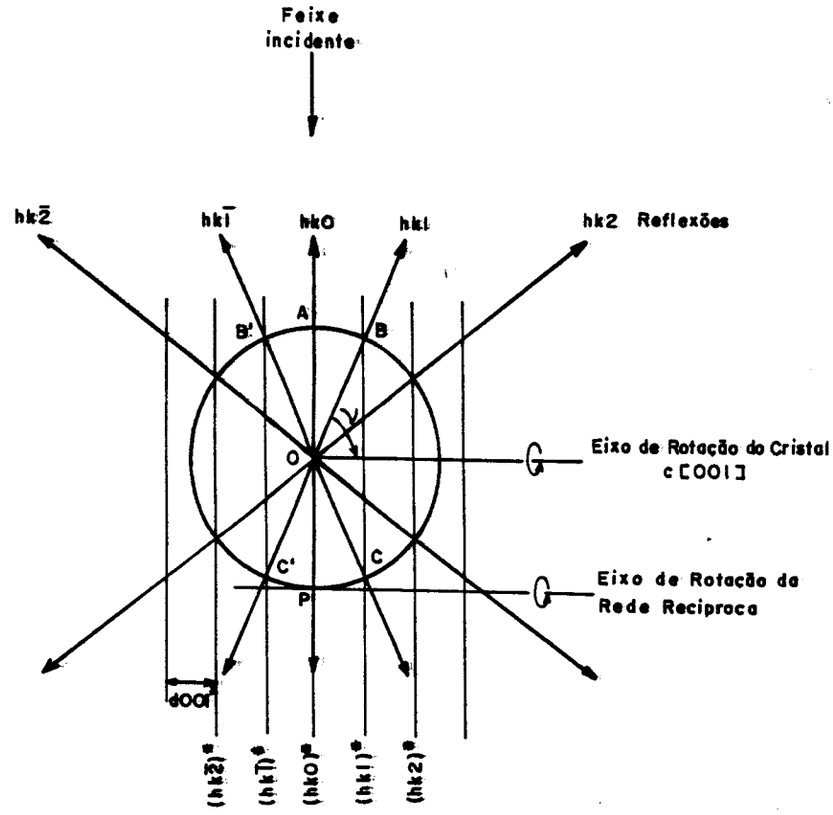


Figura 3.5: rotação do cristal em torno de um eixo direto e a intersecção dos planos da rede recíproca com a esfera de reflexão.

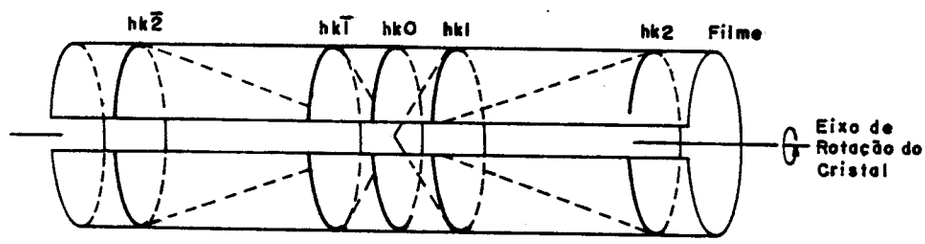


Figura 3.6: cones de difração interceptando um filme cilíndrico coaxial com o eixo de rotação.

Os cones interceptam o filme em um conjunto de círculos, e quando o filme é desenrolado a reflexões relativas à um mesmo plano recíproco (hk0, hk1, hk2, ...) aparecem em linhas retas (fig. 3.7). Este método é conhecido como *método de rotação*

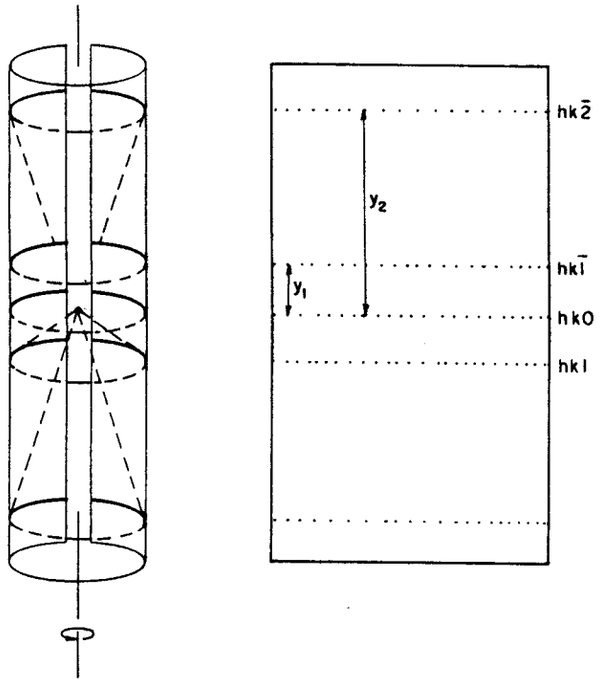


Figura 3.7: fotografia de rotação de um cristal e a correspondência com os cones de difração.

As dimensões da cela unitária direta podem ser determinadas pelo filme, já que para cada linha (hk0, hk1, hk2, ...) tem-se uma dada distância y. No caso do eixo escolhido ser c[001], é esta a dimensão da cela que pode ser determinada diretamente.

Um fato importante a ser notado é que normalmente o eixo cristalino não está orientado a um ângulo de 90° com o feixe de raios X. As correções a serem feitas são também muito simples[26], possibilitando as fotografias necessárias.

Um desenho esquemático da câmara está na fig. 3.8.

Este método falha na análise completa do cristal, por vários motivos.

1) não há evidência direta da simetria do cristal. A simetria deve ser inferida ou comparando fotografias tomadas em torno de vários eixos de rotação ou obtida diretamente recorrendo-se a um método suplementar de monocristais.

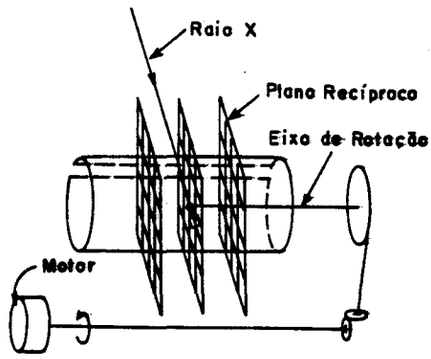


Figura 3.8: esquema da câmara de Weissenberg e três planos da rede recíproca.

2) a não ser que a simetria seja cúbica, o cristal deve ser remontado e girado em torno de dois ou mais eixos para estabelecer as constantes da cela. Isto quer dizer que os eixos requisitados devem ser reconhecíveis no cristal.

3) as reflexões não podem ser indexadas sem ambiguidade porque cada nível recíproco (bidimensional) é representado por uma linha (que é um padrão unidimensional de reflexões). As reflexões podem ser indexadas com fotografias de oscilação, sucessivamente oscilando segmentos selecionados da rede através da esfera de reflexão.

O método de oscilação será, então, descrito a seguir.

### III.3.2 O método de oscilação

Este método é uma versão refinada da rotação, com as seguintes diferenças:

1) somente um cone de difração selecionado atinge o filme.

2) o filme tem movimento translacional controlado de forma que reflexões pertencentes à mesma linha da fotografia de rotação não estão mais confinadas à uma linha, mas são gravadas em todo o filme, formando, então, um padrão interpretável.

O esquema da aparelhagem utilizada está na fig. 3.9.

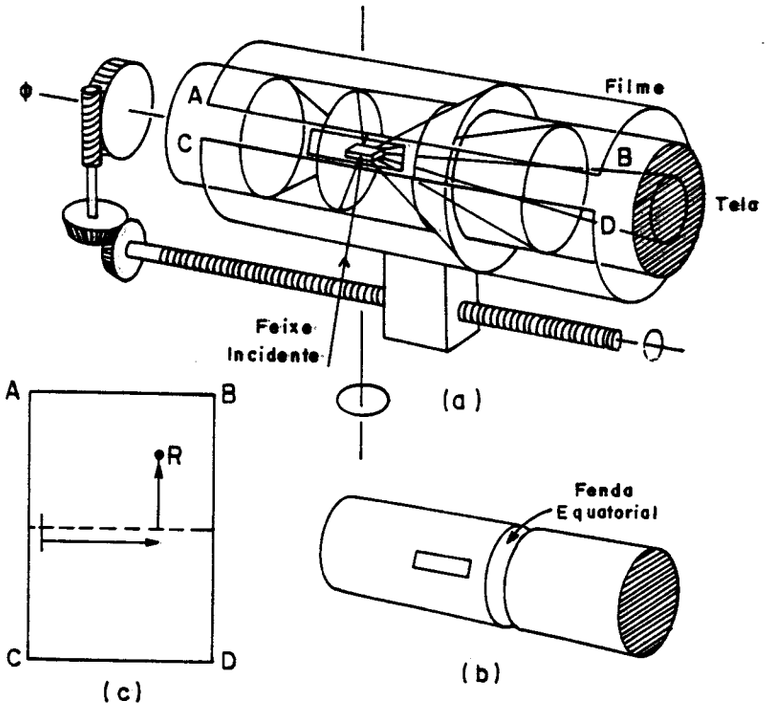


Figura 3.9: a câmara de Weissenberg para o módelo de oscilação, com desenho da tela para os cones difratados (b) e filme desenrolado (c).

Quando o cristal é oscilado no feixe, aparecem os cones de difração, coaxiais com o eixo de rotação. Este método consiste em selecionar apenas um dos cones de difração por uma tela (fig. 3.9 b) (que bloqueia todos os outros cones). Quando o cristal é girado, o filme é transladado (paralelamente ao eixo de rotação) de forma que reflexões que ocorrem em tempos diferentes são gravadas em lugares diferentes no filme.

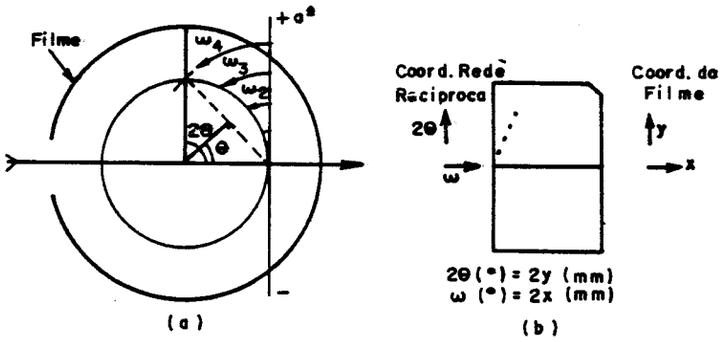


Figura 3.10: (a) linha central de nível zero. (b) aparência da linha central de (a) no filme.

A interpretação teórica das fotrografias obtidas com este método é quase direta. A fig. 3.10a mostra uma linha central[27] de nível zero que é tangente à esfera de reflexão no ponto de saída do feixe de raios X. Quando o cristal é girado a rede recíproca (e esta linha) irá girar também. Os pontos igualmente espaçados ao longo da linha irão gerar reflexões (fig. 3.10b) quando passam pela esfera de reflexão. O ângulo que o n-ésimo ponto percorre até encontrar a esfera de reflexão é $\omega_n$. O raio difratado faz um ângulo $2\theta_n$ com o feixe direto. Se $2\theta_n$ é bissetado, obtemos $\theta_n$, que da fig. 3.10a pode-se ver que é igual a $\omega_n$. Então $2\theta_n = 2\omega_n$ (ou, em geral, $2\theta = 2\omega$), que é a equação de uma linha reta em um sistema de coordenadas com $2\theta$ ao longo de um eixo e $\omega$ ou longo do outro eixo (fig. 3.10b). O ângulo que esta reta faz com o eixo $\omega$ é de 63°26'.

A maioria das câmaras é construída de forma que as engrenagens que acoplam o filme e o cristal são escolhidas para que 1mm de translação do filme seja igual a 2° em rotação do cristal.

A fig. 3.11 mostra a aparência das linhas centrais no filme desenrolado.

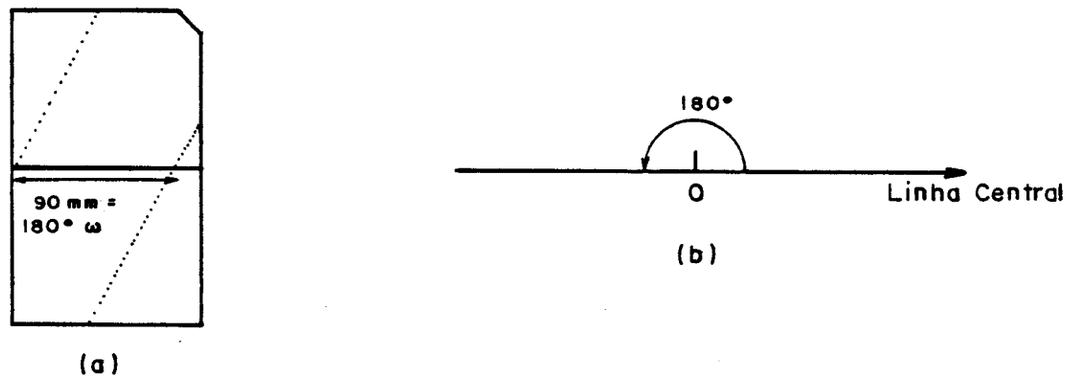


Figura 3.11: **(a) aparência de uma linha central em um filme de Weissemberg de nível zero. (b) significado das duas linhas retas que aparecem na metade superior do filme.**

Desta forma, podemos medir diretamente do filme o ângulo entre duas linhas centrais, sabendo que quando a distância entre as linhas é de 90mm ($\omega$ = 180°) trata-se da mesma linha.

Uma linha não central[27], por outro lado, fica para fora da esfera de reflexão por algum tempo durante uma rotação completa do cristal. Quando

este tipo de linha intercepta a esfera, o faz em geral em dois pontos, cada um representando uma reflexão potencial. Como conseqüência, as reflexões de uma linha não central devem estar em uma curva[28]. A fig. 3.12 mostra o desenvolvimento deste tipo de curva no nível recíproco, representado por uma linha central e duas não centrais, girando 180° no caminho do feixe de raios X.

## *III.4 O Difratômetro Automático CAD-4[29]*

O difratômetro automático CAD-4 foi o equipamento utilizado nas coletas de dados deste trabalho. Este equipamento tem uma geometria (chamada *Kappa*) que é bastante diferente da geometria dos difratômetros "clássicos" de quatro círculos (que usam a geometria *Euleriana*). A geometria Kappa apresenta uma série de vantagens sobre a Euleriana, entre elas a possibilidade de se utilizar em conjunto acessórios de baixa temperatura, alta e baixa pressão, e diminuição das obstruções físicas (aumentando o espaço a ser utilizado).

A fig. 3.13 mostra uma comparação dos dois tipos de difratômetro (de quatro círculos e o Kappa) e a fig. 3.14 mostra o difratômetro Kappa com mais detalhes. O difratômetro consiste em um goniômetro com três graus de liberdade mais um grau de liberdade para o detetor (que é um contador de fótons de raios X). A cabeça goniométrica (que suporta a fibra onde está colado o cristal) é montada no eixo $\phi$, que é suportado pelo bloco K. Este bloco pode girar em torno do eixo K, que, por sua vez, é apoiado pelo bloco $\omega$. O bloco $\omega$ pode ser girado em torno do eixo $\omega$, que é suportado pela base do difratômetro. O eixo $2\theta$ (em torno do qual gira o detetor) é coincidente com o eixo $\omega$. O ângulo entre os eixos $\omega$ e K é de 50°, e o mesmo vale para o ângulo entre os eixos K e $\phi$.

O plano que passa pelo centro do difratômetro e é perpendicular ao eixo $\omega$ é denotado como plano horizontal. O feixe primário está neste plano, apontando para o centro do goniômetro. É no plano horizontal que são gravadas a posição e a intensidade do feixe de raio X difratado.

Pode-se caracterizar os vetores recíprocos **S** pelos ângulos $\phi$, $\kappa$, $\omega$ e $2\theta$, ou por um sistema de coordenadas cartesianas com origem no centro do difratômetro (onde os eixos $\phi$, $\kappa$, $\omega$ e $2\theta$ se interceptam e onde o cristal é posicionado). O eixo X deste sistema cartesiano é definido como o eixo que

aponta para a fonte de raios X, o eixo Z é dirigido para cima (ao longo do eixo ω) e o eixo Y completa um sistema ortogonal direito.

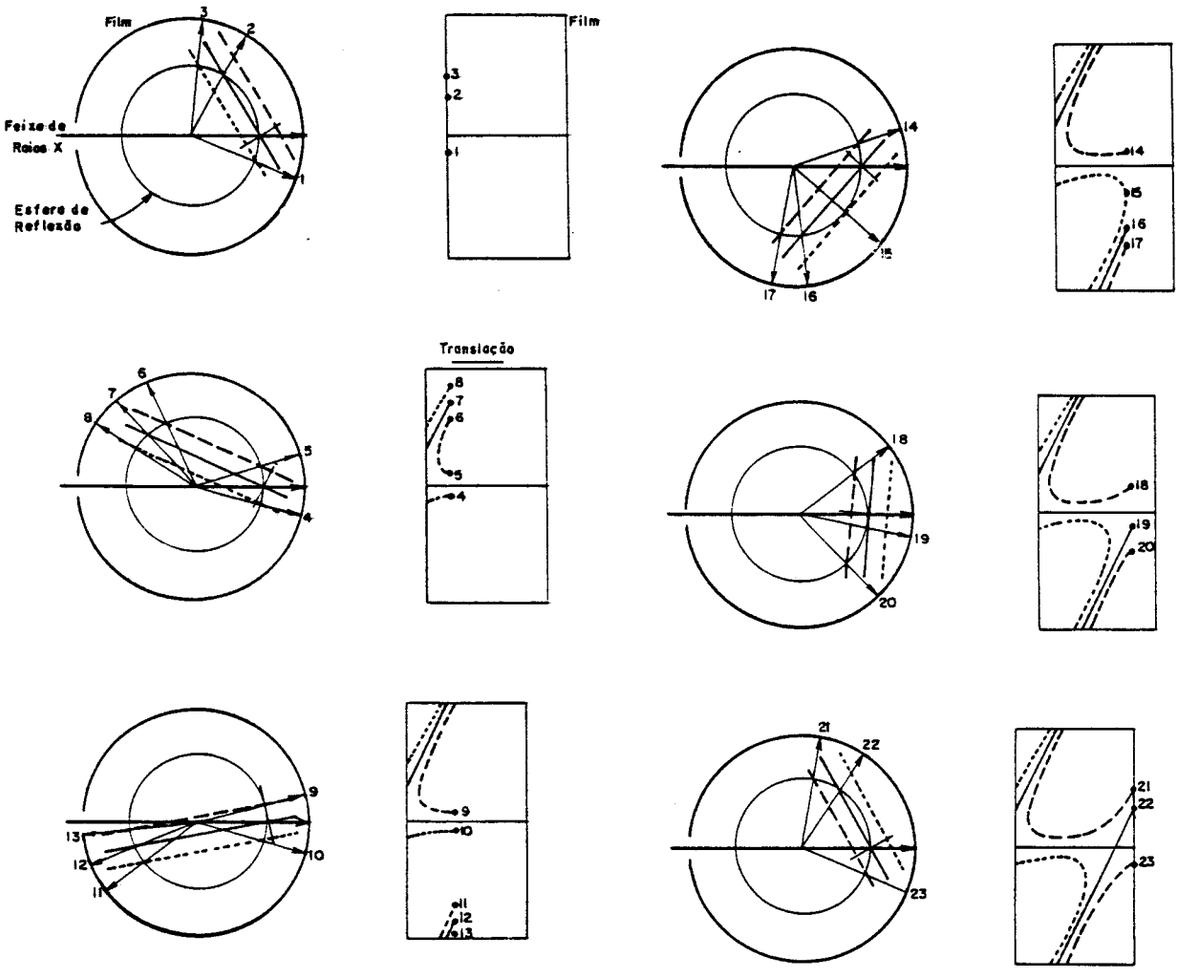


Figura 3.12: reflexões potenciais geradas por uma linha central e duas não-centrais de nível zero girando através da esfera de reflexão.

### III.4.1 Determinação da matriz de orientação e coleta dos dados

O monocristal que a ser montado deve ter dimensões que não ultrapassem 0,3mm, se possível. Isto minimiza os efeitos de absorção dos raios X pelo cristal (seção 3.5.3).

A partir da posição inicial do cristal, através de um sistema automatizado, o difratômetro faz a localização, a centragem e o armazenamento de um certo número de reflexões. Isto permitirá o conhecimento da orientação absoluta do sistema cristalino recíproco (a*, b*, c*) em relação ao sistema XYZ fixo à cabeça goniométrica.

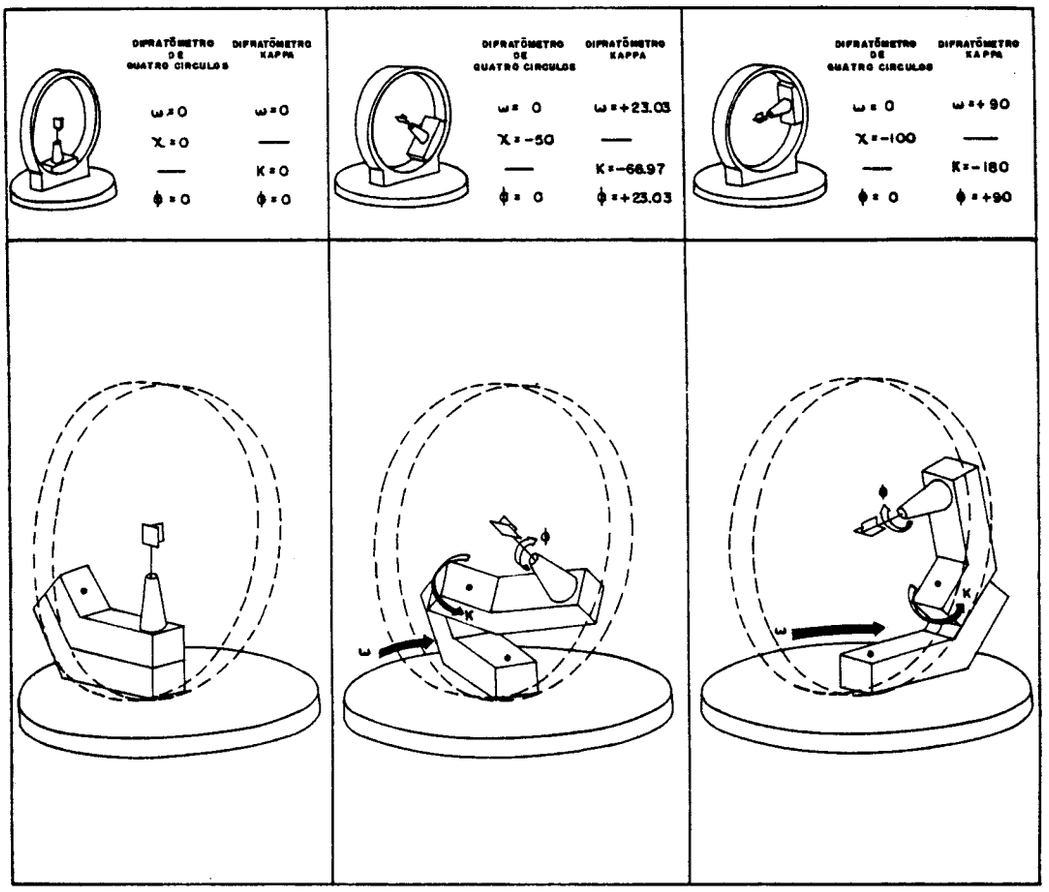


Figura 3.13: comparação entre o difratômetro de quatro círculos e o difratômetro Kappa.

Com as reflexões obtidas inicialmente, é composto um conjunto de vetores {**V**} composto dos vetores recíprocos iniciais, mais a soma e a diferença entre eles. Deste conjunto de dados, são selecionados três vetores que obedecem os seguintes critérios:

a*: vetor de espalhamento $\mathbf{V_1}$, com o menor módulo.

b*: vetor de espalhamento $\mathbf{V_2}$, com o menor módulo, e que seja o mais perpendicular possível a $\mathbf{V_1}$.

c*: vetor de espalhamento $\mathbf{V_3}$ com o maior módulo que seja o mais perpendicular possível a $\mathbf{V_1}$ e $\mathbf{V_2}$.

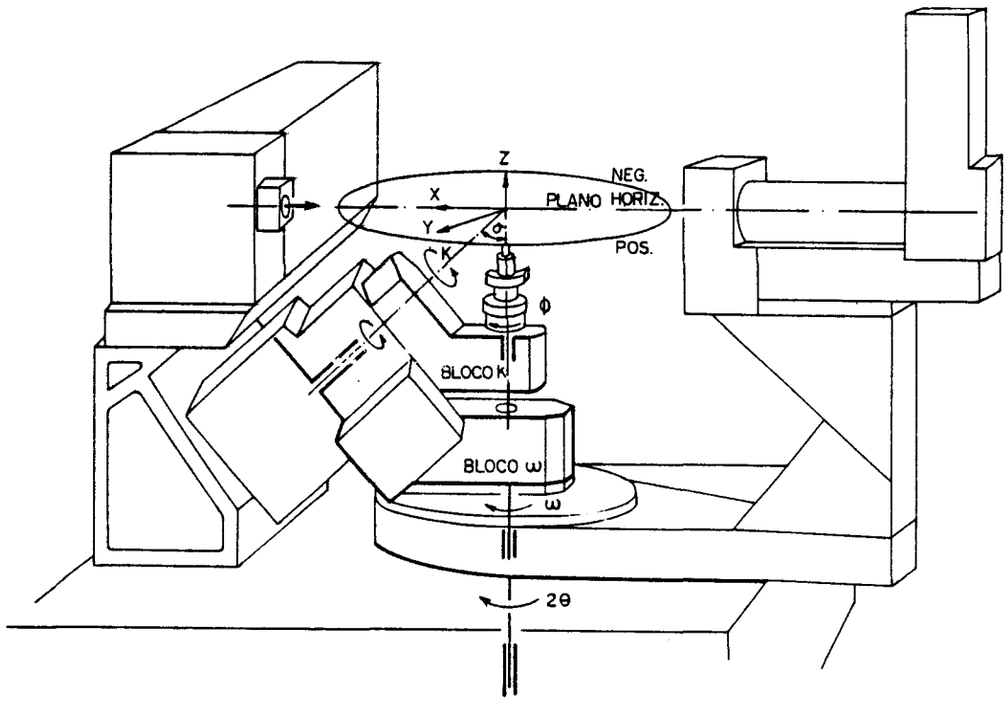


**Figura 3.14: o difratômetro Kappa CAD-4.**

Estes três vetores irão formar a base do espaço recíproco, a partir de qual todos os outros vetores serão indexados, por um procedimento de mínimos quadrados. Normalmente estes vetores têm índices fracionários próximos de inteiros, e por sucessivas recentragens (incuindo outros vetores de espalhamento) é possível obter-se uma cela unitária (recíproca e/ou direta) tentativa.

A partir destes três vetores pode-se construir uma matriz chamada *tensor métrico* que torna possível transformar a cela unitária de modo que a nova cela obtida apresente a simetria máxima do sistema[30].

$$[D] = \begin{bmatrix} \mathbf{a}\cdot\mathbf{a} & \mathbf{a}\cdot\mathbf{b} & \mathbf{a}\cdot\mathbf{c} \\ \mathbf{b}\cdot\mathbf{a} & \mathbf{b}\cdot\mathbf{b} & \mathbf{b}\cdot\mathbf{c} \\ \mathbf{c}\cdot\mathbf{a} & \mathbf{c}\cdot\mathbf{b} & \mathbf{c}\cdot\mathbf{c} \end{bmatrix} \tag{3.9}$$

Com o conhecimento destes dados, é possível posicionar qualquer vetor de espalhamento em condição de difração e então medir a intensidade da reflexão.

A medida da intensidade integrada é normalmente feita usando a varredura $\omega$ - $2\theta$, na qual o cristal e o detetor se movimentam de forma acoplada, e o perfil da reflexão é o apresentado na fig. 3.15.

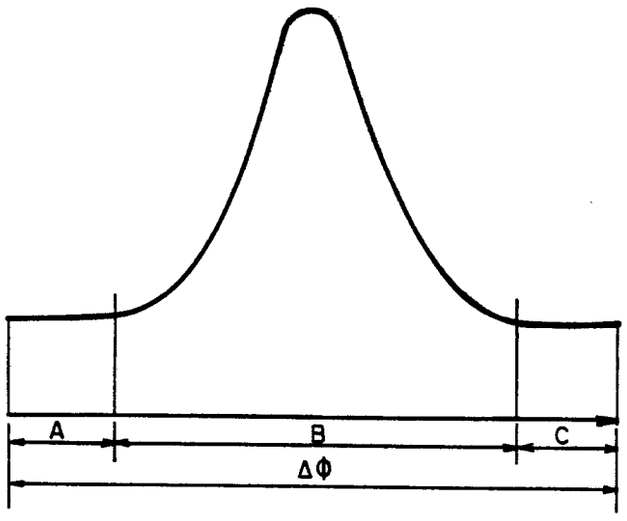


**Figura 3.15: perfil do feixe difratado.**

Considera-se que nas regiões A e C há somente radiação de fundo. Tomando-se $N_A$, $N_B$, $N_C$ como o número de contagens medidas pelo detetor nas regiões A, B, C, w a velocidade com que é feita a varredura da reflexão e $w_{máx}$ a velocidade máxima de varredura, a intensidade $I_0$ é, então:

$$I_0 = \frac{w}{w_{máx}}\left[N_B - 2(N_A + N_C)\right] \qquad (3.10)$$

E o desvio padrão da reflexão é

$$\sigma(I_0) = \frac{w}{w_{máx}}\left[N_B + 4(N_A + N_C)\right]^{1/2} \qquad (3.11)$$

A importância de $\sigma(I_0)$ está no fato de que $\sigma(|F_0|)$ derivado dele é utilizado no refinamento da estrutura (no cálculo do sistema de pesos e no refinamento dos parâmetros atômicos).

As intensidades são coletadas em uma escala arbitrária e é necessário conhecer a intensidade absoluta. Considerando onde $|F_{obs}|^2$ está em escala arbitrária e $|F|^2$ está na escala absoluta:

$$|F_{obs}|^2 = K|F|^2 \qquad (3.12)$$

temos que:

$$|F|^2 = \left[\sum_i f_i \exp\left[2\pi i(hx_i + ky_i + lz_i)\right]\right]\left[\sum_j f_j \exp\left[-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)\right]\right] = \tag{3.13}$$
$$= \sum_i \sum_j f_i f_j \exp\left[2\pi i\left[h(x_i - x_j) + k(y_i - y_j) + l(z_i - z_j)\right]\right]$$

que pode ser separada em duas partes, uma para i = j e outra para i ≠ j:

$$|F|^2 = \sum_j f_j^2 + \sum_i \sum_{\substack{j \\ i \neq j}} f_i f_j \exp\left[2\pi i\left[h(x_i - x_j) + k(y_i - y_j) + l(z_i - z_j)\right]\right] \tag{3.14}$$

Se ou a média ou a soma em (3.14) é feita sobre todos os índices *hkl* o último termo tende a zero, então:

$$\overline{|F|^2} = \overline{\sum_j f_j^2} \tag{3.15}$$

De acordo com (3.12):

$$\overline{|F_{obs}|^2} = K\overline{|F|^2} \tag{3.16}$$

e:

$$\overline{|F_{obs}|^2} = K\overline{\sum_j f_j^2} \tag{3.17}$$

E, desta última equação, temos o fator de escala:

$$K = \frac{\overline{|F_{obs}|^2}}{\overline{\sum_j f_j^2}} \tag{3.18}$$

Incluindo as vibrações térmicas (eq. 1.25), pode-se chegar ao método proposto por Wilson[31], onde o fator de temperatura pode ser encontrado ao mesmo tempo em que o conjunto de fatores de estrutura (derivados das intensidades) podem ser colocados em uma escala absoluta.

## *III.5 Fatores que afetam a intensidade*

As intensidades coletadas (descritas na seção anterior) constituem o material do qual as estruturas cristalinas são determinadas. Na maioria dos casos elas representam toda a informação obtida de medidas físicas do cristal, e o desenvolvimento da determinação de uma estrutura depende de uma hábil extração da informação contida nas intensidades observadas. A

manipulação inicial destas intensidades e suas conversões para uma forma corrigida (e geralmente mais útil) é chamada de *redução dos dados*, onde são incluidos os *fatores que afetam a intensidade*. Os principais fatores serão discutidos a seguir.

### III.5.1 Fator de Lorentz

O fator de Lorentz (L) aparece porque o tempo necessário para um ponto da rede recíproca passar pela superfície da esfera de reflexão não é constante, mas varia de acordo com a posição no espaço recíproco e da direção na qual o ponto se aproxima da esfera. Isto implica em que a rede recíproca não é composta de pontos ideais, e sim de volumes muito pequenos que demoram um certo tempo para entrar e sair da condição de difração.

A forma do fator de Lorentz depende da geometria do equipamento utilizado[32]. Para o difratômetro CAD-4 a forma do fator de Lorentz é:

$$L = \frac{1}{\operatorname{sen} 2\theta} \tag{3.19}$$

onde $\theta$ é o ângulo da Bragg da reflexão.

### III.5.2 Fator de Polarização

O fator de polarização $p$ (definido pela eq. 1.14) é uma função simples de $2\theta$, e é independente do equipamento usado para a coleta dos dados.

$$p = \frac{1}{2} + \frac{\cos^2 2\theta}{2} \tag{3.20}$$

Este fator aparece da natureza do feixe de raios X e pela maneira na qual sua eficiência de reflexão varia com o ângulo de reflexão ($\theta$). Por este fator, a intensidade inicial pode ser diminuida por, no máximo, um fator $^1/_2$.

Normalmente este fator não causa grandes dificuldades, mas em todo equipamento há um cristal monocromador a mais, e o fator de polarização deste monocromador deve ser também levado em conta[33].

As correções para os fatores de Lorentz e polarização são normalmente feitas ao mesmo tempo e podem ser escritas:

$$|F(\mathbf{h})| = \sqrt{\frac{C\,I(\mathbf{h})}{L\,p}} \tag{3.21}$$

onde C é um fator que depende do tamanho do cristal, intensidade do feixe e outras constantes fundamentais[34].

### III.5.3 Atenuação

Depois de um feixe de raios X com intensidade I penetrar em uma porção do cristal cuja espessura é dt, a intensidade é reduzida por um fator dI. A diminuição, -dI, é proporcional à intensidade original I, à espessura dt, e à absorção específica $\mu$ (conhecida como *coeficiente de absorção linear*). Conseqüentemente:

$$-dI = \mu I dt \tag{3.22}$$

ou

$$-\frac{dI}{I} = \mu dt \tag{3.23}$$

Chamando a intensidade inicial do feixe de $I_0$ e a intensidade do feixe depois de atravessar o cristal (de espessura t) de I, a integração de (3.23) dá:

$$\ln \frac{I}{I_0} = e^{-\mu t} \tag{3.24}$$

ou

$$I = I_0 e^{-\mu t} \tag{3.25}$$

O coeficiente de absorção linear pode ser computado a partir do conhecimento da composição química do cristal, sua densidade, e uma tabela de coeficientes de absorção de massa ($\rho$), que se relacionam por:

$$\mu = G\left(\frac{\mu}{\rho}\right) \tag{3.26}$$

onde G é a densidade do cristal. Estes coeficientes estão tabelados para todos os elementos[36].

Esta correção é a mais difícil de ser feita, pela complexidade dos cálculos no caso geral. Para obter a correção por absorção para uma reflexão é necessário calcular a absorção no caminho percorrido pelo feixe dentro do cristal para cada porção infinitesimal do cristal, e então integrar estes resultados por todo o volume cristalino[37].

### III.5.4 $|F_{obs}(\vec{h})|$ e seu desvio-padrão $\sigma(F_{obs})$

As medidas obtidas são as intensidades $I_{obs}(\mathbf{h})$, e precisamos chegar aos módulos dos fatores de estrutura. Para isto, precisamos corrigir as intensidades medidas. Chamando a intensidade corrigida de $I_{corr}(\mathbf{h})$ e o seu desvio-padrão de $\sigma(I_{corr}(\mathbf{h}))$, temos:

$$I_{corr}(\mathbf{h}) = \frac{I_{obs}(\mathbf{h})}{Lp\,Tr} \tag{3.27}$$

onde Tr é o fator de transmissão[35], $I_{obs}$ é dado por (3.10) e Lp são dados, respectivamente, por (3.19) e (3.20). Temos, também:

$$\sigma(I_{corr}) = \frac{\sigma(I_{obs}(\mathbf{h}))}{Lp\,Tr} \tag{3.28}$$

onde $\sigma(I_{obs}(\mathbf{h}))$ é dado por (3.11).

Mas como

$$|F_{obs}(\mathbf{h})|^2 = I_{corr}(\mathbf{h}) \tag{3.29}$$

então

$$\sigma(F_{obs}) = \frac{\sigma(I_{corr}(\mathbf{h}))}{2|F_{obs}(\mathbf{h})|} \tag{3.30}$$

### III.5.5 Fator de Temperatura

Como já foi citado anteriormente, o movimento térmico dos átomos faz com que o fator de espalhamento atômico seja diminuído por um fator:

$$\exp\left[-B\left(\frac{\operatorname{sen}\theta}{\lambda}\right)^2\right] \tag{3.31}$$

onde B é chamado *coeficiente de temperatura*

A expressão (3.31) é conhecida como *fator de Debye-Waller*.

Se considerarmos os índices de uma certa reflexão (*hkl*) como uma matriz

$$\underline{h} = \begin{bmatrix} h \\ k \\ l \end{bmatrix} \tag{3.32}$$

e, então

$$\underline{h}^T = [h\,k\,l] \tag{3.33}$$

temos que

$$\underline{h}^T\underline{h} = 4\frac{\operatorname{sen}^2\theta}{\lambda^2} \tag{3.34}$$

e o fator de Debye-Waller pode ser escrito como

$$T = \exp\left(-2\pi^2\underline{h}^T U\,\underline{h}\right) \tag{3.35}$$

onde U é uma matriz simétrica 3x3:

$$U = \begin{bmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{bmatrix} \tag{3.36}$$

onde $U_{ij} = \overline{u_{ij}^2}$. Esta matriz é chamada de *tensor de vibração térmica* O tensor (3.32) pode ser isotrópico ($U_{12} = U_{13} = U_{23} = 0$ e $U11 = U22 = U33$) ou anisotrópico. Dependendo do grupo espacial cristalino, os valores de $U_{ij}$ podem sofrer várias restrições.

Normalmente, em vez de se apresentar os elementos $U_{ij}$, utiliza-se um valor chamado "B equivalente"[38], dado por:

$$B_{eq} = \frac{4}{3}\sum_{i=1}^{3}\sum_{j=1}^{3} B_{ij}\vec{a}_i\cdot\vec{a}_j \tag{3.37}$$

onde $\mathbf{a_i}$, $\mathbf{a_j}$ são os parâmetros da rede direta e $B_{ij}$ é dado por $B = 8\pi^2\overline{\mu_{ij}^2}$.

# Capítulo IV

## As estruturas cristalinas dos complexos de cobre(II) com os aminoácidos alanina e valina

Nos capítulos anteriores foi desenvolvida a teoria básica necessária para a determinação de estruturas por difração de raios X em monocristais. Neste capítulo serão descritas as estruturas de dois complexos de cobre com aminoácido utilizando os métodos já descritos.

## *IV.1 Dados experimentais*

Os dados para as determinações das duas estruturas foram coletados com o difratômetro automático CAD-4. Os cristais utilizados eram azuis, na forma de paralelepípedos bem definidos.

Os compostos Cobre(II) bis (D,L-alaninato) monohidratado e Cobre(II) bis (L-valinato) monohidratado serão designados a seguir por $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$ e $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$, respectivamente.

A determinação dos parâmitros de cela unitária e matriz de orientação para a coleta de dados foi feita utilizando 25 reflexões encontradas por varredura automática e centradas por critérios de mínimos quadrados. Os dados então obtidos estão na tabela 4.1.

As intensidades de difração foram medidas utilizando-se a varredura $\omega$ - $2\theta$ (pois é, estatisticamente, a varredura que permite obter a melhor relação sinal/ruído) com $\theta$ na faixa indicada na tabela 4.2, e radiação $K\alpha$ do molibdênio ($\lambda$ = 0,71073) selecionada por cristal de grafite. Para verificar se a radiação estava ou não danificando o cristal, a intensidade de uma reflexão foi monitorada a cada 1800 segundos (tabela 4.2), permanecendo essencialmente constante durante a exposição para os dois compostos.

Foram coletadas reflexões contidas em um quarto do espaço recíproco, incluindo as extinções sistemáticas que não eram conhecidas. O número de reflexões coletadas, o número de reflexões equivalentes e o número de reflexões com $I > 3\sigma(I)$ estão na tabela 4.2.

Os valores das intensidades dos feixes difratados formaram, então, os módulos dos fatores de estrutura e seus correspondentes desvios-padrão (dados pelas expressões 3.29 e 3.30). Os fatores de transmissão estão incluídos na tabela 4.2 para $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$ pois a correção por absorção foi feita somente para este complexo. As intensidades iniciais foram corrigidas pelos fatores de Lorentz e polarização.

## *IV. As estruturas cristalinas dos complexos de cobre(II) com os aminoácidos alanina e valina*

Tabela 4.1 – Principais dados cristalográficos dos complexos $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$ e $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$.

| composto | Cu(D,L-ala)2·H2O | $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$ |
|---|---|---|
| fórmula química | $Cu(H_2NCHCO_2CH_3)_2 \cdot H_2O$ | $Cu[H_2ONCHCO_2CH(CH_3)_2]_2 \cdot H_2O$ |
| peso molecular | 257,72 | 313,83 |
| sistema cristalino | monoclínico | monoclínico |
| grupo espacial | $C_{2/c}$ | $C_2$ |
| a(Å) | 12.087(3) | 21.314(5) |
| b(Å) | 9.583(3) | 9.586(2) |
| c(Å) | 8.973(3) | 7.417(2) |
| β(°) | 110,85°(2) | 108,89(2) |
| V(Å$^3$) | 971,3(9) | 1434(1) |
| $Dens_{calc}$ (g/cm$^3$) | 1,762 | 1,454 |
| μ(cm$^{-1}$) | 22,388 | 15,298 |

Tabela 4.2 – Parâmetros usados nas medidas e número de reflexões coletadas

| composto | $Cu(D, L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$ | $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$ |
|---|---|---|
| faixa de θ | 11,5° a 24,3° | 8° a 17,7° |
| $\theta_{máx}$ | 25° | 30° |
| faixa de h | -14 a 13 | -29 a 28 |
| faixa de k | 0a 11 | 0 a 13 |
| faixa de l | 0 a 10 | 0 a 10 |
| reflexão padrão | $4\,\bar{4}\,\bar{8}$ | $4\,4\,\bar{4}$ |
| nº de refleções coletadas | 1127 | 2365 |
| nº de refleções independentes | 845 | 2198 |
| nº de refleções com I > 3σ(I) | 737 | 1605 |
| F(000) | 532 | 660 |
| Dimensões do cristal (mm) | 0.25 × 0.25 × 0.33 | 0.52 × 0.38 × 0.05 |
| fator de transmissão max. e min. | 0.677 e 0.534 | – |

Ambos os complexos teveram suas estruturas resolvidas por um mapa de Patterson (para localização do átomo de cobre) seguido por mapas de Fourier-diferença.

Passaremos, então, a discutir as duas estruturas e suas resoluções.

## *IV.2 Cobre(II) Bis (D,L-alaninato) monohidratado*

### IV.2.1 Determinação do grupo espacial

Com os dados corrigidos pelos fatores de Lorentz e polarização, foi feita uma análise dos índices h, k, l e dos módulos dos fatores de estrutura, que indicaram as seguintes condições de existência para as reflexões:

hkl: h + k = 2n
h0l: l = 2n, (h = 2n)
0k0: (k = 2n)

Estas condições caracterizam dois grupos espaciais: Cc (número 9 das tabelas Internacionais de Cristalografia, volume I) e C2/c (número 15). Como não há mais condições suplementares, analisou-se o número de posições equivalentes a que um átomo em posição geral x, y, z é levado, dentro da cela unitária, pelos elementos de simetria do grupo. Este número de posições equivalentes para os dois grupos está apresentado na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Número do posições equivalentes dos grupos espaciais possíveis para $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$

| Grupo Espacial | Nº de pos. equiv. |
|---|---|
| Cc | 4 |
| C2/c | 8 |

O número de moléculas por cela unitária (Z) foi obtido de

$$Z = \text{int}\left(\frac{Da \cdot N \cdot V}{Pm}\right) \qquad (4.1)$$

onde

int = inteiro par
Da = densidade aproximada
N = número de Avogadro
V = volume da cela unitária
Pm = peso molecular

Como sabia-se que a densidade deveria ser de aproximadamente 1,6 g/cm$^3$, obteve-se Z = 4. Com isso, pode-se determinar a densidade correta por:

$$Dc = \frac{ZPm}{N \cdot V} \qquad (4.2)$$

que resultou em Dc = 1,762 g/cm$^3$.

O número de moléculas por cela unitária não resolveu a ambigüidade do grupo espacial: Cc, com todos os átomos em posições gerais, ou C2/c, com o átomo de cobre em posição especial e as correspondentes moléculas de aminoácido relacionadas por simetria. Neste último caso, haveria somente uma molécula de aminoácido "independente". Decidiu-se, então, optar pelo grupo de maior simetria (C2/c), o que foi posteriormente confirmado no refinamento de estrutura.

### IV.2.2 Solução e refinamento da estrutura

A estrutura foi resolvida pelo método do átomo pesado, sendo utilizado um mapa de Patterson para encontrar o átomo de cobre e subseqüentes mapas de Fourier-diferença para encontrar os átomos restantes.

O mapa de Patterson, numa escala em que o pico na origem tem valor 999, apresintou os seguintes picos principais:

Tabela 4.4 – Mapa de Patterson do $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$

| N do pico | altura | x/a | y/b | z/c |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 999 | 0,000 | 1,000 | 0.000 |
| 2 | 999 | 0,500 | 0,500 | 0,000 |
| 3 | 999 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| 4 | 763 | 0,000 | 1,000 | 0,500 |
| 5 | 763 | 0,500 | 0,500 | 0,500 |
| 6 | 763 | 0,000 | 0,000 | 0,500 |

O grupo espacial C2/c apresenta as seguintes posições equivalentes para um átomo em posição geral dentro da cela unitária:

Tabela 4.5 – Posições equivalentes para o grupo espacial C2/c

| Posição | Coordenadas |
|---|---|
| A | x, y, z |
| B | -x, -y, -z |
| C | -z, y, $^1/_2$ - z |
| D | x, -y, $^1/_2$ + z |
| E | $^1/_2$ + x, $^1/_2$ + y, z |
| F | $^1/_2$ - x, $^1/_2$ + y, $^1/_2$ + z |
| G | $^1/_2$ + x, $^1/_2$ - y, $^1/_2$ + z |

A partir destas posições, temos o seguinte conjunto de vetores interatômicos:

Tabela 4.6 – Vetores interatômicos do grupo espacial C2/c

| Vetores Interatômicos |
|---|
| 2x, 2y, 2z |
| 2x, 0, 2z + $^1/_2$ |
| 0, 2y, $^1/_2$ |

Da tabela 4.4 excluindo os picos 1, 2 e 3 (que são a origem), os três picos relevantes 4, 5, 6 representam a distância entre átomos de cobre (Cu - Cu). Estes três picos mostram que há um átomo de cobre em

$$x_{Cu} = 0.25$$
$$y_{Cu} = 0.25 \qquad \text{(conjunto I)}$$
$$z_{Cu} = 0.25$$

ou em

$$x_{Cu} = 0.0$$
$$y_{Cu} = 0.0 \qquad \text{(conjunto II)}$$
$$z_{Cu} = 0.5$$

Como o átomo de cobre deve necessariamente estar em posição especial, o conjunto I implica em um deslocamento da origem de 0, 0, 0 para 0.25, 0.25, 0.25 e o átomo de cobre estaria sobre um centro de inversão. O conjunto II indica diretamente que há um átomo de cobre sobre um centro de inversão. Desta forma, este átomo pesado teve suas coordenadas fracionárias fixadas em

*IV. As estruturas cristalinas dos complexos de cobre(II) com os aminoácidos alanina e valina*

$$x_{Cu} = 0$$
$$y_{Cu} = 0$$
$$z_{Cu} = 0$$

e conseqüentemente, os outros átomos de cobre, relacionados pelas operações de simetria, estão em (0, 0, 0.5), (0.5, 0.5, 0) e (0.5, 0.5, 0.5).

Desta forma, as duas moléculas de aminoácido ligadas ao cobre estão relacionadas por um centro de inversão, havendo somente uma molécula "independente" de alanina.

Como há somente uma molécula de água para cada átomo de cobre, o átomo de oxigênio da molécula de água também deve estar em posição especial (centro de inversão ou eixo de rotação de ordem 2).

A partir da posição do átomo pesado, foi atribuida a ele a sua fase, e, a partir desta, foram feitas sínteses de Fourier-direrença que revelaram as fases dos outros átomos (excluindo hidrogênios). Foi então encontrado o átomo de exigênio da molécula de água em

$$x_o = 0$$
$$y_0 = -0{,}1538$$
$$z_0 = 0{,}25$$

que é uma posição especial (0, -y, $^1/_4$) (no eixo de rotação de ordem 2). Conseqüentemente, os átomos de hidrogênio que completam a molécula de água estão relacionados pelo elemento de simetria e, da mesma forma que as moléculas de aminoácido, é necessário encontrar somente um dos átomos de hidrogênio.

Com os átomos encontrados (exceto os hidrogênios), o modelo foi refinado pelo método de mínimos quadrados com fatores de temperatura isotrópicos. Foi feita, então, a correção por absorção utilizando o método DIFABS[39]. As seguintes séries de Fourier-diferença, com os fatores temperatura anisotrópicos, permitiram localizar no mapa todos os átomos de hidrogênio (que foram mantidos com fatores de temperatura isotrópicos). Os fatores finais R e R pesado ficaram em 0,032 e 0,033, respectivamente, onde foi usado o esquema de pesos:

$$W = \frac{1}{\sigma(|F_0|)^2}$$

*IV. As estruturas cristalinas dos complexos de cobre(II) com os aminoácidos alanina e valina*

As correções dos parâmetros no último ciclo de refinamento por mínimos quadrados foram todas inferiores a 5% dos correspondentes desvios-padrão. Na solução e refinamento da estrutura, os fatores de espalhamento atômico dos átomo de hidrogênio ligados foram tomados segundo Stewart et al[40], fatores de espalhamento foram dados por Cromer & Waber[41] e os coeficientes de correção por dispersão anômala dados por Cromer & Ibers[42]. Todos os cálculos foram executados no computador VAX-11/780 do IFQSC-USP, usando os sistemas de programas SHELX[43] e SDP[44].

As tabelas a seguir apresentam as coordenadas atômicas fracionárias com os respectivos fatores de temperatura isotrópicos(tabela 4.7), as distâncias e ângulos entre as ligações(tabela 4.8), os ângulos em torno do oxigênio da molécula de água (O(W)) (tabela 4.9), as distâncias e ângulos entre as pontes de hidrogênio(tabela 4.10), e os fatores de temperatura anisotrópicos(tabela 4.11). As tabelas contendo os fatores de estrutura observados e calculados estão no apêndice I.

Tabela 4.7 – Coordenadas atômicas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos($Å^2$) para $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$.

| átomo | x/a | y/b | z/c | Biso |
|---|---|---|---|---|
| Cu | 0 | 0 | 0 | 1.79(2) |
| O(1) | 0.1100(2) | 0.1304(2) | 0.1478(2) | 2.09(6) |
| O(2) | 0.2939(2) | 0.2071(2) | 0.2269(3) | 2.72(6) |
| C(1) | 0.2147(2) | 0.1273(3) | 0.1476(3) | 1.81(7) |
| C(2) | 0.2394(3) | 0.0217(3) | 0.0336(4) | 2.40(9) |
| H(C2) | 0.2265(0) | 0.0753(0) | -0.0748(0) | 4.99 |
| C(3) | 0.3636(3) | -0.0321(4) | 0.0954(6) | 3.8(1) |
| H(C3) | 0.3918(0) | -0.0955(0) | 0.1953(0) | 4.99 |
| H'(C3) | 0.4273(0) | 0.0434(0) | 0.1263(0) | 4.99 |
| H"(C3) | 0.3807(0) | -0.0895(0) | 0.0139(0) | 4.99 |
| N | 0.1470(2) | -0.0866(2) | -0.0050(3) | 1.84(6) |
| H(N) | 0.1666(0) | -0.1467(0) | 0.0595(0) | 4.99 |
| H'(N) | 0.1377(0) | -0.1190(0) | -0.0962(0) | 4.99 |
| O(W) | 0 | -0.1538(3) | 0.25 | 2.63(8) |
| H(OW) | 0.0613(0) | -0.2147(0) | 0.2681(0) | 4.99 |

Tabela 4.8 – Distâncias interatômicas (Å) para $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$.

| | |
|---|---|
| Cu – O(1) | 1.958(2) |
| Cu – N | 1.976(3) |
| Cu – O(W) | 2.684(2) |
| O(1) – C(1) | 1.266(4) |
| O(2) – C(1) | 1.234(4) |
| C(1) – C(2) | 1.542(4) |
| C(2) – C(3) | 1.495(6) |
| C(2) – N | 1.473(4) |
| ângulos interatômicos (°) para $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$. | |
| O(1) – Cu – N | 83.35(9) |
| Cu – O(1) – C(1) | 115.0(2) |
| O(1) – C(1) – O(2) | 123.7(3) |
| O(1) – C(1) – C(2) | 116.5(3) |
| O(2) – C(1) – C(2) | 119.7(3) |
| C(1) – C(2) – C(3) | 112.7(3) |
| C(1) – C(2) – N | 108.0(3) |
| C(3) – C(2) – N | 114.9(3) |
| Cu – N – C(2) | 108.1(2) |
| N – Cu – O(W) | 93.20(7) |
| O(1) – Cu – O(W) | 89.22(7) |

Tabela 4.9 – Angulos (°) em torno do átomo de oxigênio da molécula de água.

| | |
|---|---|
| Cu – O(W) – Cu | 113.4(1) |
| Cu – O(W) – H(OW) | 105.00(4) |
| Cu – O(W) – H'(OW) | 116.40(3) |
| H(OW) – O(W) – H'(OW) | 100.3(2) |

Tabela 4.10 – Distâncias das pontes de hidrogênio (Å) para $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$ (os átomos doador e aceitador estão indicados por D e A, respectivamente).

| D | H | A | D...A | H...A | D–H |
|---|---|---|---|---|---|
| O(W) | H(OW) | O(2) | 2.767(3) | 1.890(2) | 0.911(2) |
| N | H(N) | O(2) | 3.062(3) | 2.283(2) | 0.791(2) |
| N | H'(N) | O(1) | 3.015(3) | 2.203(2) | 0.845(2) |

ângulos (°) entre as pontes de hidrogênio

| D | H | A | ângulos D–H...A |
|---|---|---|---|
| O(W) | H(OW) | O(2) | 161.0(1) |
| N | H(N) | O(2) | 168.5(2) |
| N | H'(N) | O(1) | 161.3(2) |

Tabela 4.11 – Fatores de temperatura anisotrópicos ($Å^2$) para $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$.

| átomo | U(1,1) | U(2,2) | U(3,3) | U(2,3) | U(1,3) | U(1,2) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu | 0.0172(4) | 0.0206(4) | 0.0286(4) | -0.0066(2) | 0.0063(3) | -0.0021(2) |
| O(1) | 0.024(1) | 0.025(1) | 0.032(1) | -0.0078(8) | 0.0115(8) | -0.0046(8) |
| O(2) | 0.030(1) | 0.031(1) | 0.043(1) | -0.0136(9) | 0.013(1) | -0.0126(9) |
| C(1) | 0.025(2) | 0.020(1) | 0.024(1) | 0.001(1) | 0.008(1) | -0.003(1) |
| C(2) | 0.024(2) | 0.029(2) | 0.040(2) | -0.009(1) | 0.014(2) | -0.007(1) |
| C(3) | 0.026(2) | 0.046(2) | 0.067(3) | -0.022(2) | 0.011(2) | -0.001(2) |
| N | 0.025(1) | 0.019(1) | 0.028(1) | -0.0032(9) | 0.0106(9) | -0.003(1) |
| O(W) | 0.025(2) | 0.024(2) | 0.050(2) | 0 | 0.013(1) | 0 |

### IV.2.3 Descrição da estrutura

Existem quatro átomos de cobre em cada cela unitária, situados sobre centros de inversão localizados em (0, 0, 0), (0, 0, $^1/_2$), ($^1/_2$, $^1/_2$, 0) e ($^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$). Cada um deles está coordenado a dois átomos de oxigênio e a dois átomos de nitrogênio de duas moléculas de alanina (relacionadas pelo centro de inversão), e este arranjo resulta em um plano cristalograficamente perfeito. A figura 4.1 mostra esta parte do complexo, junto com os outros átomos (excuindo os hidrogênios) que compõem o complexo cobre-aminoácido. Dois átomos de oxigênio de duas moléculas de água (ralacionadas pelo centro de inversão), localizados em eixos de rotação de ordem 2,

completam os vértices de um octaedro alongado em volta do átomo de cobre, o que resulta em uma coordenação 6 para este íon. Como as distâncias Cu - N e Cu - O(1) são levemente diferentes, a simetria local é um pouco distorcida.

No empacotamento cristalino, cada átomo de oxigênio da molécula de água está em um vértice comum a dois octaedros vizinhos e seus orbitais eletrônicos livres apontam para os correspondentes íons cobre(II). A molécula de água também está ligada por fortes pontes de hidrogênio a átomos de oxigênio das carboxilas de duas moléculas vizinhas. Outra interação que mantém as moléculas unidas é uma rede de pontes de hidrogênio relativamente fracas entre o átomo de nitrogênio e o oxigênio carboxilato de moléculas vizinhas. Estas interações podem ser vistas na figura 4.2.

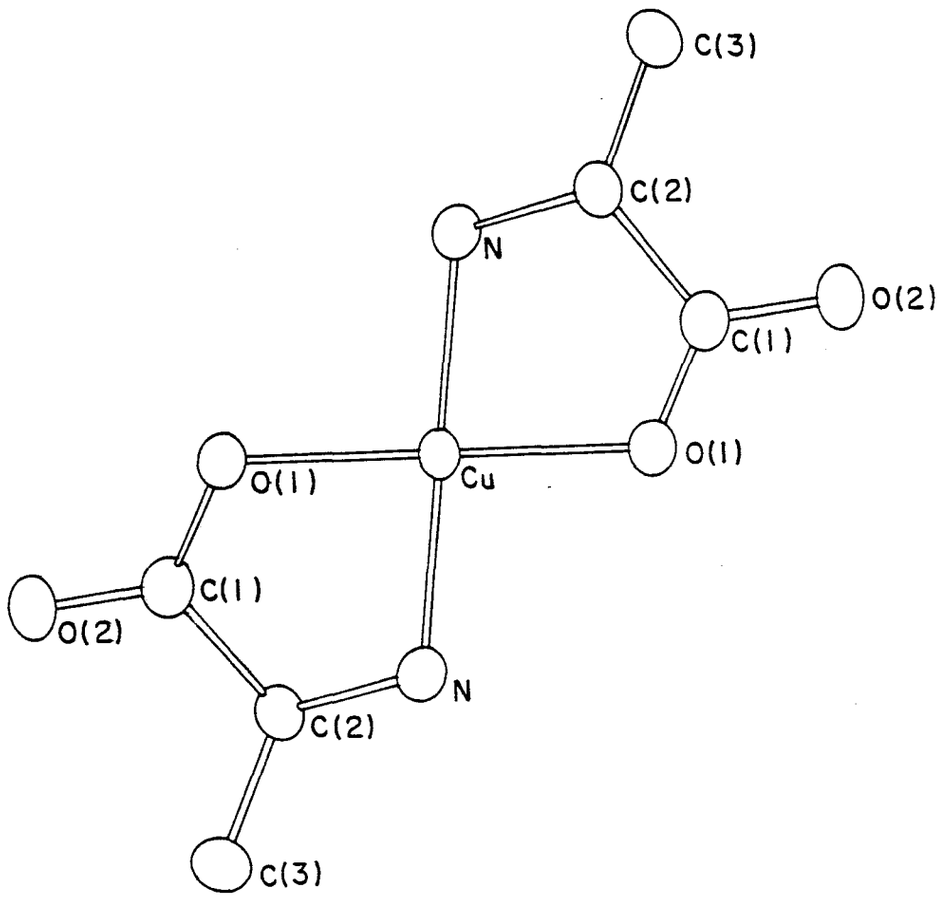


Figura 4.1: desenho da estrutura molecular do complexo $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$ mostrando o esquema de numeração dos átomos (molécula de água excluída).

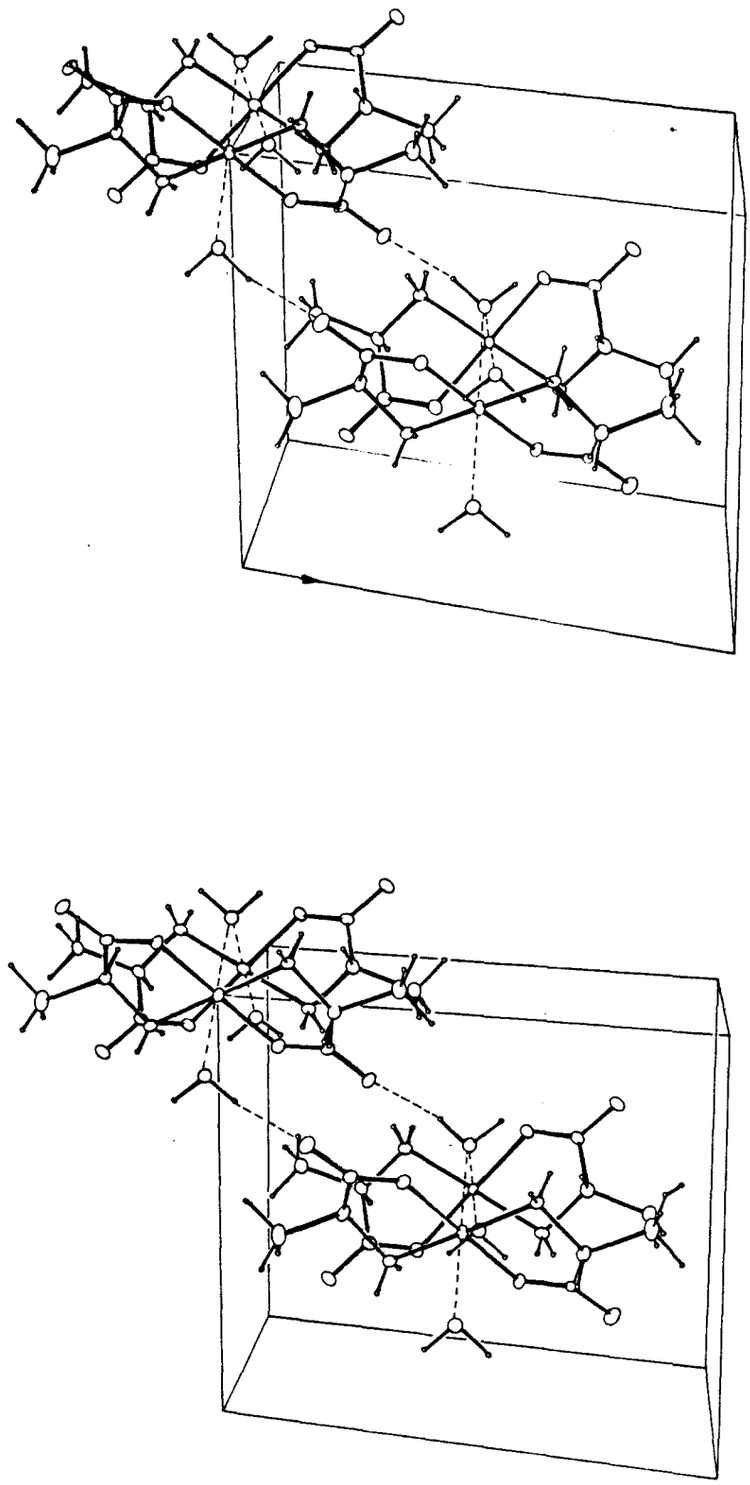

Figura 4.2: projeção estereoscópica da estrutura cristalina do complexo $Cu(D,L\text{-}ala)_2{\cdot}H_2O$.

Os átomos de cobre estão mais próximos na direção do eixo **c**(d(Cu - Cu) = 4,487 Å) do que os relacionados pela operação de simetria de centragem de face C(d(Cu - Cu) = 7,712 Å). Além disso, as moléculas de água estão fortemente ligadas aos átomos de cobre do eixo **c**, o que sugere um comportamento magnético bidimensional (interação de superexchange).

## *IV.3 Cobre(II) Bis (L- valinato) monohidratado*

### IV.3.1 Determinação do grupo espacial

Para determinar o grupo espacial deste complexo foi utilizada a câmera de Weissenberg, além do difratômetro automático CAD-4.

Primeiramente foi feita uma fotografia de rotação, com o objetivo de alinhar o cristal para as seguintes fotografias de oscilação para os níveis zero e um (figuras 4.3 e 4.4). Nesta câmera foi utilizada radiação Kα do cobre (λ = 1,5418 Å) filtrada por níquel.

Figura 4.3: fotografia de rotação para $Cu(L\text{-}val)_2{\cdot}H_2O$.

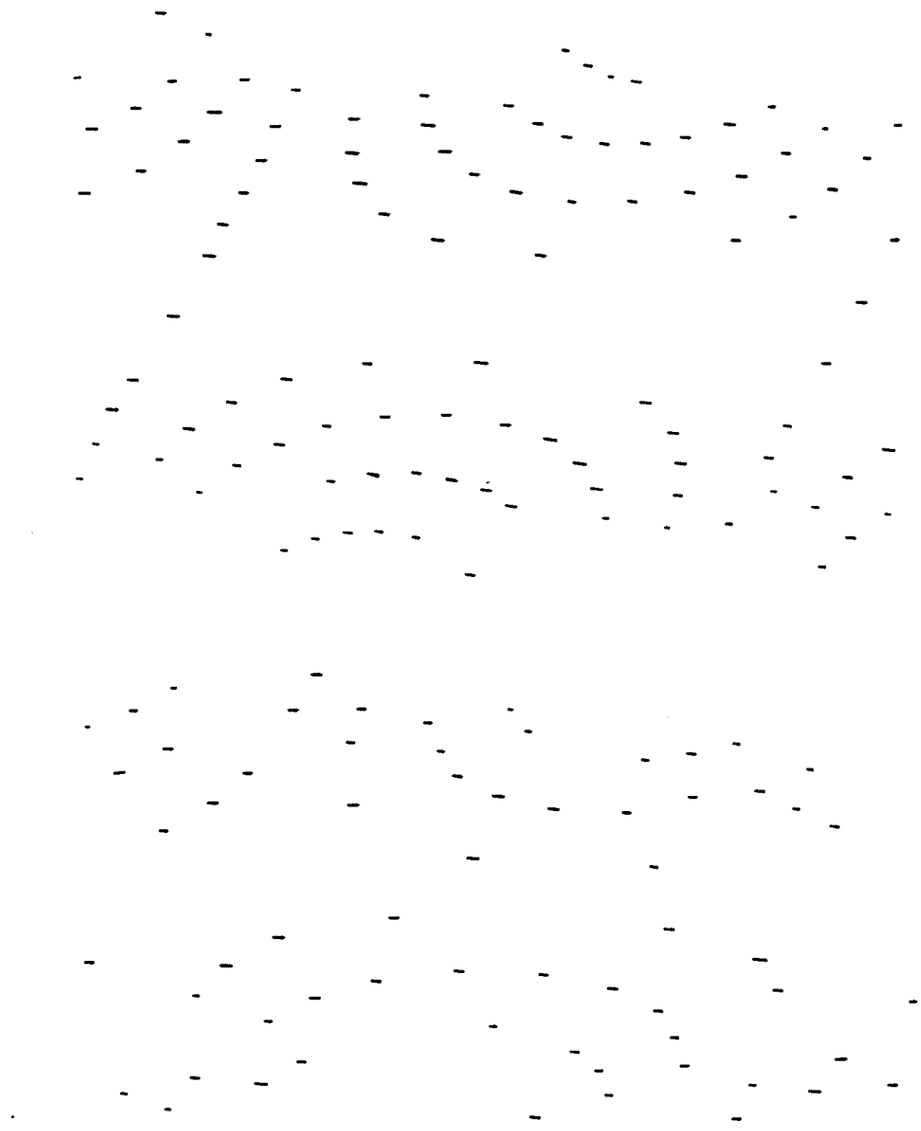

**Figura 4.4:** **(a) fotografia de Weissenberg de nível zero para $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$.(b) fotografia de Weissenberg de nível um para $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$.**

Por estas fotografias, pode-se concluir que o sistema cristalino é monoclínico, e o grupo espacial é C2. As reflexões permitidas para este grupo ocorrem para

hkl: $h + k = 2n$
h0l: $(h = 2n)$
0k0: $(k = 2n)$

Estas condições foram confirmadas com o uso do difratômetro automático, pela análise dos índices h, k, l e módulos dos fatores de estrutura (corrigidos pelos fatores de Lorentz e polarização), e pelo mapa de Patterson.

### IV.3.2 Solução e refinamento da estrutura

Este complexo teve sua estrutura resolvida por um mapa de Patterson e séries de Fourier-diferença.

O mapa de Patterson apresentou os seguintes picos relevantes (o pico na origem foi normalizado para o valor 999):

Tabela 4.12 – Mapa de Patterson para $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$

| nº do pico | altura | $x/a$ | $y/b$ | $z/c$ |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 999 | 0,000 | 1,000 | 0,000 |
| 2 | 999 | 0,500 | 0,500 | 0,000 |
| 3 | 999 | 0,000 | 0,000 | 0,000 |
| 4 | 584 | 0,500 | 1,000 | 0,500 |
| 5 | 584 | 0,000 | 0,500 | 0,500 |
| 6 | 584 | 0,500 | 0,000 | 0,500 |
| 7 | 177 | 0,043 | 0,135 | 0,191 |

No grupo espacial C2 existem as seguintes posições equivalentes para um átomo em posição x, y, z dentro da cela unitária:

Tabela 4.13 – Posições equivalentes para o grupo espacial C2

| Posição | Coordenadas |
|---|---|
| A | x, y, z |
| B | -x, y, -z |
| C | $1/2 + x$, $1/2 + y$, z |
| D | $1/2 - x$, $1/2 + y$, -z |

Com estas posições, o possível vetor interatômico é (2x, 0, 2z), sendo que este vetor corresponde aos picos 4, 5 e 6 do mapa da Patterson. Como estes picos são muito maiores do que o pico 7, conclui-se que representam as distâncias entre os átomos de cobre. Este átomo está localizado então, em

$$x_{Cu} = 0,25$$
$$y_{Cu} = 0,5$$
$$z_{Cu} = 0,25$$

e os outros três relacionados por simetria estão em (0.75, 0.5, 0.75), (0.75, 0.0, 0.25) e (0.25, 0.0, 0.75).

As séries de Fourier-diferença feitas após a localização do átomo de cobre permitiram localizar somente onze dos dezessete átomos não hidrogenóides. Estes átomos que não puderam ser localizados pertencem à cadeia lateral do aminoácido, sendo que os átomos que estão coordenados com o cobre foram facilmente identificados. Os mapas de Fourier-diferença apresentaram picos de desidade eletrônica nas regiões prováveis de se encontrar os átomos da cadeia lateral do aminoácido, mas quando foram incluídos no modelo seus parâmetros posicionais e de vibração térmica (isotrópicos) não atingiram valores com sentido físico. Desta forma, decidiu-se refinar os fatores de ocupação destes átomos, com suas posições retiradas do mapa de Fourier-diferença. Este procedimento também não forneceu resultados coerentes, o que foi atribuido à desordem dos átomos na cadeia lateral. Foi, então, refinado o modelo pelo método de mínimos quadrados (excuindo os átomos que apresentam desordem ocupacional) sendo que somente o átomo de cobre foi tratado com fator de temperatura anisotrópico. Com a impossibilidade de encontrar alguns dos átomos de carbono, foi impossível também localizar os átomos de hidrogênio presentes no complexo.

No último ciclo de refinamento foi liberada a posição do átomo de cobre (já que este não está em posição especial). Neste estágio, as correções dos parâmetros estavam todas inferiores a 5% dos correspondentes desvios-padrão, e foi então considerada concluída a determinação da estrutura do complexo. Os fatores R e R pesado finais foram 0,12 e 0,13, repectivamente, e os pesos utilizados seguiram

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_0)}$$

Os fatores de espalhamento foram dados por Cromer & Waber[41] e coeficientes de correção por dispersão anômala foram tomados segundo Cromer & Ibers[42], sendo que todos os cálculos foram feitos em um computador VAX-11/780 com os sistemas de programas SHELX[43] e SDP[44].

As tabelas que contém coordenadas atômicas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos (tab. 4.14), distâncias interatômicas (tab. 4.15), ângulos interatômicos (tab. 4.16), prováveis pontes de hidrogênio com seus respectivos ângulos (tab. 4.17), melhores planos e ângulos diédricos e de torção (tab. 4.18) são apresentadas a seguir. Os fatores de estrutura observados e calculados estão no apêndice II.

### IV.3.3 Descrição da estrutura

Este complexo consiste de íons cobre(II) arranjados em camadas paralelas ao plano bc. Os íons cobre(II) estão ligados ao nitrogênio e um oxigênio de dois residuos do aminoácido valina, sendo que a unidade $CuN_2O_2$ é praticamente planar. Interação adicional com uma molécula de água completa a coordenação 5 do cobre. Os ligantes equatoriais ($N_2O_2$) formam a base de uma pirâmide quadrada um pouco distorcida, em cujo vértice está o átomo de oxigênio da molécula de água. O cálculo por mínimos quadrados do melhor plano que passa pelos ligantes equatoriais mostra que o cobre e o átomo de oxigênio da molécula de água estão acima deste plano 0,214(3) e 2,52(2) Å, respectivamente.

Como não foram localizados os átomos de hidrogênio neste complexo, as possíveis interações por ponte de hidrogênio foram calculadas pelas distâncias entre os átomos não-hidrogenóides. Desta forma, a molécula de água provavelmente forma um par de pontes de hidrogênio relativamente fortes com os oxigênios carboxilatos de duas moléculas vizinhas (vide tabela 4.17). Além destas ligações, as moléculas possivelmente estão ligadas dentro das camadas por um conjunto de pontes de hidrogênio entre os nitrogênios e oxigênios carboxilatos de moléculas vizinhas (tabela 4.17).

Tabela 4.14 – Coordenadas atômicas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos ($Å^2$) para $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$.

| átomo | x/a | y/b | z/c | $B_{iso}$ |
|---|---|---|---|---|
| Cu | 0.2409(1) | 0.5 | 0.2419(3) | 3.33(6) |
| N(1) | 0.197(1) | 0.654(2) | 0.055(3) | 3.6(4) |
| C(11) | 0.161(1) | 0.594(3) | -0.149(4) | 4.0(5) |
| C(12) | 0.185(1) | 0.442(3) | -0.147(3) | 3.2(4) |
| O(11) | 0.1761(8) | 0.383(2) | -0.296(3) | 4.6(4) |
| O(12) | 0.2193(8) | 0.383(2) | 0.023(2) | 3.8(3) |
| N(2) | 0.294(1) | 0.623(3) | 0.457(3) | 4.2(5) |
| C(21) | 0.332(1) | 0.535(3) | 0.637(4) | 4.8(6) |
| C(22) | 0.329(2) | 0.388(3) | 0.572(4) | 4.9(5) |
| O(21) | 0.363(1) | 0.300(2) | 0.688(3) | 4.9(5) |
| O(22) | 0.2876(9) | 0.351(2) | 0.398(3) | 4.1(4) |
| O(W) | 0.1509(7) | 0.312(3) | 0.359(2) | 4.9(3) |

fatores de temperatura anisotrópicos

| átomo | U(1,1) | U(2,2) | U(3,3) | U(2,3) | U(1,3) | U(1,2) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Cu | 0.058(1) | 0.0302(9) | 0.036(1) | -0.002(2) | 0.0128(9) | -0.005(3) |

Tabela 4.15 – Distâncias interatômicas (Å) para $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$.

| | |
|---|---|
| Cu – N(1) | 2.03(2) |
| Cu – O(12) | 1.90(2) |
| Cu – N(2) | 2.01(2) |
| Cu – O(22) | 1.90(2) |
| Cu – O(W) | 2.35(2) |
| N(1) – C(11) | 1.57(3) |
| C(11) – C(12) | 1.54(4) |
| C(12) – O(11) | 1.20(3) |
| C(12) – O(12) | 1.36(3) |
| N(2) – C(21) | 1.57(4) |
| C(21) – C(22) | 1.48(4) |
| C(22) – O(21) | 1.25(4) |
| C(22) – O(22) | 1.35(4) |

Tabela 4.16 – Angulos interatômicos (°) para $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$.

| | |
|---|---|
| N(1) – Cu – O(12) | 85.1(8) |
| N(1) – Cu – N(2) | 97.6(9) |
| N(1) – Cu – O(22) | 173.5(8) |
| N(1) – Cu – O(W) | 88.0(8) |
| O(12) – Cu – N(2) | 160.1(9) |
| O(12) – Cu – O(22) | 90.6(8) |
| O(12) – Cu – O(W) | 110.1(8) |
| N(2) – Cu – O(22) | 84.7(9) |
| N(2) – Cu – O(W) | 89.7(9) |
| O(22) – Cu – O(W) | 98.1(8) |
| Cu – N(1)u – C(11) | 111.(1) |
| N(1) – C(11) – C(12) | 106.(1) |
| C(11) – C(12) – O(11) | 119.(1) |
| C(11) – C(12) – O(12) | 119.(1) |
| O(11) – C(12) – O(12) | 122.(1) |
| Cu – O(12) – C(12) | 117.(1) |
| Cu – N(2) – C(21) | 111.(1) |
| N(2) – C(21) – C(22) | 106.(1) |
| C(21) – C(22) – O(21) | 117.(1) |
| C(21) – C(22) – O(22) | 120.(1) |
| O(21) – C(22) – O(22) | 122.(1) |
| Cu – O(22) – C(22) | 116.(1) |

Tabela 4.17 – Distâncias (Å) e ângulos (°) das prováveis pontes de hidrogênio para $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$ (os doadores e aceitadores estão representados por D e A, respectivamente).

| D | A | D...A | ângulo Cu-D...A |
|---|---|---|---|
| O(W) | O(11[a]) | 2.734(3) | 112.8(8) |
| O(W) | O(21[b]) | 2.786(4) | 94(1) |
| N(1) | O(12[c]) | 3.00(3) | 119.4(8) |
| N(1) | O(21[b]) | 2.97(3) | 95.9(9) |
| N(2) | O(11[c]) | 2.92(3) | 108(1) |
| N(2) | O(22[b]) | 3.19(3) | 116.2(9) |

Código de simetria: (a) x, y, 1 + z
(b) 1/2 - x, 1/2 + y, 1 - z
(c) 1/2 - x, 1/2 + y, -z

Tabela 4.18 – Melhores planos (por mínimos quadrados), ângulos diédricos(°) entre os planos e ângulos de torção (°) para $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$.

A equação do plano é da forma: $A \times x + B \times y + C \times z - D = 0$, onde A, B, C e D são constantes e x, y e z são coordenadas ortogonalizadas.

| plano nº | A | B | C | D | átomo | x | y | z | distância[a] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0.9506 | 0.1363 | -0.2789 | 4.7226 | | | átomos no plano | | |
| | | | | | O(12) | 4.6189 | 3.6714 | 0.1614 | 0.124 |
| | | | | | N(1) | 4.0668 | 6.2692 | 0.3860 | -0.110 |
| | | | | | O(22) | 5.1742 | 3.3647 | 2.7931 | -0.124 |
| | | | | | N(2) | 5.1690 | 5.9721 | 3.2071 | 0.111 |
| | | | | | | | outros átomos | | |
| | | | | | Cu | 4.5537 | 4.7930 | 1.6976 | -0.214 |
| | | | | | O(W) | 2.3543 | 4.9080 | 2.5194 | -2.518 |
| 2 | 0.9694 | 0.2161 | -0.1166 | 5.2521 | | | átomos no plano | | |
| | | | | | O(12) | 4.6189 | 3.6714 | 0.1614 | 0.000 |
| | | | | | N(1) | 4.0668 | 6.2692 | 0.3860 | 0.000 |
| | | | | | Cu | 4.5537 | 4.7930 | 1.6976 | 0.000 |
| 3 | 0.9039 | 0.0689 | -0.4222 | 3.7293 | | | átomos no plano | | |
| | | | | | O(22) | 5.1742 | 3.3647 | 2.7931 | 0.000 |
| | | | | | N(2) | 5.1690 | 5.9721 | 3.2071 | 0.000 |
| | | | | | Cu | 4.5537 | 4.7930 | 1.6976 | 0.000 |

a) Distâncias de sinais opostos correspondem à átomos que estão em lados opostos do plano.

ângulos diédricos entre planos

| plano nº | plano nº | ângulo diédrico |
|---|---|---|
| 1 | 2 | 10.63 ± 1.56 |
| 1 | 3 | 9.47 ± 2.31 |
| 2 | 3 | 19.89 ± 1.20 |

ângulos de torção

| átomo 1 | átomo2 | átomo3 | átomo4 | ângulo |
|---|---|---|---|---|
| N(1) | C(11) | C(12) | O(11) | -164.03 (2.26) |
| N(1) | C(11) | C(12) | O(12) | 11.71 (3.02) |
| N(2) | C(21) | C(22) | O(21) | 171.84 (2.58) |
| N(2) | C(21) | C(22) | O(22) | -12.25 (3.58) |

A fig. 4.5 mostra o fragmento que pode ser encontrado no complexo (com o esquema de numeração dos átomos) e a fig. 4.6 mostra uma visão estereoscópica do modelo. Um esquema das ligações de hidrogênio em uma das camadas está na fig. 4.7.

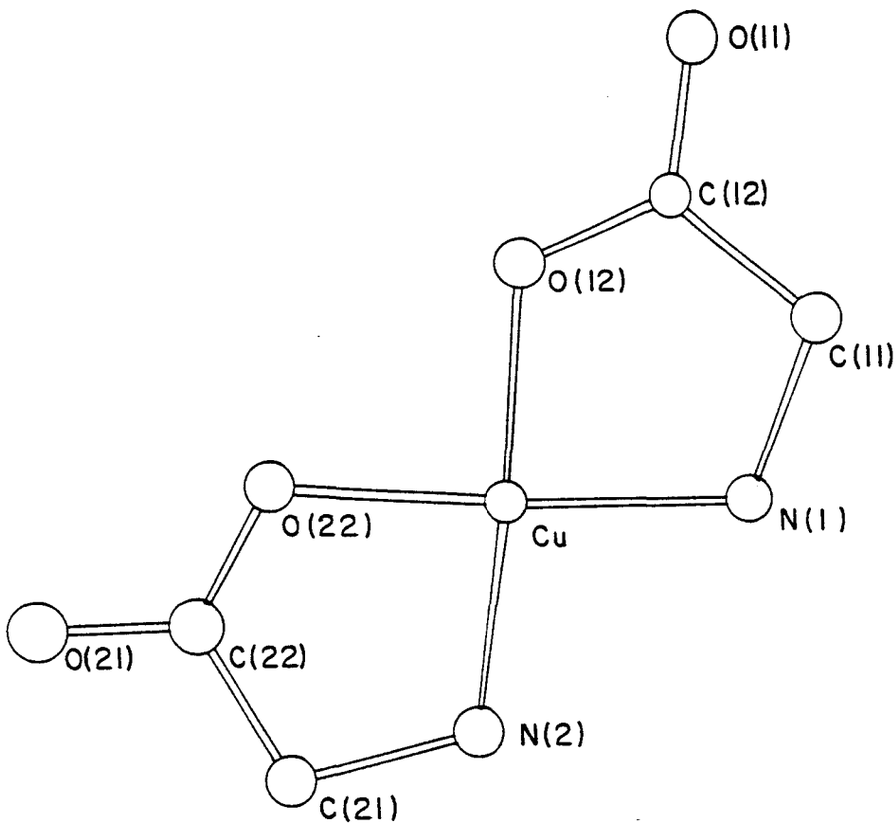


Figura 4.5: esquema do fragmento da molécula $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$

Como este complexo cristalizou em camadas, provavelmente deve ter um comportamento magnético bidimensional, como o $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$ . Para este composto também estão sendo feitas medidas de ressonância paramagnética eletrônica.

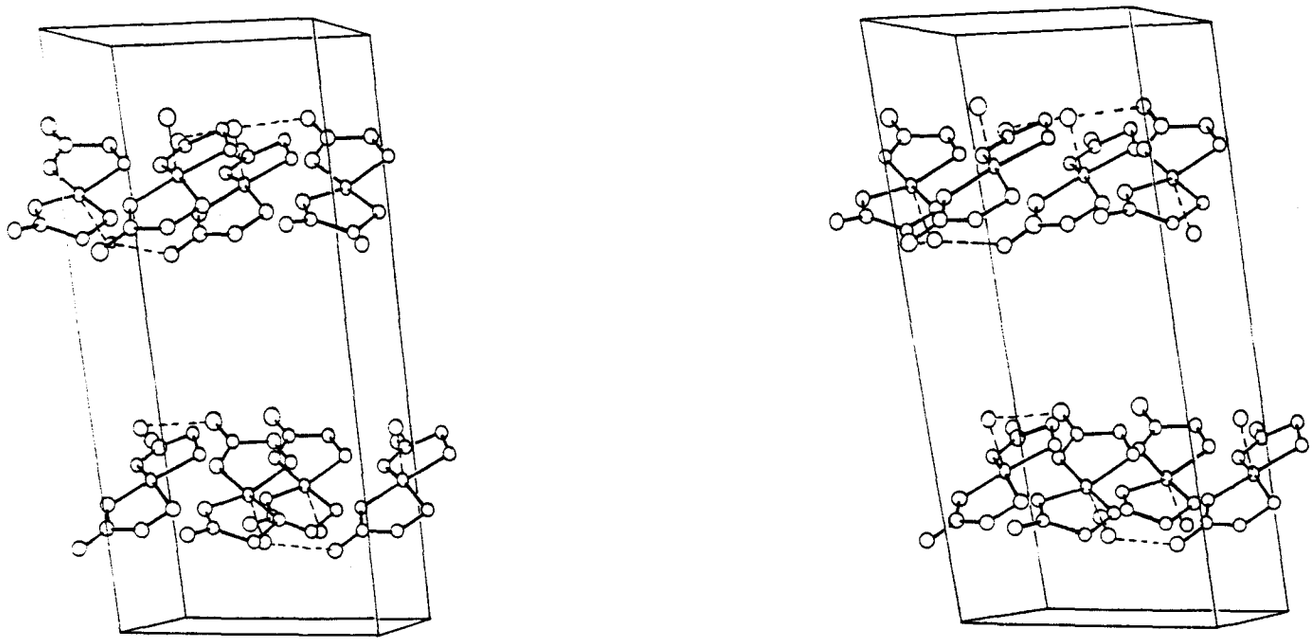

Figura 4.6: projeção estereoscópica do $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$.

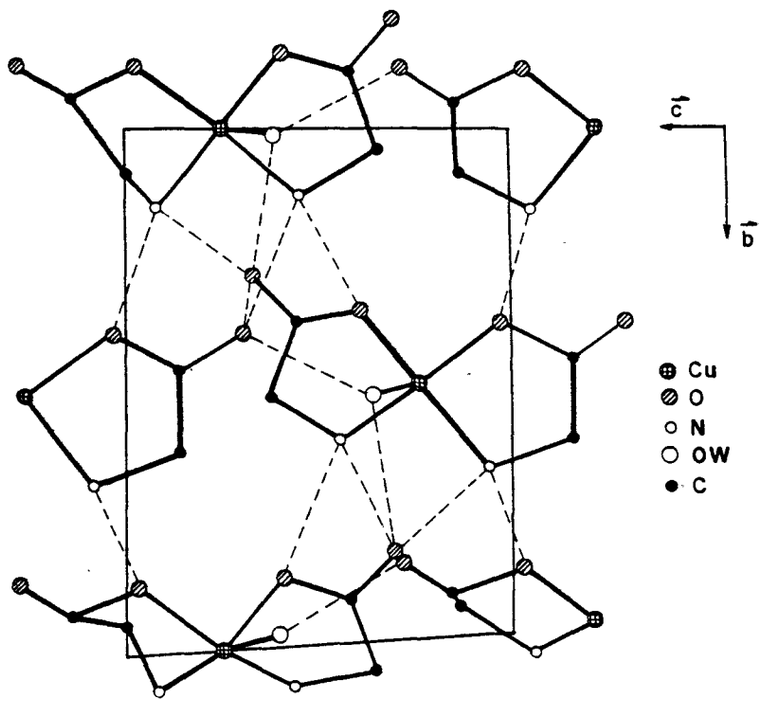


Figura 4.7: projeção em um plano perpendicular ao eixo real $\vec{a}$ de uma das camadas do $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$ ($x = 1/4$). As pontes de hidrogênio estão indicadas por linhas pontilhadas.

# Considerações Finais

As estruturas cristalinas e moleculares propostas foram resolvidas até onde foi possível: uma integralmente e outra parcialmente (por problemas de desordem ocupacional). Nos dois casos foi determinado o conjunto de ligantes do íon metálico e as pontes de hidrogênio entre as moléculas. Os dois complexos estudados, pelas suas estruturas moleculares e cristalinas, provavelmente apresentam interações antiferromagnéticas tipo Heisenberg. Em $Cu(D,L\text{-}ala)_2 \cdot H_2O$ o possível caminho de interação entre os átomos de cobre é mediado pela molécula de água, enquanto que em $Cu(L\text{-}val)_2 \cdot H_2O$ a interação deve seguir o caminho Cu-O(12)···H(N1)-N(1)-Cu ou Cu-O(22)···H(N2)-N(2)-Cu. Desta forma, este trabalho é a base para futuras investigações de outras propriedades físicas neste tipo de sistema.

# Referências Bibliográficas


[1] Compton, A. H. & Allison, S. K. "X-rays in Theory and Experiments", D. Van Nostrand Company, London (1967)

[2] Compton, A. H. Phys. Rev. **21**, 715 (1923); **22**, 409 (1923)

[3] James, R. W. "The Optical Principles of the Diffraction of X-rays", "The Crystalline State", Vol 2 G. Bell & Sons, London, 1950 (pag 115)

[4] Thomson, J. J. "Conduction of electricity through gases" Cambridge University Press, Cambridge, England, 3ª ed., Vol 2, (1933) 256-259

[5] Levine, I. N. "Quantum Chemistry", Allyn & Bacon, Boston, 1974 (2ª edição)

[6] James, R. W. "The Optical Principles of the Diffraction of X-rays", "The Crystalline State", Vol 2 G. Bell & Sons, London, 1950 (pag 123)

[7] James, R. W. "The Optical Principles of the Diffraction of X-rays", "The Crystalline State", Vol 2 G. Bell & Sons, London, 1950, Cap. IV

[8] Debye, P. – Annl. Phys. **43**, 49 (1914)

[9] Buerger, M. J. "Elementary Crystallography", John Wiley, New York, 1963

[10] International Tables for X-ray Crystallography Vol I, Birmingham, The Kynoch Press, 1974

[11] International Tables for X-ray Crystallography, Vol II, Birmingham, The Kynoch Press, 1974

[12] Ramaseshan, S., in "Advanced Methods in Crystallography", Ed. por Ramachandran, G. N, Academic Press (1964).

[13] Woolfson, M. M. "Direct Methods in Crystallography", Oxford University Press, London, 1961

[14] Blundell, T. L. & Johnson, L. N. "Protein Crystallography" Academic Press, London, 1976 (Cap. 6)

[15] Patterson, A. L. "A Fourier series method for the determination of the components of interatomic distances in crystals" Phys. Rev **46**, 372-376 (1934)

[16] Patterson, A. L. "A direct method for the determination of the components of interatomic distances in crystals" Z. Krist, (A) **90**, 517-542 (1935)

[17] Ladd, M. F. C. & Palmer, R. A. "Structure Determination by X-ray Crystallography", Plenum Press, New York and London, Pag 156-158 (1977)

[18] Buerger, M. J. "Vector Space", Wiley, New York, Pag 198-200 (1959)

[19] Sim, G. A. Acta Cryst. **12**, 813 (1959)

[20] Sim, G. A. Acta Cryst. **13**, 511 (1960)

[21] Rollett, J. S. "Least Squares Procedures in Crystal Structure Analysis", em "Crystallographic Computing", editado por F. R. Ahmed, Munksgaard, Copenhagen, 1970

[22] Bragg, W. H. & Bragg, W. L. – "The Crystalline State – A general Survey", em "The Crystalline State", vol. I, G. Bell & Sons, 1949, cap. II.

[23] Ladd, M. F. C; & Palmer, R. A. – "Structure Determination by X-ray Crystallography", Plenum Press, New York and London, 1978, pag. 10.

[24] Ewald, P. P. – Z. Kristollagr Miner **56**, 129 (1921)

[25] Buerger, M. J. – "X-ray Crystallography", John Wiley & Sons, New York, 1949.

[26] Stout, G. H. & Jensen, L. H. – "X-ray Structure Determination", The Macmillan Company, London, 1969, pag. 91 a 93.

[27] Nuffield, E. W. – "X-ray Diffraction Methods", John Wiley & Sons, New York, London, Sidney, 1966, pag. 304.

[28] Buerger, M. J. – "X-ray Crystallography", John Wiley & Sons, New York, 1949, cap. 14.

[29] CAD4 Operation Manual, Enraf Nonius, Delft, Holland (1977).

[30] Roof, R. B. – "A Theoretical Extension of the Reduced Cell Concept in Crystallogrphy" Report of the Los Alamos Scientific Laboratory, USA. Atomic Energy Commission, 1969.

[31] Wilson, A. J. C. – Nature **150**, 152 (1942).

[32] Buerger, M. J. – "Crystal – Structure Analysis", John Wiley & Sons, New York, London, Sidney, 1960, cap. 7.

[33] Santos, C. O. P. – Dissertação de Mestrado. U.S.P, Instituto de Física e Química de S. Carlos, Departamento de Física e Ciência dos Materiais, 1983, pag. 17.

[34] Buerger, M. J. – "Crystal – Structure Analysis", John Wiley & Sons, New York, London, Sidney, 1960, cap. 7, pag 46.

[35] Castellano, E. E. – Tese de Livre Docência, IFQSC-USP(1978).

[36] International Tables for X-ray Crystallography, Vol. III Birmingham, The Kynoch Press, 1974.

[37] Busing, W. R. & Levy, H. A. – Acta Cryst. **10**, 180 (1957) Meulenaer, J. & Trompa, H. – Acta Cryst. **19**, 1014 (1965) Coppens, P.; Meulenaer, J. & Trompa, H. – Acta Cryst. **22**, 601 (1967).

[38] Hamilton, W. C. – Acta Cryst. **12**, 609 (1959).

[39] Walker, N & Stuart, D. – Acta Cryst.(1983) **A39**, 158-166.

[40] Stewart, R. F; Davidson, E. R;Simpson, W. T. – J. Chem Phys (1965) **42**, 3175.

[41] Crower, D. T. & Waber, J. T. "International Tables for X-ray Crystallography", Kynoch Press Birmingham, England, 1974, vol. IV, p. 71.

[42] Crower, D. T. & Ibeis. J. A. – "International Tables for X-ray Crystallography", vol. IV, p. 149.

[43] Sheldrich, G. M. "SHELX, a program for crystal structure determination"; University of Cambridge: Cambridge, England, 1976.

[44] Frenz, B. A. "Enraf-Nonius Structure Determination Package"; Enraf-Nonius, Delft, The Neatherlands, 1983.

# Apêndice I

Columns give values of H , 5 Fobs, 5 Fcalc & 5 Sigma(Fobs)

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| K= | 0 L= | 0 | | 7 | 162 | 161 | 2 | 7 | 118 | 119 | 2 | 11 | 92 | 87 | 3 |
| 2 | 30 | 32 | 1 | K= | 10 L= | 0 | | 9 | 62 | 66 | 3 | K= | 2 L= | 2 | |
| 4 | 337 | 344 | 1 | 0 | 195 | 197 | 2 | 11 | 34 | 27 | 3 | -12 | 193 | 188 | 2 |
| 6 | 397 | 397 | 1 | 2 | 95 | 96 | 2 | K= | 6 L= | 1 | | -10 | 230 | 224 | 2 |
| 8 | 516 | 521 | 1 | 4 | 155 | 151 | 2 | -8 | 133 | 132 | 2 | -8 | 322 | 315 | 2 |
| 10 | 292 | 296 | 1 | 6 | 147 | 148 | 2 | -6 | 84 | 81 | 2 | -6 | 511 | 505 | 2 |
| 12 | 120 | 113 | 1 | K= | 11 L= | 0 | | -4 | 169 | 171 | 2 | -4 | 536 | 519 | 1 |
| K= | 1 L= | 0 | | 1 | 134 | 130 | 2 | 0 | 55 | 49 | 2 | -2 | 59 | 53 | 1 |
| 3 | 403 | 373 | 1 | 3 | 117 | 122 | 2 | 2 | 79 | 70 | 2 | 2 | 291 | 315 | 1 |
| 5 | 462 | 490 | 1 | K= | 1 L= | 1 | | 4 | 116 | 109 | 2 | 4 | 460 | 492 | 1 |
| 7 | 344 | 348 | 1 | -11 | 109 | 97 | 2 | K= | 7 L= | 1 | | 6 | 224 | 224 | 2 |
| 9 | 376 | 374 | 1 | -9 | 76 | 70 | 3 | -11 | 34 | 33 | 4 | 8 | 319 | 333 | 2 |
| 11 | 193 | 191 | 2 | -7 | 133 | 120 | 2 | -9 | 64 | 68 | 3 | 10 | 197 | 192 | 2 |
| 13 | 206 | 201 | 2 | -5 | 506 | 476 | 1 | -5 | 66 | 61 | 3 | 12 | 133 | 128 | 3 |
| K= | 2 L= | 0 | | -3 | 24 | 13 | 2 | -3 | 63 | 67 | 2 | K= | 3 L= | 2 | |
| 2 | 410 | 407 | 1 | -1 | 124 | 113 | 1 | -1 | 98 | 89 | 2 | -13 | 203 | 205 | 3 |
| 4 | 261 | 268 | 1 | 1 | 36 | 34 | 2 | 1 | 51 | 48 | 2 | -11 | 134 | 129 | 2 |
| 6 | 319 | 326 | 1 | 3 | 142 | 159 | 1 | 3 | 33 | 31 | 3 | -9 | 432 | 424 | 2 |
| 8 | 443 | 446 | 1 | 5 | 147 | 149 | 2 | 5 | 34 | 27 | 3 | -7 | 421 | 419 | 2 |
| 10 | 74 | 74 | 2 | 7 | 28 | 27 | 3 | K= | 8 L= | 1 | | -5 | 361 | 354 | 2 |
| 12 | 211 | 209 | 2 | 9 | 51 | 52 | 3 | -8 | 31 | 29 | 3 | -1 | 420 | 409 | 1 |
| K= | 3 L= | 0 | | 11 | 28 | 26 | 4 | -2 | 102 | 107 | 2 | 1 | 566 | 600 | 1 |
| 1 | 121 | 119 | 1 | K= | 2 L= | 1 | | 0 | 97 | 94 | 2 | 3 | 572 | 566 | 1 |
| 3 | 463 | 451 | 1 | -12 | 120 | 124 | 3 | 2 | 115 | 113 | 2 | 5 | 306 | 334 | 2 |
| 5 | 504 | 524 | 1 | -8 | 132 | 119 | 2 | 4 | 103 | 107 | 2 | 7 | 268 | 276 | 2 |
| 7 | 151 | 150 | 1 | -6 | 197 | 174 | 2 | 6 | 94 | 95 | 3 | 9 | 188 | 187 | 2 |
| 9 | 171 | 172 | 1 | -4 | 207 | 178 | 1 | K= | 9 L= | 1 | | 11 | 242 | 238 | 2 |
| 11 | 187 | 181 | 2 | -2 | 373 | 371 | 1 | -3 | 92 | 94 | 3 | K= | 4 L= | 2 | |
| K= | 4 L= | 0 | | 0 | 327 | 311 | 1 | -1 | 67 | 66 | 2 | -12 | 193 | 185 | 3 |
| 0 | 197 | 175 | 1 | 2 | 247 | 246 | 1 | 1 | 140 | 138 | 2 | -10 | 159 | 154 | 2 |
| 2 | 277 | 281 | 1 | 4 | 55 | 48 | 2 | 3 | 120 | 122 | 2 | -8 | 487 | 477 | 2 |
| 4 | 552 | 543 | 1 | 6 | 105 | 106 | 2 | 7 | 100 | 101 | 3 | -6 | 306 | 306 | 2 |
| 6 | 257 | 262 | 1 | 8 | 172 | 175 | 2 | K= | 10 L= | 1 | | -4 | 539 | 520 | 1 |
| 8 | 203 | 211 | 1 | 10 | 120 | 117 | 2 | -4 | 60 | 58 | 2 | -2 | 190 | 184 | 1 |
| 10 | 113 | 110 | 2 | 12 | 40 | 44 | 3 | -2 | 134 | 136 | 3 | 0 | 477 | 476 | 1 |
| 12 | 173 | 176 | 2 | K= | 3 L= | 1 | | 0 | 83 | 87 | 3 | 2 | 647 | 655 | 1 |
| K= | 5 L= | 0 | | -13 | 60 | 57 | 3 | 2 | 38 | 43 | 3 | 4 | 366 | 375 | 2 |
| 1 | 184 | 183 | 1 | -11 | 93 | 91 | 3 | K= | 11 L= | 1 | | 6 | 205 | 194 | 2 |
| 3 | 679 | 667 | 1 | -9 | 194 | 181 | 2 | -3 | 47 | 53 | 3 | 8 | 201 | 216 | 2 |
| 5 | 253 | 259 | 1 | -5 | 204 | 201 | 2 | 1 | 73 | 73 | 2 | 10 | 252 | 253 | 2 |
| 7 | 262 | 262 | 1 | -3 | 158 | 136 | 1 | K= | 0 L= | 2 | | K= | 5 L= | 2 | |
| 9 | 154 | 155 | 2 | -1 | 257 | 251 | 1 | -14 | 159 | 153 | 3 | -11 | 150 | 145 | 3 |
| 11 | 211 | 212 | 2 | 1 | 119 | 107 | 1 | -12 | 313 | 308 | 2 | -9 | 353 | 349 | 2 |
| K= | 6 L= | 0 | | 3 | 368 | 363 | 1 | -10 | 48 | 56 | 3 | -7 | 129 | 129 | 2 |
| 0 | 400 | 383 | 2 | 5 | 214 | 209 | 2 | -8 | 266 | 276 | 2 | -5 | 426 | 429 | 2 |
| 2 | 364 | 354 | 1 | 7 | 151 | 151 | 2 | -6 | 401 | 400 | 1 | -3 | 274 | 268 | 2 |
| 4 | 432 | 422 | 1 | K= | 4 L= | 1 | | -4 | 223 | 224 | 1 | -1 | 330 | 322 | 2 |
| 6 | 222 | 221 | 1 | -12 | 78 | 67 | 3 | -2 | 428 | 378 | 1 | 1 | 318 | 324 | 2 |
| 8 | 238 | 242 | 2 | -10 | 70 | 59 | 2 | 0 | 449 | 474 | 1 | 3 | 352 | 348 | 2 |
| 10 | 228 | 225 | 2 | -8 | 114 | 113 | 2 | 2 | 247 | 273 | 1 | 5 | 354 | 366 | 2 |
| K= | 7 L= | 0 | | -6 | 43 | 34 | 2 | 4 | 154 | 180 | 1 | 7 | 63 | 61 | 3 |
| 1 | 402 | 394 | 1 | -4 | 62 | 61 | 2 | 6 | 292 | 295 | 2 | 9 | 227 | 223 | 2 |
| 3 | 236 | 237 | 1 | -2 | 282 | 248 | 1 | 8 | 453 | 462 | 2 | K= | 6 L= | 2 | |
| 5 | 332 | 329 | 1 | 0 | 164 | 156 | 1 | 12 | 159 | 158 | 3 | -12 | 144 | 142 | 3 |
| 7 | 104 | 98 | 2 | 2 | 143 | 144 | 2 | K= | 1 L= | 2 | | -10 | 174 | 175 | 3 |
| 9 | 310 | 310 | 2 | 4 | 22 | 26 | 3 | -13 | 183 | 181 | 3 | -8 | 177 | 178 | 2 |
| K= | 8 L= | 0 | | 6 | 55 | 50 | 2 | -11 | 220 | 217 | 2 | -6 | 144 | 142 | 2 |
| 0 | 349 | 341 | 2 | 12 | 41 | 47 | 3 | -9 | 282 | 279 | 2 | -4 | 355 | 349 | 2 |
| 2 | 218 | 222 | 2 | K= | 5 L= | 1 | | -7 | 171 | 186 | 2 | -2 | 286 | 282 | 2 |
| 4 | 232 | 224 | 2 | -11 | 76 | 66 | 3 | -5 | 462 | 447 | 1 | 0 | 216 | 211 | 2 |
| 6 | 118 | 117 | 2 | -7 | 104 | 104 | 2 | -3 | 350 | 337 | 1 | 2 | 206 | 212 | 2 |
| 8 | 219 | 223 | 2 | -5 | 55 | 61 | 2 | 1 | 67 | 82 | 1 | 4 | 315 | 314 | 2 |
| K= | 9 L= | 0 | | -3 | 277 | 260 | 2 | 3 | 174 | 172 | 1 | 6 | 122 | 110 | 2 |
| 1 | 218 | 214 | 2 | -1 | 92 | 86 | 2 | 5 | 399 | 429 | 2 | 8 | 193 | 201 | 2 |
| 3 | 147 | 149 | 2 | 1 | 92 | 96 | 2 | 7 | 362 | 369 | 2 | 10 | 133 | 130 | 3 |
| 5 | 123 | 126 | 2 | 5 | 149 | 154 | 2 | 9 | 163 | 163 | 2 | K= | 7 L= | 2 | |

Columns give values of H , 5 Fobs, 5 Fcalc & 5 Sigma(Fobs)

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| -11 | 181 | 188 | 3 | -9 | 55 | 55 | 3 | -10 | 140 | 146 | 2 | -7 | 140 | 140 | 2 |
| -9 | 132 | 132 | 3 | -7 | 64 | 70 | 2 | -8 | 259 | 265 | 2 | -5 | 199 | 197 | 2 |
| -7 | 119 | 118 | 2 | -5 | 254 | 247 | 2 | -6 | 715 | 691 | 2 | -3 | 394 | 400 | 2 |
| -5 | 168 | 163 | 2 | -3 | 162 | 143 | 1 | -4 | 531 | 564 | 1 | -1 | 366 | 374 | 2 |
| -3 | 378 | 386 | 2 | -1 | 198 | 197 | 1 | -2 | 185 | 195 | 1 | 1 | 210 | 212 | 2 |
| -1 | 259 | 251 | 2 | 1 | 95 | 100 | 2 | 0 | 491 | 511 | 1 | 3 | 288 | 283 | 2 |
| 1 | 60 | 61 | 3 | 3 | 132 | 132 | 2 | 2 | 383 | 402 | 1 | 5 | 168 | 168 | 2 |
| 3 | 307 | 297 | 2 | 5 | 30 | 30 | 3 | 4 | 442 | 472 | 2 | 7 | 196 | 206 | 2 |
| 5 | 137 | 145 | 2 | 7 | 71 | 78 | 3 | 6 | 249 | 245 | 2 | 9 | 149 | 142 | 3 |
| 7 | 218 | 216 | 2 | K= | 4 L= | 3 | | 8 | 192 | 198 | 2 | K= | 6 L= | 4 | |
| 9 | 110 | 103 | 3 | -12 | 53 | 58 | 3 | 10 | 138 | 136 | 3 | -12 | 157 | 161 | 3 |
| K= | 8 L= | 2 | | -6 | 89 | 90 | 2 | K= | 1 L= | 4 | | -10 | 212 | 216 | 2 |
| -10 | 186 | 197 | 3 | -4 | 51 | 42 | 2 | -13 | 262 | 272 | 2 | -8 | 208 | 206 | 2 |
| -8 | 70 | 73 | 3 | -2 | 69 | 71 | 2 | -11 | 90 | 88 | 3 | -6 | 224 | 229 | 2 |
| -6 | 194 | 189 | 2 | 0 | 23 | 18 | 3 | -9 | 271 | 270 | 2 | -4 | 393 | 391 | 2 |
| -4 | 243 | 242 | 2 | 2 | 252 | 246 | 2 | -7 | 484 | 494 | 2 | -2 | 296 | 279 | 2 |
| -2 | 297 | 293 | 2 | 4 | 97 | 97 | 2 | -5 | 435 | 421 | 2 | 0 | 217 | 220 | 2 |
| 0 | 230 | 229 | 2 | 8 | 117 | 114 | 2 | -3 | 351 | 337 | 1 | 2 | 266 | 268 | 2 |
| 2 | 95 | 89 | 2 | K= | 5 L= | 3 | | -1 | 434 | 456 | 1 | 4 | 309 | 312 | 2 |
| 4 | 258 | 261 | 2 | -11 | 120 | 124 | 3 | 1 | 400 | 431 | 1 | 6 | 162 | 155 | 2 |
| 6 | 164 | 166 | 3 | -9 | 36 | 36 | 3 | 3 | 349 | 364 | 2 | 8 | 135 | 138 | 3 |
| 8 | 173 | 179 | 3 | -7 | 75 | 80 | 2 | 5 | 255 | 269 | 2 | K= | 7 L= | 4 | |
| K= | 9 L= | 2 | | -5 | 75 | 81 | 2 | 7 | 325 | 336 | 2 | -11 | 144 | 148 | 3 |
| -7 | 138 | 134 | 3 | -3 | 104 | 108 | 2 | 9 | 95 | 83 | 3 | -9 | 192 | 192 | 2 |
| -5 | 254 | 251 | 2 | -1 | 201 | 188 | 2 | K= | 2 L= | 4 | | -7 | 173 | 172 | 2 |
| -3 | 162 | 170 | 2 | 1 | 41 | 40 | 2 | -14 | 139 | 140 | 3 | -5 | 331 | 333 | 2 |
| -1 | 276 | 280 | 2 | 3 | 90 | 89 | 2 | -12 | 238 | 240 | 2 | -3 | 260 | 263 | 2 |
| 1 | 157 | 155 | 2 | 7 | 88 | 86 | 3 | -10 | 134 | 136 | 2 | -1 | 231 | 224 | 2 |
| 3 | 210 | 206 | 2 | 9 | 40 | 44 | 3 | -8 | 325 | 330 | 2 | 1 | 144 | 144 | 2 |
| 5 | 179 | 185 | 3 | K= | 6 L= | 3 | | -6 | 295 | 281 | 2 | 3 | 313 | 310 | 2 |
| K= | 10 L= | 2 | | -12 | 60 | 54 | 3 | -4 | 398 | 410 | 1 | 5 | 240 | 235 | 2 |
| -6 | 155 | 161 | 3 | -10 | 147 | 148 | 3 | -2 | 275 | 270 | 1 | 7 | 105 | 112 | 3 |
| -4 | 150 | 149 | 3 | -8 | 104 | 107 | 2 | 0 | 299 | 302 | 1 | K= | 8 L= | 4 | |
| -2 | 182 | 188 | 2 | -6 | 91 | 90 | 2 | 2 | 394 | 405 | 2 | -10 | 63 | 55 | 3 |
| 0 | 189 | 190 | 2 | -4 | 72 | 72 | 2 | 4 | 202 | 227 | 2 | -8 | 195 | 197 | 2 |
| 2 | 205 | 208 | 2 | -2 | 102 | 110 | 2 | 6 | 207 | 198 | 2 | -6 | 188 | 189 | 2 |
| 4 | 127 | 131 | 3 | 0 | 198 | 201 | 2 | 8 | 220 | 222 | 2 | -4 | 241 | 240 | 2 |
| K= | 11 L= | 2 | | 2 | 161 | 161 | 2 | 10 | 117 | 112 | 3 | -2 | 201 | 197 | 2 |
| -3 | 81 | 83 | 3 | 4 | 50 | 52 | 3 | K= | 3 L= | 4 | | 0 | 78 | 77 | 3 |
| -1 | 116 | 115 | 3 | 8 | 118 | 111 | 3 | -13 | 96 | 98 | 3 | 2 | 274 | 271 | 2 |
| 1 | 233 | 237 | 3 | K= | 7 L= | 3 | | -11 | 161 | 166 | 2 | 4 | 174 | 174 | 2 |
| K= | 1 L= | 3 | | -9 | 41 | 41 | 3 | -9 | 374 | 367 | 2 | 6 | 152 | 143 | 3 |
| -11 | 81 | 82 | 3 | -7 | 77 | 79 | 3 | -7 | 71 | 78 | 2 | K= | 9 L= | 4 | |
| -9 | 107 | 101 | 2 | -5 | 44 | 40 | 2 | -5 | 341 | 327 | 2 | -7 | 155 | 164 | 3 |
| -7 | 113 | 105 | 2 | -1 | 127 | 116 | 2 | -3 | 54 | 57 | 2 | -5 | 132 | 130 | 2 |
| -5 | 121 | 110 | 2 | 1 | 161 | 156 | 2 | -1 | 627 | 646 | 1 | -3 | 182 | 187 | 2 |
| -3 | 70 | 66 | 2 | 3 | 46 | 50 | 2 | 1 | 215 | 221 | 2 | -1 | 97 | 94 | 3 |
| -1 | 541 | 562 | 1 | 7 | 35 | 39 | 3 | 3 | 141 | 143 | 2 | 1 | 159 | 153 | 2 |
| 1 | 97 | 104 | 1 | K= | 8 L= | 3 | | 5 | 216 | 223 | 2 | 3 | 156 | 162 | 3 |
| 3 | 120 | 122 | 2 | -10 | 45 | 47 | 3 | 7 | 168 | 173 | 2 | K= | 10 L= | 4 | |
| 5 | 147 | 153 | 2 | -8 | 48 | 50 | 3 | 9 | 210 | 201 | 2 | -4 | 73 | 75 | 3 |
| 9 | 87 | 87 | 3 | -4 | 98 | 106 | 2 | K= | 4 L= | 4 | | -2 | 99 | 101 | 3 |
| 11 | 50 | 49 | 3 | -2 | 54 | 58 | 2 | -12 | 104 | 112 | 3 | 0 | 213 | 210 | 3 |
| K= | 2 L= | 3 | | 0 | 54 | 56 | 2 | -10 | 342 | 343 | 2 | 2 | 73 | 74 | 3 |
| -12 | 28 | 31 | 4 | 4 | 56 | 51 | 3 | -8 | 132 | 135 | 2 | K= | 1 L= | 5 | |
| -10 | 116 | 118 | 2 | 6 | 60 | 56 | 3 | -6 | 173 | 169 | 2 | -13 | 32 | 43 | 4 |
| -8 | 69 | 63 | 2 | K= | 9 L= | 3 | | -4 | 315 | 316 | 2 | -11 | 58 | 63 | 3 |
| -6 | 165 | 157 | 2 | 1 | 47 | 42 | 3 | -2 | 273 | 266 | 2 | -9 | 105 | 106 | 2 |
| -4 | 34 | 30 | 2 | 5 | 62 | 63 | 3 | 0 | 447 | 444 | 2 | -7 | 54 | 48 | 2 |
| -2 | 536 | 528 | 1 | K= | 10 L= | 3 | | 2 | 100 | 107 | 2 | -5 | 162 | 161 | 2 |
| 0 | 99 | 96 | 1 | -6 | 40 | 42 | 3 | 4 | 303 | 316 | 2 | -3 | 178 | 178 | 2 |
| 2 | 187 | 185 | 1 | -4 | 26 | 29 | 4 | 6 | 65 | 59 | 3 | -1 | 208 | 213 | 2 |
| 4 | 59 | 59 | 2 | 2 | 50 | 47 | 3 | 8 | 224 | 233 | 2 | 1 | 115 | 117 | 2 |
| 6 | 71 | 78 | 2 | K= | 0 L= | 4 | | K= | 5 L= | 4 | | 7 | 37 | 41 | 3 |
| 8 | 73 | 73 | 2 | -14 | 217 | 224 | 3 | -11 | 149 | 157 | 3 | 9 | 104 | 103 | 3 |
| K= | 3 L= | 3 | | -12 | 255 | 257 | 2 | -9 | 348 | 343 | 2 | K= | 2 L= | 5 | |

Columns give values of H , 5 Fobs, 5 Fcalc & 5 Sigma(Fobs)

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| -10 | 86 | 87 | 3 | 8 | 121 | 110 | 3 | -9 | 230 | 232 | 2 | 1 | 32 | 37 | 3 |
| -8 | 61 | 59 | 3 | K= | 1 L= | 6 | | -7 | 107 | 113 | 3 | K= | 8 L= | 7 | |
| -4 | 61 | 64 | 2 | -13 | 178 | 189 | 3 | -5 | 120 | 117 | 2 | -2 | 73 | 68 | 3 |
| -2 | 52 | 46 | 2 | -11 | 52 | 48 | 3 | -3 | 179 | 171 | 2 | 0 | 35 | 25 | 3 |
| 0 | 198 | 200 | 2 | -9 | 278 | 277 | 2 | -1 | 110 | 117 | 2 | K= | 0 L= | 8 | |
| 2 | 143 | 150 | 2 | -7 | 283 | 279 | 2 | 1 | 192 | 189 | 2 | -12 | 112 | 113 | 3 |
| 4 | 61 | 65 | 3 | -5 | 299 | 313 | 2 | 3 | 144 | 140 | 2 | -10 | 272 | 275 | 2 |
| 6 | 39 | 37 | 3 | -1 | 342 | 361 | 2 | K= | 8 L= | 6 | | -8 | 87 | 86 | 3 |
| 8 | 75 | 76 | 3 | 1 | 330 | 347 | 2 | -8 | 155 | 155 | 3 | -6 | 280 | 281 | 2 |
| K= | 3 L= | 5 | | 3 | 147 | 156 | 2 | -6 | 124 | 128 | 3 | -4 | 100 | 95 | 2 |
| -9 | 75 | 72 | 3 | 5 | 127 | 121 | 2 | -4 | 152 | 156 | 2 | -2 | 281 | 291 | 2 |
| -1 | 36 | 38 | 2 | 7 | 163 | 165 | 2 | -2 | 82 | 84 | 3 | 0 | 304 | 300 | 2 |
| 1 | 153 | 149 | 2 | K= | 2 L= | 6 | | 0 | 211 | 209 | 2 | 2 | 48 | 54 | 3 |
| 5 | 50 | 52 | 2 | -12 | 141 | 148 | 3 | 2 | 124 | 132 | 3 | 4 | 158 | 154 | 2 |
| 7 | 44 | 37 | 2 | -10 | 256 | 258 | 2 | K= | 9 L= | 6 | | K= | 1 L= | 8 | |
| K= | 4 L= | 5 | | -8 | 146 | 154 | 2 | -5 | 143 | 149 | 3 | -11 | 144 | 143 | 3 |
| -8 | 171 | 172 | 2 | -6 | 355 | 341 | 2 | -3 | 97 | 101 | 3 | -9 | 170 | 175 | 2 |
| -6 | 121 | 120 | 2 | -4 | 258 | 269 | 2 | -1 | 191 | 187 | 2 | -7 | 161 | 158 | 2 |
| -2 | 106 | 102 | 2 | -2 | 286 | 292 | 2 | K= | 1 L= | 7 | | -5 | 252 | 254 | 2 |
| 2 | 21 | 18 | 3 | 0 | 325 | 332 | 2 | -9 | 57 | 56 | 2 | -3 | 124 | 119 | 2 |
| 6 | 52 | 52 | 2 | 2 | 154 | 159 | 2 | -7 | 58 | 58 | 3 | -1 | 279 | 283 | 2 |
| 8 | 26 | 29 | 4 | 4 | 260 | 269 | 2 | -5 | 41 | 37 | 2 | 1 | 156 | 158 | 2 |
| K= | 5 L= | 5 | | 6 | 141 | 138 | 2 | -3 | 58 | 62 | 3 | 3 | 149 | 143 | 2 |
| -9 | 91 | 93 | 3 | K= | 3 L= | 6 | | -1 | 45 | 45 | 2 | K= | 2 L= | 8 | |
| -3 | 35 | 31 | 2 | -13 | 212 | 224 | 3 | 1 | 36 | 35 | 3 | -12 | 99 | 98 | 3 |
| -1 | 46 | 48 | 3 | -11 | 161 | 165 | 3 | 5 | 43 | 44 | 3 | -10 | 132 | 130 | 3 |
| 1 | 127 | 126 | 2 | -9 | 196 | 200 | 2 | K= | 2 L= | 7 | | -8 | 188 | 190 | 2 |
| 3 | 74 | 69 | 2 | -7 | 255 | 248 | 2 | -12 | 48 | 50 | 3 | -6 | 159 | 157 | 2 |
| 7 | 42 | 44 | 3 | -5 | 312 | 311 | 2 | -10 | 67 | 69 | 3 | -4 | 172 | 171 | 2 |
| K= | 6 L= | 5 | | -3 | 351 | 346 | 2 | -8 | 210 | 212 | 2 | -2 | 169 | 177 | 2 |
| -10 | 99 | 95 | 3 | -1 | 303 | 312 | 2 | -6 | 46 | 42 | 2 | 0 | 164 | 162 | 2 |
| -8 | 39 | 30 | 3 | 1 | 183 | 186 | 2 | -2 | 40 | 44 | 3 | 2 | 155 | 155 | 2 |
| -6 | 64 | 62 | 3 | 3 | 273 | 278 | 2 | 0 | 52 | 49 | 2 | 4 | 101 | 93 | 3 |
| -4 | 38 | 30 | 2 | 5 | 140 | 137 | 2 | 2 | 49 | 50 | 2 | K= | 3 L= | 8 | |
| -2 | 67 | 72 | 2 | 7 | 236 | 246 | 2 | 6 | 37 | 34 | 3 | -11 | 85 | 75 | 3 |
| 0 | 191 | 191 | 2 | K= | 4 L= | 6 | | K= | 3 L= | 7 | | -9 | 115 | 114 | 3 |
| 2 | 143 | 139 | 2 | -12 | 203 | 211 | 3 | -11 | 94 | 101 | 3 | -7 | 172 | 169 | 2 |
| 4 | 35 | 29 | 3 | -10 | 220 | 216 | 2 | -9 | 84 | 82 | 2 | -5 | 232 | 232 | 2 |
| 6 | 54 | 52 | 2 | -8 | 122 | 125 | 2 | -7 | 33 | 40 | 3 | -3 | 97 | 90 | 2 |
| K= | 7 L= | 5 | | -6 | 228 | 220 | 2 | -5 | 89 | 93 | 2 | -1 | 125 | 123 | 2 |
| -7 | 40 | 40 | 3 | -4 | 358 | 368 | 2 | -3 | 27 | 29 | 3 | 1 | 129 | 133 | 2 |
| -3 | 55 | 59 | 2 | -2 | 374 | 380 | 2 | -1 | 58 | 58 | 2 | 3 | 175 | 173 | 2 |
| -1 | 85 | 79 | 2 | 0 | 100 | 90 | 2 | 1 | 49 | 50 | 2 | K= | 4 L= | 8 | |
| 1 | 58 | 58 | 2 | 2 | 204 | 208 | 2 | 3 | 31 | 40 | 3 | -10 | 105 | 112 | 3 |
| 3 | 48 | 49 | 3 | 4 | 251 | 251 | 2 | 5 | 31 | 32 | 3 | -8 | 147 | 152 | 2 |
| 5 | 69 | 69 | 3 | 6 | 175 | 170 | 2 | K= | 4 L= | 7 | | -6 | 166 | 165 | 2 |
| K= | 8 L= | 5 | | K= | 5 L= | 6 | | -12 | 47 | 50 | 3 | -4 | 163 | 162 | 2 |
| -6 | 92 | 94 | 3 | -11 | 185 | 189 | 3 | -6 | 36 | 31 | 3 | -2 | 130 | 141 | 2 |
| -4 | 43 | 44 | 3 | -9 | 169 | 169 | 2 | -4 | 101 | 93 | 2 | 0 | 81 | 74 | 3 |
| -2 | 73 | 74 | 3 | -7 | 110 | 111 | 2 | 0 | 47 | 43 | 2 | 2 | 165 | 171 | 2 |
| 0 | 71 | 72 | 3 | -5 | 303 | 296 | 2 | 2 | 141 | 134 | 2 | K= | 5 L= | 8 | |
| 4 | 48 | 56 | 3 | -3 | 194 | 185 | 2 | K= | 5 L= | 7 | | -9 | 179 | 171 | 2 |
| K= | 9 L= | 5 | | -1 | 277 | 291 | 2 | -11 | 28 | 24 | 4 | -7 | 137 | 139 | 2 |
| -3 | 58 | 58 | 2 | 1 | 56 | 56 | 2 | -9 | 54 | 48 | 2 | -5 | 155 | 150 | 2 |
| -1 | 119 | 110 | 2 | 3 | 253 | 251 | 2 | -7 | 91 | 89 | 3 | -3 | 204 | 204 | 2 |
| K= | 0 L= | 6 | | 5 | 160 | 153 | 2 | -5 | 41 | 45 | 2 | -1 | 71 | 68 | 3 |
| -12 | 111 | 103 | 3 | K= | 6 L= | 6 | | -1 | 37 | 31 | 3 | 1 | 148 | 152 | 3 |
| -10 | 125 | 125 | 2 | -10 | 183 | 184 | 2 | 1 | 123 | 125 | 2 | K= | 6 L= | 8 | |
| -8 | 382 | 387 | 2 | -8 | 132 | 129 | 2 | K= | 6 L= | 7 | | -8 | 115 | 113 | 3 |
| -6 | 168 | 157 | 2 | -6 | 127 | 124 | 2 | -10 | 32 | 33 | 4 | -6 | 109 | 110 | 3 |
| -4 | 200 | 208 | 2 | -4 | 218 | 218 | 2 | -6 | 77 | 77 | 3 | -4 | 180 | 172 | 2 |
| -2 | 109 | 115 | 2 | -2 | 192 | 191 | 2 | 2 | 76 | 70 | 3 | -2 | 176 | 185 | 2 |
| 0 | 336 | 349 | 2 | 0 | 114 | 102 | 2 | K= | 7 L= | 7 | | 0 | 122 | 113 | 3 |
| 2 | 275 | 284 | 2 | 2 | 168 | 171 | 2 | -9 | 47 | 45 | 3 | K= | 7 L= | 8 | |
| 4 | 91 | 96 | 2 | 4 | 192 | 191 | 2 | -7 | 66 | 65 | 2 | -7 | 66 | 66 | 3 |
| 6 | 158 | 156 | 2 | K= | 7 L= | 6 | | -5 | 55 | 57 | 3 | -5 | 158 | 152 | 2 |

Columns give values of H , 5 Fobs, 5 Fcalc & 5 Sigma(Fobs)

| | | | |
|---|---|---|---|
| -3 | 116 | 111 | 3 |
| -1 | 217 | 220 | 3 |
| K= | 1 L= | 9 | |
| -11 | 35 | 42 | 4 |
| -9 | 73 | 70 | 2 |
| -7 | 56 | 55 | 3 |
| -5 | 64 | 64 | 3 |
| K= | 2 L= | 9 | |
| -10 | 44 | 50 | 3 |
| -6 | 59 | 56 | 2 |
| -4 | 81 | 80 | 3 |
| 0 | 69 | 74 | 3 |
| 2 | 108 | 105 | 3 |
| K= | 3 L= | 9 | |
| -9 | 50 | 54 | 3 |
| -7 | 49 | 41 | 3 |
| -5 | 49 | 49 | 2 |
| -3 | 44 | 46 | 3 |
| -1 | 92 | 91 | 3 |
| 1 | 72 | 61 | 3 |
| K= | 4 L= | 9 | |
| -8 | 63 | 62 | 3 |
| -6 | 45 | 46 | 3 |
| K= | 5 L= | 9 | |
| -3 | 31 | 30 | 4 |
| K= | 0 L= | 10 | |
| -8 | 94 | 92 | 3 |
| -6 | 167 | 164 | 3 |
| -4 | 96 | 90 | 3 |
| -2 | 120 | 120 | 3 |
| K= | 1 L= | 10 | |
| -9 | 43 | 38 | 3 |
| -7 | 126 | 133 | 3 |
| -5 | 162 | 153 | 3 |
| -3 | 83 | 91 | 3 |
| -1 | 120 | 112 | 3 |
| K= | 2 L= | 10 | |
| -8 | 90 | 88 | 3 |
| -6 | 180 | 182 | 3 |
| -4 | 64 | 61 | 3 |
| -2 | 130 | 130 | 3 |
| K= | 3 L= | 10 | |
| -7 | 83 | 84 | 3 |
| -5 | 138 | 133 | 3 |
| -3 | 96 | 99 | 3 |

Columns give values of H ,  5 Fobs,  5 Fcalc  &  5 Sigma(Fobs)

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| K= | 1 | L= | 1 | -5 | 11 | 9 | 9 | K= | 8 | L= | 7 |
| -13 | 25 | 27 | 4 | -3 | 13 | 25 | 9 | -6 | 8 | 21 | 12 |
| K= | 2 | L= | 1 | -1 | 14 | 4 | 5 | -4 | 19 | 15 | 7 |
| -10 | 8 | 11 | 10 | 3 | 25 | 35 | 6 | K= | 1 | L= | 9 |
| K= | 3 | L= | 1 | K= | 10 | L= | 3 | -3 | 21 | 12 | 6 |
| -7 | 18 | 13 | 5 | -2 | 14 | 14 | 8 | -1 | 19 | 21 | 7 |
| 9 | 16 | 18 | 5 | 0 | 16 | 10 | 8 | 1 | 14 | 0 | 6 |
| 11 | 10 | 1 | 10 | K= | 1 | L= | 5 | K= | 2 | L= | 9 |
| K= | 4 | L= | 1 | 3 | 10 | 10 | 8 | -8 | 22 | 8 | 4 |
| 8 | 22 | 8 | 5 | 5 | 22 | 23 | 5 | -2 | 14 | 3 | 7 |
| 10 | 11 | 12 | 6 | K= | 2 | L= | 5 | K= | 4 | L= | 9 |
| K= | 5 | L= | 1 | -14 | 4 | 5 | 11 | -4 | 5 | 10 | 9 |
| -9 | 20 | 27 | 5 | -12 | 21 | 19 | 7 | -2 | 4 | 5 | 14 |
| 3 | 10 | 21 | 8 | -6 | 16 | 5 | 6 | 0 | 16 | 4 | 8 |
| K= | 6 | L= | 1 | K= | 3 | L= | 5 | K= | 5 | L= | 9 |
| -2 | 9 | 12 | 8 | -13 | 12 | 8 | 6 | -7 | 4 | 15 | 10 |
| 6 | 7 | 18 | 8 | -11 | 17 | 19 | 7 | -5 | 9 | 8 | 10 |
| 8 | 16 | 8 | 7 | -7 | 16 | 9 | 6 | -1 | 26 | 37 | 6 |
| 10 | 13 | 4 | 6 | -5 | 15 | 7 | 4 | K= | 6 | L= | 9 |
| K= | 7 | L= | 1 | -3 | 13 | 4 | 6 | -4 | 12 | 5 | 9 |
| -7 | 23 | 26 | 4 | 3 | 10 | 6 | 6 | | | | |
| 7 | 20 | 23 | 4 | K= | 4 | L= | 5 | | | | |
| 9 | 21 | 29 | 7 | -10 | 10 | 28 | 8 | | | | |
| K= | 8 | L= | 1 | -4 | 17 | 14 | 4 | | | | |
| -6 | 20 | 15 | 7 | 0 | 17 | 1 | 5 | | | | |
| -4 | 12 | 10 | 9 | 4 | 15 | 13 | 6 | | | | |
| 8 | 17 | 10 | 8 | K= | 5 | L= | 5 | | | | |
| K= | 9 | L= | 1 | -11 | 14 | 16 | 9 | | | | |
| -7 | 9 | 12 | 11 | -7 | 22 | 21 | 4 | | | | |
| -5 | 12 | 2 | 6 | -5 | 19 | 24 | 5 | | | | |
| 5 | 9 | 2 | 10 | 5 | 11 | 12 | 8 | | | | |
| K= | 10 | L= | 1 | K= | 7 | L= | 5 | | | | |
| -6 | 4 | 7 | 8 | -9 | 13 | 11 | 8 | | | | |
| 4 | 8 | 21 | 11 | -5 | 18 | 3 | 6 | | | | |
| K= | 11 | L= | 1 | K= | 8 | L= | 5 | | | | |
| -1 | 26 | 27 | 6 | -8 | 9 | 10 | 11 | | | | |
| K= | 0 | L= | 2 | 2 | 17 | 19 | 7 | | | | |
| 10 | 18 | 25 | 7 | K= | 9 | L= | 5 | | | | |
| K= | 1 | L= | 3 | -3 | 21 | 32 | 5 | | | | |
| -13 | 22 | 37 | 7 | 1 | 9 | 18 | 8 | | | | |
| 7 | 14 | 5 | 5 | K= | 10 | L= | 5 | | | | |
| K= | 2 | L= | 3 | -2 | 23 | 22 | 7 | | | | |
| -14 | 10 | 2 | 12 | K= | 1 | L= | 6 | | | | |
| 10 | 24 | 38 | 5 | -3 | 19 | 19 | 5 | | | | |
| K= | 3 | L= | 3 | K= | 1 | L= | 7 | | | | |
| -13 | 14 | 2 | 8 | -13 | 18 | 20 | 8 | | | | |
| -11 | 20 | 7 | 6 | -11 | 20 | 29 | 5 | | | | |
| 9 | 16 | 23 | 6 | 3 | 5 | 14 | 9 | | | | |
| K= | 4 | L= | 3 | K= | 2 | L= | 7 | | | | |
| -10 | 21 | 29 | 6 | -4 | 21 | 11 | 5 | | | | |
| -8 | 22 | 28 | 6 | 4 | 15 | 16 | 8 | | | | |
| 6 | 8 | 12 | 10 | K= | 4 | L= | 7 | | | | |
| 10 | 11 | 1 | 7 | -10 | 21 | 14 | 6 | | | | |
| K= | 5 | L= | 3 | -8 | 7 | 1 | 10 | | | | |
| 5 | 14 | 7 | 5 | 4 | 4 | 10 | 13 | | | | |
| K= | 6 | L= | 3 | K= | 5 | L= | 7 | | | | |
| 6 | 14 | 12 | 8 | -3 | 22 | 14 | 5 | | | | |
| K= | 7 | L= | 3 | 3 | 25 | 30 | 6 | | | | |
| -11 | 14 | 12 | 5 | K= | 6 | L= | 7 | | | | |
| -3 | 17 | 29 | 6 | -8 | 10 | 23 | 10 | | | | |
| 5 | 18 | 5 | 7 | -4 | 18 | 7 | 4 | | | | |
| K= | 8 | L= | 3 | -2 | 22 | 17 | 5 | | | | |
| -6 | 7 | 10 | 6 | 0 | 20 | 28 | 7 | | | | |
| 2 | 23 | 17 | 5 | K= | 7 | L= | 7 | | | | |
| K= | 9 | L= | 3 | -3 | 16 | 14 | 6 | | | | |
| -7 | 18 | 6 | 5 | -1 | 25 | 22 | 4 | | | | |

# Apêndice II

Columns give values of H , 5 Fobs, 5 Fcalc & 5 Sigma(Fobs)

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| K= | 0 L= | 0 | | 7 | 121 | 129 | 2 | 9 | 43 | 38 | 4 | -20 | 78 | 72 | 3 |
| 2 | 760 | 1445 | 3 | 9 | 93 | 126 | 2 | 11 | 48 | 50 | 3 | -18 | 94 | 78 | 4 |
| 4 | 141 | 317 | 1 | 11 | 174 | 129 | 2 | 13 | 63 | 56 | 3 | -16 | 116 | 124 | 3 |
| 6 | 212 | 111 | 1 | 13 | 106 | 119 | 3 | 15 | 54 | 45 | 4 | -14 | 205 | 207 | 3 |
| 8 | 94 | 79 | 2 | 15 | 76 | 88 | 2 | K= | 12 L= | 0 | | -12 | 232 | 260 | 3 |
| 10 | 184 | 230 | 2 | 17 | 87 | 62 | 3 | 0 | 73 | 74 | 3 | -10 | 152 | 200 | 2 |
| 12 | 180 | 172 | 2 | 19 | 53 | 59 | 2 | 2 | 66 | 75 | 3 | -8 | 144 | 150 | 2 |
| 14 | 81 | 81 | 2 | 21 | 69 | 65 | 3 | 4 | 73 | 78 | 3 | -6 | 297 | 311 | 2 |
| 16 | 73 | 45 | 2 | 23 | 68 | 58 | 3 | 6 | 81 | 77 | 3 | -4 | 251 | 268 | 2 |
| 18 | 40 | 36 | 2 | K= | 6 L= | 0 | | 8 | 64 | 70 | 3 | -2 | 136 | 50 | 2 |
| 20 | 66 | 29 | 2 | 0 | 324 | 367 | 3 | 10 | 70 | 59 | 3 | 0 | 123 | 86 | 2 |
| K= | 1 L= | 0 | | 2 | 378 | 338 | 2 | 12 | 49 | 44 | 4 | 2 | 171 | 77 | 2 |
| 1 | 166 | 179 | 1 | 4 | 314 | 285 | 2 | K= | 0 L= | 1 | | 4 | 182 | 181 | 2 |
| 3 | 244 | 320 | 1 | 6 | 201 | 257 | 2 | -28 | 54 | 38 | 5 | 6 | 224 | 223 | 2 |
| 5 | 259 | 229 | 1 | 8 | 243 | 226 | 2 | -26 | 51 | 63 | 4 | 8 | 191 | 160 | 2 |
| 7 | 115 | 149 | 1 | 10 | 180 | 159 | 2 | -24 | 71 | 82 | 4 | 10 | 105 | 124 | 3 |
| 9 | 78 | 87 | 2 | 12 | 96 | 95 | 3 | -22 | 101 | 99 | 4 | 12 | 143 | 151 | 3 |
| 11 | 163 | 167 | 2 | 14 | 73 | 54 | 2 | -20 | 90 | 105 | 4 | 14 | 142 | 173 | 3 |
| 13 | 182 | 139 | 2 | 16 | 56 | 73 | 3 | -18 | 90 | 84 | 4 | 16 | 122 | 137 | 4 |
| 15 | 145 | 166 | 2 | 18 | 65 | 83 | 2 | -16 | 103 | 65 | 3 | 18 | 99 | 79 | 3 |
| 17 | 106 | 127 | 2 | 20 | 37 | 57 | 3 | -14 | 130 | 137 | 3 | 20 | 52 | 48 | 3 |
| 19 | 109 | 108 | 3 | K= | 7 L= | 0 | | -12 | 215 | 303 | 3 | 22 | 56 | 44 | 4 |
| 21 | 107 | 98 | 3 | 1 | 65 | 41 | 2 | -10 | 373 | 336 | 2 | 26 | 41 | 33 | 5 |
| 23 | 70 | 71 | 2 | 3 | 68 | 77 | 2 | -8 | 57 | 46 | 2 | K= | 3 L= | 1 | |
| 25 | 68 | 36 | 2 | 5 | 62 | 64 | 2 | -6 | 447 | 279 | 2 | -21 | 41 | 37 | 4 |
| K= | 2 L= | 0 | | 7 | 76 | 78 | 2 | -4 | 30 | 179 | 2 | -19 | 85 | 96 | 3 |
| 0 | 751 | 736 | 6 | 9 | 120 | 115 | 2 | -2 | 222 | 168 | 1 | -17 | 139 | 155 | 3 |
| 2 | 620 | 611 | 1 | 11 | 112 | 127 | 3 | 0 | 101 | 178 | 1 | -15 | 141 | 175 | 3 |
| 4 | 437 | 369 | 1 | 13 | 80 | 99 | 3 | 2 | 70 | 98 | 2 | -13 | 183 | 182 | 3 |
| 6 | 288 | 222 | 1 | 15 | 83 | 74 | 3 | 4 | 202 | 181 | 2 | -11 | 241 | 246 | 3 |
| 8 | 199 | 246 | 2 | 17 | 54 | 64 | 3 | 6 | 24 | 74 | 3 | -9 | 343 | 343 | 2 |
| 10 | 293 | 332 | 2 | 19 | 53 | 63 | 3 | 8 | 91 | 81 | 2 | -7 | 305 | 269 | 2 |
| 12 | 247 | 308 | 2 | 21 | 58 | 56 | 3 | 10 | 157 | 196 | 3 | -5 | 90 | 36 | 2 |
| 14 | 180 | 180 | 2 | 23 | 50 | 40 | 4 | 12 | 181 | 231 | 3 | -3 | 97 | 93 | 2 |
| 16 | 84 | 71 | 3 | K= | 8 L= | 0 | | 14 | 167 | 167 | 3 | -1 | 381 | 369 | 2 |
| 18 | 43 | 57 | 2 | 0 | 303 | 300 | 3 | 16 | 114 | 109 | 4 | 1 | 607 | 590 | 2 |
| 20 | 65 | 72 | 2 | 2 | 283 | 275 | 2 | 18 | 111 | 93 | 4 | 3 | 546 | 517 | 2 |
| K= | 3 L= | 0 | | 4 | 229 | 221 | 2 | 20 | 91 | 81 | 4 | 5 | 416 | 395 | 2 |
| 1 | 305 | 131 | 1 | 6 | 148 | 163 | 2 | 22 | 69 | 54 | 4 | 7 | 449 | 412 | 2 |
| 3 | 191 | 227 | 1 | 8 | 114 | 126 | 3 | 24 | 45 | 27 | 5 | 9 | 411 | 435 | 3 |
| 5 | 120 | 135 | 2 | 10 | 123 | 110 | 3 | K= | 1 L= | 1 | | 11 | 305 | 322 | 3 |
| 7 | 150 | 96 | 2 | 12 | 81 | 86 | 2 | -19 | 56 | 77 | 3 | 13 | 156 | 164 | 3 |
| 9 | 156 | 194 | 2 | 14 | 44 | 49 | 3 | -17 | 117 | 91 | 3 | 15 | 53 | 75 | 4 |
| 11 | 243 | 252 | 2 | 16 | 44 | 21 | 3 | -15 | 25 | 54 | 4 | 17 | 46 | 36 | 3 |
| 13 | 174 | 183 | 2 | K= | 9 L= | 0 | | -13 | 77 | 58 | 3 | K= | 4 L= | 1 | |
| 15 | 95 | 91 | 3 | 5 | 49 | 45 | 2 | -11 | 178 | 183 | 2 | -24 | 47 | 28 | 4 |
| 17 | 81 | 60 | 3 | 7 | 63 | 58 | 3 | -9 | 444 | 453 | 2 | -22 | 51 | 45 | 4 |
| 19 | 82 | 74 | 3 | 9 | 75 | 72 | 3 | -7 | 862 | 798 | 8 | -20 | 89 | 75 | 4 |
| 21 | 74 | 69 | 3 | 11 | 83 | 92 | 3 | -5 | 814 | 1008 | 7 | -18 | 78 | 93 | 4 |
| 23 | 55 | 54 | 3 | 13 | 87 | 97 | 3 | -3 | 1060 | 880 | 6 | -16 | 80 | 95 | 4 |
| 25 | 39 | 38 | 4 | 15 | 89 | 77 | 2 | -1 | 458 | 538 | 1 | -14 | 179 | 131 | 3 |
| K= | 4 L= | 0 | | 17 | 55 | 47 | 3 | 1 | 52 | 302 | 2 | -12 | 135 | 176 | 3 |
| 0 | 210 | 140 | 2 | 19 | 31 | 28 | 4 | 3 | 548 | 189 | 2 | -10 | 136 | 168 | 3 |
| 2 | 74 | 113 | 2 | K= | 10 L= | 0 | | 5 | 304 | 295 | 2 | -8 | 189 | 136 | 3 |
| 4 | 292 | 222 | 2 | 0 | 146 | 145 | 4 | 7 | 254 | 298 | 2 | -6 | 61 | 126 | 2 |
| 6 | 353 | 358 | 2 | 2 | 117 | 127 | 3 | 9 | 368 | 266 | 2 | -4 | 254 | 199 | 2 |
| 8 | 415 | 454 | 2 | 4 | 101 | 102 | 3 | 11 | 175 | 184 | 3 | -2 | 313 | 309 | 2 |
| 10 | 420 | 382 | 2 | 6 | 117 | 106 | 3 | 13 | 87 | 99 | 3 | 0 | 181 | 167 | 2 |
| 12 | 221 | 229 | 2 | 8 | 129 | 124 | 3 | 15 | 69 | 76 | 3 | 2 | 196 | 232 | 2 |
| 14 | 140 | 146 | 2 | 10 | 118 | 116 | 3 | 17 | 69 | 81 | 3 | 4 | 360 | 276 | 2 |
| 16 | 114 | 115 | 3 | 12 | 96 | 81 | 3 | 19 | 62 | 84 | 3 | 6 | 110 | 127 | 3 |
| 18 | 69 | 87 | 2 | 14 | 56 | 43 | 3 | 21 | 57 | 70 | 4 | 8 | 55 | 27 | 3 |
| 20 | 47 | 47 | 3 | K= | 11 L= | 0 | | 23 | 42 | 42 | 4 | 10 | 100 | 79 | 3 |
| K= | 5 L= | 0 | | 3 | 42 | 30 | 3 | K= | 2 L= | 1 | | 12 | 119 | 153 | 3 |
| 3 | 115 | 65 | 2 | 5 | 44 | 38 | 3 | -24 | 65 | 57 | 4 | 14 | 160 | 162 | 4 |
| 5 | 131 | 98 | 2 | 7 | 45 | 39 | 3 | -22 | 77 | 73 | 4 | 16 | 109 | 118 | 4 |

Columns give values of H , 5 Fobs, 5 Fcalc & 5 Sigma(Fobs)

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 18 | 56 | 72 | 3 | 9 | 74 | 100 | 3 | -1 | 93 | 105 | 5 | -20 | 77 | 75 | 3 |
| 20 | 65 | 53 | 4 | 11 | 92 | 96 | 4 | 1 | 121 | 116 | 5 | -18 | 92 | 99 | 4 |
| 22 | 52 | 45 | 4 | 13 | 92 | 81 | 4 | 3 | 114 | 115 | 5 | -16 | 122 | 141 | 3 |
| 24 | 35 | 43 | 6 | 15 | 66 | 68 | 3 | 5 | 106 | 105 | 5 | -14 | 173 | 183 | 3 |
| K= | 5 L= | 1 | | 17 | 54 | 57 | 3 | 7 | 85 | 88 | 5 | -12 | 240 | 251 | 3 |
| -21 | 44 | 59 | 4 | 19 | 55 | 45 | 4 | 9 | 96 | 72 | 4 | -10 | 328 | 351 | 2 |
| -19 | 60 | 64 | 3 | K= | 8 L= | 1 | | 11 | 59 | 56 | 4 | -8 | 389 | 377 | 2 |
| -17 | 86 | 67 | 4 | -22 | 40 | 47 | 6 | K= | 12 L= | 1 | | -6 | 295 | 320 | 2 |
| -15 | 89 | 98 | 4 | -20 | 55 | 56 | 4 | -6 | 38 | 38 | 6 | -4 | 298 | 263 | 2 |
| -13 | 184 | 167 | 3 | -18 | 55 | 62 | 4 | 2 | 38 | 21 | 5 | -2 | 300 | 304 | 2 |
| -11 | 236 | 220 | 3 | -16 | 54 | 74 | 4 | K= | 13 L= | 1 | | 0 | 449 | 463 | 2 |
| -9 | 156 | 199 | 3 | -14 | 92 | 97 | 4 | -7 | 44 | 52 | 6 | 2 | 683 | 604 | 2 |
| -7 | 161 | 149 | 3 | -12 | 121 | 112 | 4 | -5 | 65 | 57 | 5 | 4 | 571 | 568 | 2 |
| -5 | 168 | 157 | 3 | -10 | 86 | 85 | 3 | -3 | 72 | 66 | 4 | 6 | 388 | 352 | 2 |
| -3 | 213 | 251 | 2 | 0 | 45 | 25 | 3 | -1 | 84 | 78 | 4 | 8 | 207 | 163 | 3 |
| -1 | 370 | 373 | 2 | 2 | 91 | 87 | 3 | 1 | 71 | 81 | 4 | 10 | 97 | 129 | 3 |
| 1 | 517 | 455 | 2 | 4 | 150 | 124 | 3 | 3 | 68 | 68 | 5 | 12 | 126 | 160 | 3 |
| 3 | 409 | 436 | 3 | 6 | 110 | 116 | 4 | K= | 0 L= | 2 | | 14 | 130 | 133 | 3 |
| 5 | 312 | 318 | 3 | 8 | 87 | 100 | 3 | -20 | 50 | 17 | 3 | 16 | 70 | 74 | 3 |
| 7 | 285 | 205 | 3 | 10 | 81 | 82 | 4 | -18 | 67 | 72 | 3 | 18 | 51 | 61 | 3 |
| 9 | 157 | 192 | 3 | 12 | 68 | 66 | 4 | -16 | 102 | 124 | 3 | 20 | 45 | 48 | 4 |
| 11 | 195 | 226 | 3 | 14 | 58 | 59 | 4 | -14 | 200 | 164 | 3 | K= | 3 L= | 2 | |
| 13 | 184 | 197 | 4 | 16 | 51 | 53 | 4 | -12 | 262 | 308 | 3 | -25 | 34 | 25 | 6 |
| 15 | 87 | 103 | 4 | 18 | 57 | 44 | 4 | -10 | 607 | 630 | 2 | -23 | 55 | 49 | 4 |
| 17 | 32 | 22 | 5 | K= | 9 L= | 1 | | -8 | 795 | 859 | 2 | -21 | 95 | 85 | 4 |
| K= | 6 L= | 1 | | -19 | 38 | 23 | 5 | -6 | 592 | 609 | 2 | -19 | 124 | 132 | 4 |
| -26 | 48 | 29 | 6 | -17 | 46 | 43 | 5 | -4 | 168 | 106 | 2 | -17 | 149 | 145 | 3 |
| -24 | 53 | 43 | 5 | -15 | 62 | 65 | 4 | -2 | 247 | 30 | 2 | -15 | 83 | 116 | 4 |
| -22 | 55 | 56 | 4 | -13 | 93 | 86 | 4 | 0 | 562 | 372 | 2 | -13 | 157 | 175 | 3 |
| -20 | 46 | 61 | 4 | -11 | 125 | 111 | 4 | 2 | 449 | 494 | 2 | -11 | 293 | 290 | 3 |
| -18 | 71 | 57 | 3 | -9 | 132 | 136 | 4 | 4 | 84 | 209 | 2 | -9 | 258 | 274 | 2 |
| -16 | 60 | 72 | 3 | -7 | 148 | 153 | 4 | 6 | 155 | 26 | 2 | -7 | 65 | 92 | 2 |
| -14 | 131 | 116 | 4 | -5 | 164 | 160 | 4 | 8 | 61 | 58 | 2 | -5 | 99 | 106 | 2 |
| -12 | 142 | 130 | 3 | -3 | 166 | 160 | 4 | 10 | 139 | 219 | 3 | -3 | 69 | 56 | 2 |
| -10 | 88 | 97 | 3 | -1 | 155 | 160 | 4 | 12 | 265 | 266 | 3 | -1 | 100 | 88 | 2 |
| -8 | 52 | 69 | 3 | 1 | 152 | 163 | 4 | 14 | 169 | 208 | 3 | 1 | 85 | 66 | 2 |
| -6 | 85 | 69 | 3 | 3 | 161 | 162 | 4 | 16 | 105 | 128 | 4 | 3 | 172 | 191 | 2 |
| -4 | 110 | 103 | 3 | 5 | 142 | 147 | 4 | 18 | 94 | 64 | 4 | 5 | 235 | 236 | 2 |
| -2 | 138 | 130 | 3 | 7 | 128 | 119 | 4 | 20 | 36 | 22 | 5 | 7 | 176 | 206 | 3 |
| 0 | 60 | 52 | 2 | 9 | 87 | 88 | 4 | K= | 1 L= | 2 | | 9 | 146 | 163 | 3 |
| 2 | 73 | 97 | 4 | 11 | 66 | 65 | 3 | -27 | 38 | 32 | 5 | 11 | 120 | 144 | 3 |
| 4 | 140 | 157 | 3 | 13 | 64 | 47 | 4 | -25 | 50 | 33 | 4 | 13 | 131 | 115 | 3 |
| 6 | 125 | 132 | 3 | 15 | 34 | 35 | 5 | -23 | 60 | 57 | 4 | 15 | 88 | 73 | 4 |
| 8 | 89 | 59 | 4 | K= | 10 L= | 1 | | -21 | 103 | 101 | 4 | 17 | 48 | 51 | 3 |
| 10 | 35 | 55 | 4 | -18 | 60 | 55 | 5 | -19 | 127 | 133 | 4 | 19 | 66 | 57 | 3 |
| 12 | 112 | 107 | 4 | -16 | 61 | 55 | 4 | -17 | 124 | 130 | 3 | 21 | 57 | 66 | 4 |
| 14 | 114 | 121 | 4 | -14 | 44 | 53 | 5 | -15 | 89 | 98 | 3 | 23 | 64 | 57 | 4 |
| 16 | 97 | 106 | 4 | -12 | 61 | 58 | 3 | -13 | 144 | 116 | 3 | K= | 4 L= | 2 | |
| 18 | 85 | 80 | 4 | -10 | 49 | 56 | 4 | -11 | 199 | 247 | 2 | -20 | 61 | 63 | 4 |
| 20 | 62 | 60 | 4 | -4 | 37 | 29 | 4 | -9 | 149 | 239 | 2 | -18 | 96 | 99 | 4 |
| 24 | 41 | 34 | 5 | -2 | 41 | 40 | 4 | -7 | 150 | 69 | 2 | -16 | 126 | 108 | 4 |
| K= | 7 L= | 1 | | 2 | 35 | 30 | 4 | -5 | 257 | 241 | 2 | -14 | 109 | 95 | 3 |
| -19 | 46 | 33 | 4 | 4 | 45 | 52 | 4 | -3 | 260 | 197 | 2 | -12 | 67 | 92 | 3 |
| -17 | 41 | 42 | 4 | 6 | 66 | 61 | 3 | -1 | 251 | 134 | 2 | -10 | 143 | 141 | 3 |
| -15 | 48 | 38 | 3 | 8 | 74 | 67 | 4 | 1 | 53 | 50 | 2 | -8 | 244 | 262 | 3 |
| -13 | 72 | 63 | 3 | 10 | 59 | 68 | 4 | 3 | 237 | 211 | 2 | -6 | 281 | 273 | 2 |
| -11 | 129 | 137 | 4 | 12 | 69 | 59 | 4 | 5 | 249 | 228 | 2 | -4 | 283 | 269 | 2 |
| -9 | 227 | 238 | 3 | K= | 11 L= | 1 | | 7 | 109 | 128 | 2 | -2 | 371 | 362 | 2 |
| -7 | 289 | 280 | 3 | -17 | 38 | 35 | 6 | 9 | 80 | 69 | 3 | 0 | 560 | 540 | 2 |
| -5 | 281 | 260 | 3 | -15 | 65 | 51 | 5 | 11 | 118 | 110 | 3 | 2 | 623 | 617 | 2 |
| -3 | 270 | 275 | 3 | -13 | 57 | 63 | 4 | 13 | 140 | 163 | 3 | 4 | 575 | 512 | 3 |
| -1 | 342 | 333 | 3 | -11 | 68 | 67 | 4 | 15 | 154 | 160 | 3 | 6 | 348 | 361 | 3 |
| 1 | 347 | 332 | 3 | -9 | 72 | 69 | 4 | 17 | 100 | 104 | 4 | 8 | 186 | 234 | 3 |
| 3 | 203 | 227 | 3 | -7 | 62 | 71 | 4 | 19 | 58 | 53 | 4 | 10 | 168 | 143 | 3 |
| 5 | 120 | 116 | 3 | -5 | 63 | 77 | 3 | 21 | 51 | 37 | 4 | 12 | 84 | 72 | 4 |
| 7 | 93 | 84 | 4 | -3 | 75 | 90 | 4 | K= | 2 L= | 2 | | K= | 5 L= | 2 | |

Columns give values of H , 5 Fobs, 5 Fcalc & 5 Sigma(Fobs)

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| -21 | 79 | 65 | 3 | -12 | 116 | 118 | 4 | 0 | 89 | 86 | 4 | 2 | 182 | 146 | 2 |
| -19 | 67 | 69 | 3 | -10 | 173 | 151 | 4 | 2 | 89 | 85 | 5 | 4 | 84 | 109 | 3 |
| -17 | 89 | 71 | 3 | -8 | 190 | 183 | 4 | 4 | 89 | 78 | 4 | 6 | 141 | 170 | 3 |
| -15 | 142 | 113 | 3 | -6 | 212 | 204 | 3 | 6 | 63 | 65 | 4 | 8 | 184 | 158 | 3 |
| -13 | 122 | 168 | 3 | -4 | 200 | 206 | 3 | K= | 0 L= | 3 | | 10 | 109 | 95 | 3 |
| -11 | 137 | 186 | 3 | -2 | 161 | 182 | 3 | -28 | 39 | 37 | 6 | 12 | 90 | 71 | 4 |
| -9 | 159 | 166 | 3 | 0 | 140 | 148 | 3 | -26 | 38 | 49 | 5 | 14 | 88 | 92 | 3 |
| -7 | 93 | 127 | 3 | 2 | 117 | 126 | 4 | -24 | 55 | 50 | 3 | 16 | 98 | 104 | 4 |
| -5 | 106 | 72 | 3 | 4 | 111 | 113 | 4 | -22 | 71 | 50 | 4 | 18 | 85 | 83 | 3 |
| -3 | 97 | 80 | 3 | 6 | 98 | 101 | 4 | -20 | 78 | 60 | 3 | 20 | 47 | 54 | 5 |
| -1 | 72 | 67 | 3 | 8 | 101 | 99 | 4 | -18 | 77 | 58 | 3 | 22 | 50 | 36 | 4 |
| 3 | 43 | 23 | 3 | 10 | 127 | 109 | 4 | -16 | 54 | 20 | 3 | K= | 3 L= | 3 | |
| 5 | 65 | 82 | 3 | 12 | 100 | 107 | 5 | -14 | 37 | 14 | 3 | -21 | 40 | 47 | 4 |
| 7 | 155 | 164 | 3 | 14 | 82 | 80 | 4 | -12 | 77 | 140 | 3 | -19 | 86 | 83 | 4 |
| 9 | 169 | 163 | 3 | 16 | 58 | 42 | 4 | -10 | 349 | 322 | 2 | -17 | 128 | 136 | 4 |
| 11 | 144 | 131 | 4 | K= | 9 L= | 2 | | -8 | 311 | 288 | 2 | -15 | 142 | 145 | 3 |
| 13 | 120 | 118 | 4 | -21 | 50 | 53 | 6 | -6 | 97 | 17 | 2 | -13 | 80 | 100 | 3 |
| 15 | 87 | 100 | 3 | -19 | 47 | 54 | 5 | -4 | 78 | 127 | 2 | -11 | 85 | 66 | 3 |
| 17 | 85 | 73 | 4 | -15 | 55 | 42 | 4 | 0 | 151 | 185 | 2 | -9 | 200 | 177 | 3 |
| 19 | 56 | 55 | 4 | -13 | 41 | 42 | 4 | 2 | 145 | 78 | 2 | -7 | 394 | 404 | 2 |
| 21 | 44 | 47 | 5 | -9 | 45 | 49 | 4 | 4 | 130 | 117 | 2 | -5 | 514 | 513 | 2 |
| 23 | 54 | 37 | 4 | -7 | 42 | 51 | 4 | 6 | 221 | 193 | 3 | -3 | 552 | 518 | 2 |
| K= | 6 L= | 2 | | -5 | 34 | 38 | 4 | 8 | 174 | 185 | 3 | -1 | 536 | 515 | 2 |
| -18 | 49 | 51 | 4 | -3 | 31 | 27 | 4 | 10 | 159 | 178 | 3 | 1 | 538 | 503 | 2 |
| -16 | 79 | 71 | 4 | -1 | 52 | 38 | 3 | 12 | 174 | 163 | 3 | 3 | 363 | 372 | 3 |
| -14 | 90 | 86 | 4 | 1 | 62 | 51 | 3 | 14 | 125 | 122 | 4 | 5 | 181 | 182 | 3 |
| -12 | 117 | 120 | 3 | 3 | 67 | 71 | 4 | 16 | 77 | 81 | 3 | 7 | 73 | 102 | 3 |
| -10 | 205 | 198 | 3 | 5 | 69 | 68 | 3 | 18 | 58 | 62 | 4 | 9 | 90 | 101 | 3 |
| -8 | 308 | 295 | 3 | 7 | 55 | 46 | 3 | 20 | 57 | 54 | 4 | 11 | 129 | 109 | 3 |
| -6 | 309 | 337 | 3 | 9 | 41 | 32 | 4 | 22 | 47 | 42 | 5 | 13 | 94 | 87 | 3 |
| -4 | 295 | 314 | 3 | 13 | 34 | 34 | 6 | K= | 1 L= | 3 | | 15 | 47 | 56 | 4 |
| -2 | 326 | 279 | 3 | 15 | 51 | 58 | 5 | -21 | 43 | 51 | 4 | K= | 4 L= | 3 | |
| 0 | 221 | 258 | 3 | K= | 10 L= | 2 | | -19 | 63 | 77 | 4 | -26 | 40 | 28 | 5 |
| 2 | 205 | 227 | 3 | -18 | 69 | 54 | 4 | -17 | 165 | 139 | 3 | -24 | 53 | 43 | 4 |
| 4 | 204 | 180 | 3 | -16 | 53 | 58 | 4 | -15 | 233 | 224 | 3 | -22 | 72 | 81 | 3 |
| 6 | 120 | 157 | 3 | -14 | 48 | 51 | 4 | -13 | 236 | 271 | 3 | -20 | 99 | 123 | 4 |
| 8 | 165 | 167 | 3 | -12 | 59 | 51 | 3 | -11 | 285 | 288 | 3 | -18 | 122 | 142 | 4 |
| 10 | 180 | 158 | 3 | -10 | 76 | 76 | 4 | -9 | 268 | 287 | 2 | -16 | 99 | 121 | 4 |
| 12 | 106 | 118 | 4 | -8 | 107 | 105 | 4 | -7 | 281 | 297 | 2 | -14 | 95 | 90 | 3 |
| 14 | 74 | 73 | 4 | -6 | 96 | 109 | 4 | -5 | 305 | 294 | 2 | -12 | 96 | 103 | 3 |
| 16 | 49 | 37 | 4 | -4 | 90 | 102 | 4 | -3 | 264 | 277 | 2 | -10 | 116 | 143 | 3 |
| K= | 7 L= | 2 | | -2 | 110 | 114 | 4 | -1 | 281 | 260 | 2 | -8 | 144 | 110 | 3 |
| -21 | 52 | 53 | 4 | 0 | 137 | 141 | 4 | 1 | 230 | 283 | 2 | -4 | 66 | 64 | 3 |
| -19 | 67 | 76 | 4 | 2 | 146 | 146 | 4 | 3 | 328 | 305 | 2 | -2 | 92 | 74 | 3 |
| -17 | 73 | 71 | 3 | 4 | 133 | 118 | 4 | 5 | 343 | 300 | 2 | 0 | 104 | 73 | 3 |
| -15 | 82 | 38 | 4 | 6 | 98 | 87 | 4 | 7 | 211 | 272 | 3 | 2 | 104 | 129 | 3 |
| -13 | 53 | 46 | 3 | 8 | 72 | 76 | 3 | 9 | 247 | 251 | 3 | 4 | 206 | 218 | 3 |
| -11 | 70 | 85 | 4 | 10 | 63 | 72 | 4 | 11 | 241 | 214 | 3 | 6 | 181 | 179 | 3 |
| -9 | 108 | 105 | 4 | 12 | 56 | 57 | 4 | 13 | 146 | 157 | 4 | 8 | 84 | 84 | 4 |
| -7 | 66 | 75 | 3 | 14 | 40 | 36 | 5 | 15 | 97 | 95 | 4 | 10 | 50 | 42 | 3 |
| -3 | 58 | 51 | 3 | K= | 11 L= | 2 | | 17 | 51 | 38 | 4 | 12 | 47 | 59 | 4 |
| -1 | 99 | 85 | 3 | -11 | 50 | 56 | 4 | K= | 2 L= | 3 | | 14 | 83 | 92 | 3 |
| 1 | 101 | 101 | 3 | -9 | 48 | 45 | 4 | -26 | 37 | 39 | 5 | 16 | 99 | 99 | 4 |
| 3 | 92 | 87 | 4 | -3 | 38 | 28 | 4 | -24 | 68 | 65 | 3 | 18 | 66 | 73 | 4 |
| 5 | 82 | 76 | 4 | -1 | 52 | 42 | 4 | -22 | 90 | 92 | 4 | 20 | 54 | 42 | 4 |
| 7 | 121 | 98 | 4 | 1 | 36 | 30 | 5 | -20 | 93 | 102 | 4 | 22 | 41 | 26 | 6 |
| 9 | 91 | 82 | 4 | 3 | 35 | 33 | 5 | -18 | 96 | 110 | 4 | K= | 5 L= | 3 | |
| 11 | 82 | 96 | 4 | 5 | 57 | 55 | 4 | -16 | 138 | 146 | 3 | -19 | 63 | 59 | 4 |
| 13 | 126 | 117 | 4 | 7 | 66 | 58 | 4 | -14 | 150 | 162 | 3 | -17 | 90 | 86 | 4 |
| 15 | 121 | 97 | 4 | 9 | 63 | 48 | 4 | -12 | 118 | 142 | 3 | -15 | 76 | 96 | 3 |
| 17 | 59 | 64 | 4 | K= | 12 L= | 2 | | -10 | 143 | 164 | 3 | -13 | 126 | 116 | 3 |
| 19 | 46 | 40 | 4 | -10 | 61 | 54 | 5 | -8 | 189 | 160 | 2 | -11 | 173 | 163 | 3 |
| K= | 8 L= | 2 | | -8 | 63 | 70 | 4 | -6 | 106 | 86 | 2 | -9 | 211 | 231 | 3 |
| -18 | 53 | 53 | 4 | -6 | 81 | 81 | 4 | -4 | 66 | 23 | 3 | -7 | 335 | 311 | 3 |
| -16 | 74 | 67 | 3 | -4 | 84 | 87 | 4 | -2 | 128 | 142 | 2 | -5 | 402 | 373 | 3 |
| -14 | 85 | 87 | 3 | -2 | 89 | 87 | 3 | 0 | 209 | 202 | 2 | -3 | 337 | 369 | 3 |

Columns give values of H , 5 Fobs, 5 Fcalc & 5 Sigma(Fobs)

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| -1 | 284 | 304 | 3 | 10 | 90 | 82 | 4 | -19 | 100 | 103 | 4 | -18 | 45 | 45 | 4 |
| 1 | 288 | 255 | 3 | 12 | 61 | 56 | 4 | -17 | 132 | 128 | 4 | -16 | 91 | 74 | 4 |
| 3 | 203 | 246 | 3 | 16 | 49 | 40 | 5 | -15 | 111 | 121 | 3 | -14 | 127 | 109 | 3 |
| 5 | 169 | 213 | 3 | 18 | 42 | 36 | 6 | -13 | 126 | 129 | 3 | -12 | 180 | 180 | 3 |
| 7 | 191 | 135 | 3 | K= | 9 L= | 3 | | -11 | 142 | 147 | 3 | -10 | 290 | 272 | 3 |
| 9 | 80 | 74 | 3 | -17 | 47 | 39 | 5 | -9 | 150 | 165 | 3 | -8 | 364 | 370 | 3 |
| 11 | 40 | 66 | 3 | -15 | 58 | 55 | 3 | -7 | 170 | 163 | 3 | -6 | 394 | 394 | 3 |
| 13 | 71 | 73 | 4 | -13 | 75 | 76 | 4 | -5 | 169 | 170 | 2 | -4 | 298 | 300 | 3 |
| 15 | 54 | 55 | 5 | -11 | 106 | 97 | 5 | -3 | 173 | 107 | 3 | -2 | 210 | 212 | 3 |
| K= | 6 L= | 3 | | -9 | 107 | 109 | 4 | -1 | 101 | 58 | 3 | 0 | 138 | 188 | 3 |
| -22 | 61 | 42 | 4 | -7 | 95 | 110 | 4 | 1 | 129 | 95 | 3 | 2 | 176 | 209 | 3 |
| -20 | 66 | 62 | 4 | -5 | 94 | 105 | 4 | 3 | 95 | 94 | 3 | 4 | 225 | 191 | 3 |
| -18 | 101 | 83 | 4 | -3 | 91 | 107 | 4 | 5 | 186 | 163 | 3 | 6 | 137 | 124 | 3 |
| -16 | 78 | 85 | 3 | -1 | 129 | 122 | 4 | 7 | 181 | 191 | 3 | 8 | 52 | 72 | 3 |
| -14 | 59 | 83 | 3 | 1 | 136 | 145 | 4 | 9 | 151 | 154 | 3 | 10 | 73 | 54 | 3 |
| -12 | 135 | 110 | 4 | 3 | 161 | 157 | 4 | 11 | 111 | 104 | 4 | 12 | 79 | 67 | 4 |
| -10 | 104 | 118 | 4 | 5 | 145 | 141 | 4 | 13 | 79 | 85 | 4 | 14 | 64 | 72 | 4 |
| -8 | 52 | 74 | 3 | 7 | 119 | 104 | 4 | 15 | 85 | 84 | 4 | 16 | 57 | 59 | 4 |
| -6 | 36 | 40 | 3 | 9 | 69 | 69 | 5 | 17 | 61 | 68 | 4 | K= | 5 L= | 4 | |
| -4 | 60 | 42 | 2 | 11 | 55 | 49 | 4 | 19 | 53 | 43 | 4 | -25 | 38 | 44 | 5 |
| -2 | 52 | 27 | 2 | K= | 10 L= | 3 | | 21 | 37 | 26 | 6 | -23 | 37 | 53 | 6 |
| 0 | 86 | 107 | 3 | -16 | 49 | 42 | 4 | K= | 2 L= | 4 | | -21 | 69 | 65 | 3 |
| 2 | 130 | 129 | 3 | -12 | 46 | 38 | 4 | -22 | 41 | 32 | 4 | -19 | 78 | 77 | 3 |
| 4 | 124 | 121 | 4 | -10 | 46 | 47 | 5 | -20 | 63 | 64 | 4 | -17 | 80 | 87 | 4 |
| 6 | 155 | 150 | 3 | 0 | 31 | 22 | 5 | -18 | 103 | 94 | 4 | -15 | 106 | 89 | 4 |
| 8 | 147 | 150 | 4 | 4 | 61 | 53 | 3 | -16 | 106 | 101 | 4 | -13 | 63 | 69 | 3 |
| 10 | 118 | 106 | 4 | 6 | 51 | 48 | 4 | -14 | 125 | 109 | 3 | -9 | 70 | 69 | 3 |
| 12 | 96 | 83 | 4 | 12 | 44 | 41 | 5 | -12 | 153 | 150 | 3 | -7 | 104 | 104 | 3 |
| 14 | 72 | 80 | 3 | K= | 11 L= | 3 | | -10 | 189 | 233 | 3 | -5 | 117 | 98 | 3 |
| 16 | 66 | 68 | 3 | -15 | 49 | 38 | 5 | -8 | 343 | 325 | 3 | -3 | 26 | 43 | 4 |
| 18 | 63 | 47 | 4 | -13 | 55 | 48 | 4 | -6 | 433 | 400 | 3 | -1 | 47 | 62 | 3 |
| K= | 7 L= | 3 | | -11 | 49 | 60 | 4 | -4 | 390 | 400 | 3 | 1 | 74 | 93 | 3 |
| -19 | 36 | 32 | 5 | -9 | 60 | 71 | 4 | -2 | 332 | 302 | 3 | 3 | 102 | 96 | 4 |
| -17 | 70 | 70 | 4 | -7 | 88 | 85 | 4 | 0 | 194 | 210 | 3 | 5 | 96 | 91 | 4 |
| -15 | 120 | 104 | 4 | -5 | 110 | 99 | 4 | 2 | 235 | 244 | 3 | 7 | 84 | 98 | 4 |
| -13 | 142 | 130 | 4 | -3 | 117 | 104 | 4 | 4 | 271 | 312 | 3 | 9 | 111 | 96 | 4 |
| -11 | 164 | 169 | 4 | -1 | 110 | 103 | 5 | 6 | 249 | 268 | 3 | 11 | 74 | 75 | 4 |
| -9 | 229 | 224 | 3 | 1 | 97 | 97 | 4 | 8 | 212 | 160 | 3 | 13 | 64 | 62 | 3 |
| -7 | 231 | 233 | 3 | 3 | 83 | 89 | 4 | 10 | 125 | 115 | 4 | 15 | 71 | 59 | 3 |
| -5 | 157 | 163 | 3 | 5 | 68 | 77 | 4 | 12 | 82 | 78 | 3 | 17 | 55 | 49 | 4 |
| -3 | 91 | 99 | 4 | 7 | 51 | 59 | 5 | 14 | 73 | 56 | 3 | K= | 6 L= | 4 | |
| -1 | 51 | 96 | 3 | 9 | 41 | 41 | 5 | K= | 3 L= | 4 | | -20 | 42 | 35 | 5 |
| 1 | 164 | 174 | 3 | K= | 0 L= | 4 | | -27 | 52 | 55 | 4 | -18 | 76 | 69 | 3 |
| 3 | 224 | 219 | 3 | -22 | 35 | 9 | 4 | -25 | 44 | 59 | 5 | -16 | 122 | 116 | 4 |
| 5 | 195 | 189 | 4 | -20 | 59 | 52 | 3 | -21 | 55 | 70 | 4 | -14 | 153 | 151 | 4 |
| 7 | 153 | 142 | 4 | -18 | 152 | 154 | 4 | -19 | 108 | 101 | 4 | -12 | 160 | 160 | 4 |
| 9 | 111 | 114 | 4 | -16 | 208 | 245 | 3 | -17 | 129 | 119 | 4 | -10 | 169 | 160 | 3 |
| 11 | 107 | 92 | 5 | -14 | 189 | 212 | 3 | -15 | 87 | 91 | 4 | -8 | 155 | 167 | 3 |
| 13 | 81 | 66 | 3 | -12 | 97 | 79 | 3 | -13 | 62 | 50 | 3 | -6 | 143 | 176 | 3 |
| 15 | 34 | 40 | 5 | -10 | 26 | 56 | 3 | -11 | 76 | 59 | 3 | -4 | 156 | 186 | 3 |
| K= | 8 L= | 3 | | -8 | 222 | 231 | 3 | -9 | 110 | 88 | 3 | -2 | 200 | 179 | 3 |
| -24 | 43 | 25 | 5 | -6 | 411 | 381 | 2 | -7 | 65 | 47 | 3 | 0 | 179 | 176 | 3 |
| -20 | 44 | 34 | 4 | -4 | 342 | 303 | 2 | -5 | 94 | 99 | 3 | 2 | 192 | 195 | 3 |
| -18 | 51 | 34 | 4 | -2 | 171 | 167 | 2 | -3 | 130 | 128 | 3 | 4 | 190 | 178 | 4 |
| -14 | 48 | 60 | 3 | 0 | 222 | 216 | 3 | -1 | 117 | 75 | 3 | 6 | 119 | 135 | 4 |
| -12 | 77 | 80 | 4 | 2 | 406 | 373 | 3 | 3 | 58 | 48 | 3 | 8 | 94 | 100 | 4 |
| -10 | 91 | 78 | 4 | 4 | 395 | 423 | 3 | 5 | 119 | 90 | 3 | 10 | 92 | 79 | 4 |
| -8 | 53 | 50 | 3 | 6 | 347 | 339 | 3 | 7 | 77 | 85 | 3 | 12 | 64 | 65 | 4 |
| -6 | 70 | 78 | 3 | 8 | 273 | 226 | 3 | 9 | 64 | 72 | 3 | K= | 7 L= | 4 | |
| -4 | 94 | 81 | 4 | 10 | 115 | 137 | 4 | 11 | 84 | 85 | 4 | -23 | 38 | 22 | 5 |
| -2 | 31 | 14 | 4 | 12 | 74 | 69 | 4 | 13 | 113 | 93 | 4 | -21 | 48 | 38 | 4 |
| 0 | 72 | 55 | 3 | K= | 1 L= | 4 | | 15 | 95 | 83 | 4 | -19 | 65 | 65 | 3 |
| 2 | 76 | 59 | 4 | -27 | 36 | 28 | 6 | 17 | 71 | 67 | 4 | -17 | 69 | 79 | 3 |
| 4 | 39 | 36 | 4 | -25 | 38 | 20 | 5 | 19 | 56 | 50 | 4 | -15 | 68 | 60 | 3 |
| 6 | 78 | 84 | 4 | -23 | 36 | 25 | 5 | K= | 4 L= | 4 | | -13 | 57 | 45 | 3 |
| 8 | 103 | 102 | 4 | -21 | 58 | 56 | 3 | -20 | 33 | 33 | 5 | -9 | 65 | 77 | 3 |

Columns give values of H , 5 Fobs, 5 Fcalc & 5 Sigma(Fobs)

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| -7 | 84 | 83 | 4 | -16 | 157 | 177 | 3 | -11 | 180 | 179 | 3 | -2 | 94 | 82 | 4 |
| -5 | 61 | 70 | 3 | -14 | 115 | 127 | 3 | -9 | 185 | 189 | 3 | 0 | 69 | 73 | 3 |
| -3 | 86 | 62 | 3 | -12 | 37 | 63 | 3 | -7 | 230 | 256 | 3 | 2 | 55 | 44 | 3 |
| -1 | 48 | 44 | 3 | -10 | 67 | 68 | 3 | -5 | 271 | 287 | 3 | 4 | 58 | 50 | 3 |
| 1 | 50 | 50 | 3 | -8 | 105 | 99 | 3 | -3 | 230 | 245 | 3 | 6 | 68 | 80 | 3 |
| 3 | 104 | 96 | 4 | -6 | 33 | 56 | 3 | -1 | 160 | 186 | 3 | 8 | 73 | 93 | 3 |
| 5 | 121 | 108 | 4 | -4 | 37 | 33 | 3 | 1 | 172 | 150 | 3 | 10 | 70 | 74 | 3 |
| 7 | 93 | 85 | 4 | -2 | 65 | 74 | 3 | 3 | 148 | 148 | 3 | 12 | 52 | 44 | 4 |
| 9 | 67 | 63 | 3 | 0 | 77 | 85 | 4 | 5 | 132 | 129 | 4 | K= | 7 L= | 5 | |
| 13 | 64 | 63 | 4 | 2 | 126 | 130 | 3 | 7 | 99 | 103 | 4 | -21 | 46 | 39 | 5 |
| 15 | 56 | 55 | 4 | 4 | 162 | 182 | 3 | 9 | 90 | 98 | 3 | -19 | 48 | 49 | 4 |
| K= | 3 L= | 4 | | 6 | 195 | 174 | 3 | 11 | 113 | 94 | 4 | -17 | 58 | 64 | 4 |
| -20 | 38 | 35 | 5 | 8 | 111 | 116 | 4 | 13 | 67 | 72 | 4 | -15 | 73 | 78 | 4 |
| -18 | 63 | 63 | 4 | 10 | 41 | 66 | 5 | 15 | 47 | 42 | 4 | -13 | 69 | 77 | 4 |
| -16 | 96 | 86 | 4 | 12 | 48 | 48 | 4 | K= | 4 L= | 5 | | -11 | 56 | 76 | 4 |
| -14 | 96 | 88 | 5 | 14 | 56 | 44 | 4 | -26 | 43 | 37 | 5 | -9 | 98 | 106 | 4 |
| -12 | 67 | 74 | 3 | 16 | 58 | 41 | 4 | -24 | 41 | 40 | 5 | -7 | 154 | 153 | 4 |
| -10 | 54 | 64 | 3 | K= | 1 L= | 5 | | -22 | 56 | 50 | 4 | -5 | 180 | 168 | 4 |
| -8 | 43 | 75 | 4 | -23 | 49 | 47 | 4 | -20 | 72 | 63 | 3 | -3 | 163 | 145 | 4 |
| -6 | 116 | 122 | 4 | -21 | 50 | 56 | 4 | -18 | 66 | 63 | 4 | -1 | 107 | 126 | 4 |
| -4 | 175 | 173 | 4 | -19 | 54 | 56 | 3 | -16 | 52 | 40 | 3 | 1 | 113 | 131 | 4 |
| -2 | 195 | 188 | 4 | -17 | 74 | 74 | 3 | -10 | 61 | 74 | 3 | 3 | 137 | 144 | 4 |
| 0 | 186 | 167 | 4 | -15 | 133 | 123 | 4 | -8 | 111 | 111 | 4 | 5 | 131 | 128 | 5 |
| 2 | 143 | 140 | 4 | -13 | 178 | 176 | 3 | -6 | 111 | 67 | 3 | 7 | 92 | 86 | 3 |
| 4 | 124 | 123 | 4 | -11 | 222 | 210 | 3 | -4 | 94 | 85 | 3 | 9 | 46 | 52 | 4 |
| 6 | 112 | 107 | 4 | -9 | 244 | 205 | 3 | -2 | 105 | 97 | 4 | K= | 8 L= | 5 | |
| 8 | 89 | 84 | 4 | -7 | 188 | 193 | 3 | 0 | 38 | 37 | 3 | -18 | 52 | 46 | 4 |
| 10 | 60 | 63 | 4 | -5 | 249 | 234 | 3 | 6 | 62 | 62 | 4 | -16 | 68 | 61 | 4 |
| 12 | 48 | 50 | 4 | -3 | 278 | 289 | 3 | 8 | 93 | 94 | 4 | -14 | 65 | 73 | 4 |
| K= | 9 L= | 4 | | -1 | 271 | 323 | 3 | 10 | 99 | 93 | 4 | -12 | 54 | 66 | 4 |
| -15 | 51 | 39 | 4 | 1 | 318 | 319 | 3 | 12 | 83 | 78 | 4 | -10 | 41 | 42 | 4 |
| -13 | 38 | 35 | 5 | 3 | 287 | 274 | 3 | 14 | 58 | 63 | 4 | -6 | 39 | 25 | 4 |
| -11 | 51 | 47 | 4 | 5 | 233 | 198 | 3 | 16 | 36 | 52 | 6 | -2 | 49 | 38 | 4 |
| -9 | 61 | 62 | 4 | 7 | 118 | 108 | 4 | 18 | 50 | 44 | 5 | 0 | 55 | 43 | 3 |
| -7 | 56 | 52 | 3 | 9 | 48 | 37 | 3 | K= | 5 L= | 5 | | 6 | 58 | 55 | 3 |
| 1 | 47 | 37 | 4 | 11 | 44 | 32 | 4 | -21 | 36 | 26 | 4 | 8 | 52 | 66 | 4 |
| 3 | 50 | 43 | 4 | 13 | 34 | 41 | 4 | -19 | 64 | 61 | 3 | 10 | 55 | 58 | 4 |
| 7 | 49 | 48 | 4 | 17 | 39 | 25 | 5 | -17 | 113 | 106 | 4 | 12 | 38 | 43 | 6 |
| 9 | 42 | 38 | 5 | K= | 2 L= | 5 | | -15 | 128 | 132 | 4 | K= | 9 L= | 5 | |
| K= | 10 L= | 4 | | -24 | 52 | 51 | 4 | -13 | 148 | 139 | 4 | -13 | 51 | 54 | 4 |
| -16 | 50 | 46 | 4 | -22 | 63 | 68 | 3 | -11 | 123 | 138 | 4 | -11 | 98 | 90 | 4 |
| -12 | 35 | 38 | 5 | -20 | 94 | 81 | 4 | -9 | 110 | 135 | 4 | -9 | 127 | 119 | 5 |
| -10 | 54 | 52 | 4 | -18 | 103 | 94 | 4 | -7 | 145 | 150 | 3 | -7 | 143 | 132 | 4 |
| -8 | 104 | 89 | 5 | -16 | 114 | 103 | 3 | -5 | 188 | 192 | 3 | -5 | 119 | 128 | 5 |
| -6 | 129 | 123 | 4 | -14 | 89 | 94 | 4 | -3 | 195 | 213 | 3 | -3 | 106 | 112 | 4 |
| -4 | 141 | 131 | 4 | -12 | 77 | 76 | 4 | -1 | 182 | 172 | 3 | -1 | 97 | 92 | 5 |
| -2 | 123 | 121 | 4 | -10 | 67 | 70 | 3 | 1 | 135 | 114 | 3 | 1 | 76 | 81 | 4 |
| 0 | 96 | 108 | 4 | -8 | 53 | 66 | 3 | 3 | 80 | 108 | 4 | 3 | 73 | 80 | 3 |
| 2 | 92 | 95 | 4 | -6 | 54 | 59 | 3 | 5 | 116 | 136 | 4 | 5 | 70 | 76 | 3 |
| 4 | 84 | 76 | 3 | -4 | 34 | 39 | 3 | 7 | 150 | 134 | 4 | 7 | 59 | 60 | 4 |
| 6 | 50 | 53 | 4 | -2 | 77 | 66 | 3 | 9 | 102 | 99 | 5 | K= | 10 L= | 5 | |
| K= | 11 L= | 4 | | 0 | 76 | 93 | 3 | 11 | 61 | 65 | 4 | -14 | 46 | 43 | 5 |
| -5 | 39 | 19 | 5 | 2 | 125 | 82 | 3 | 13 | 47 | 48 | 4 | 6 | 44 | 29 | 5 |
| K= | 12 L= | 4 | | 4 | 100 | 89 | 4 | 15 | 44 | 37 | 4 | K= | 11 L= | 5 | |
| -10 | 67 | 61 | 5 | 6 | 93 | 102 | 4 | K= | 6 L= | 5 | | -13 | 62 | 47 | 5 |
| -8 | 70 | 66 | 5 | 8 | 130 | 115 | 4 | -24 | 38 | 33 | 6 | -11 | 67 | 59 | 4 |
| -6 | 69 | 65 | 5 | 10 | 101 | 102 | 4 | -22 | 50 | 41 | 4 | -9 | 73 | 69 | 4 |
| -4 | 58 | 61 | 5 | 12 | 82 | 76 | 4 | -20 | 56 | 53 | 3 | -7 | 67 | 73 | 5 |
| -2 | 40 | 59 | 6 | 14 | 70 | 62 | 3 | -18 | 65 | 59 | 3 | -5 | 60 | 73 | 4 |
| 0 | 48 | 57 | 5 | 16 | 57 | 58 | 4 | -16 | 51 | 52 | 4 | -3 | 63 | 69 | 4 |
| 2 | 44 | 55 | 6 | 18 | 50 | 50 | 4 | -14 | 42 | 52 | 4 | -1 | 53 | 60 | 5 |
| K= | 0 L= | 5 | | K= | 3 L= | 5 | | -12 | 78 | 68 | 4 | 1 | 39 | 51 | 6 |
| -24 | 42 | 34 | 5 | -19 | 36 | 20 | 4 | -10 | 97 | 86 | 4 | K= | 0 L= | 6 | |
| -22 | 60 | 42 | 3 | -17 | 88 | 80 | 4 | -8 | 63 | 88 | 4 | -22 | 46 | 50 | 4 |
| -20 | 87 | 81 | 3 | -15 | 170 | 165 | 3 | -6 | 63 | 41 | 3 | -20 | 50 | 50 | 4 |
| -18 | 133 | 147 | 4 | -13 | 207 | 198 | 3 | -4 | 50 | 35 | 3 | -18 | 66 | 69 | 3 |

Columns sive values of H ,  5 Fobs,  5 Fcalc  &  5 Sisma(Fobs)

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| -16 | 119 | 115 | 4 | -1 | 57 | 56 | 3 | -1 | 44 | 46 | 4 | 8 | 68 | 65 | 3 |
| -14 | 146 | 138 | 4 | 1 | 47 | 28 | 3 | 1 | 48 | 50 | 4 | 10 | 53 | 62 | 4 |
| -12 | 143 | 101 | 3 | 3 | 39 | 50 | 4 | 3 | 45 | 54 | 4 | K= | 3 L= | 7 | |
| -10 | 77 | 76 | 3 | 5 | 111 | 92 | 4 | 5 | 47 | 54 | 4 | -23 | 39 | 25 | 5 |
| -8 | 120 | 159 | 4 | 7 | 104 | 107 | 4 | 7 | 37 | 45 | 6 | -19 | 52 | 51 | 4 |
| -6 | 319 | 303 | 3 | 9 | 96 | 92 | 5 | 9 | 41 | 34 | 4 | -17 | 66 | 65 | 3 |
| -4 | 353 | 355 | 3 | 11 | 68 | 70 | 4 | K= | 8 L= | 6 | | -15 | 96 | 100 | 4 |
| -2 | 286 | 266 | 3 | 13 | 54 | 58 | 4 | -16 | 50 | 53 | 5 | -13 | 123 | 125 | 4 |
| 0 | 153 | 143 | 4 | 15 | 45 | 48 | 6 | -14 | 74 | 74 | 4 | -11 | 113 | 123 | 4 |
| 2 | 69 | 83 | 3 | K= | 4 L= | 6 | | -12 | 98 | 88 | 4 | -9 | 113 | 118 | 4 |
| 4 | 57 | 80 | 3 | -22 | 45 | 32 | 4 | -10 | 103 | 90 | 4 | -7 | 118 | 123 | 4 |
| 6 | 69 | 86 | 4 | -20 | 48 | 42 | 4 | -8 | 73 | 88 | 4 | -5 | 141 | 132 | 4 |
| 8 | 87 | 80 | 4 | -18 | 50 | 50 | 4 | -6 | 91 | 95 | 4 | -3 | 138 | 133 | 4 |
| 10 | 55 | 62 | 3 | -16 | 94 | 86 | 4 | -4 | 112 | 109 | 5 | -1 | 118 | 122 | 4 |
| 12 | 38 | 40 | 5 | -14 | 128 | 129 | 4 | -2 | 105 | 112 | 5 | 1 | 112 | 114 | 4 |
| 14 | 47 | 23 | 4 | -12 | 138 | 143 | 4 | 0 | 88 | 95 | 4 | 3 | 105 | 110 | 4 |
| K= | 1 L= | 6 | | -10 | 135 | 144 | 4 | 2 | 69 | 71 | 3 | 5 | 96 | 94 | 4 |
| -25 | 56 | 54 | 4 | -8 | 122 | 141 | 4 | 6 | 46 | 46 | 4 | 7 | 70 | 65 | 4 |
| -23 | 68 | 64 | 3 | -6 | 127 | 145 | 4 | K= | 10 L= | 6 | | K= | 4 L= | 7 | |
| -21 | 64 | 75 | 4 | -4 | 151 | 146 | 3 | -14 | 81 | 66 | 4 | -20 | 54 | 46 | 4 |
| -19 | 67 | 77 | 3 | -2 | 142 | 132 | 4 | -12 | 76 | 71 | 4 | -18 | 65 | 62 | 3 |
| -17 | 70 | 70 | 4 | 0 | 104 | 127 | 4 | -10 | 61 | 65 | 5 | -16 | 71 | 64 | 4 |
| -15 | 57 | 57 | 3 | 2 | 129 | 138 | 4 | -6 | 63 | 68 | 4 | -14 | 52 | 44 | 4 |
| -13 | 47 | 50 | 3 | 4 | 157 | 148 | 4 | -4 | 66 | 68 | 4 | -8 | 47 | 51 | 4 |
| -11 | 41 | 49 | 3 | 6 | 136 | 130 | 4 | -2 | 52 | 60 | 4 | -6 | 75 | 55 | 4 |
| -9 | 49 | 57 | 3 | 8 | 94 | 92 | 4 | 2 | 46 | 51 | 5 | -2 | 56 | 55 | 4 |
| -7 | 87 | 67 | 4 | 10 | 55 | 55 | 4 | K= | 0 L= | 7 | | 0 | 92 | 83 | 4 |
| -5 | 57 | 49 | 3 | K= | 5 L= | 6 | | -24 | 44 | 45 | 5 | 2 | 86 | 70 | 4 |
| -3 | 107 | 109 | 4 | -19 | 42 | 38 | 4 | -22 | 34 | 29 | 5 | 8 | 50 | 56 | 4 |
| -1 | 184 | 151 | 3 | -17 | 76 | 61 | 3 | -18 | 36 | 39 | 4 | 10 | 64 | 61 | 4 |
| 1 | 121 | 112 | 4 | -15 | 92 | 85 | 4 | -16 | 81 | 74 | 4 | K= | 5 L= | 7 | |
| 3 | 27 | 46 | 4 | -13 | 94 | 88 | 4 | -14 | 89 | 75 | 3 | -21 | 38 | 36 | 5 |
| 5 | 55 | 54 | 3 | -11 | 54 | 53 | 3 | -10 | 28 | 29 | 4 | -19 | 52 | 44 | 4 |
| 7 | 62 | 68 | 3 | -9 | 39 | 25 | 4 | -8 | 64 | 46 | 3 | -17 | 36 | 49 | 5 |
| 9 | 74 | 77 | 4 | -3 | 48 | 39 | 3 | -6 | 43 | 38 | 4 | -15 | 61 | 57 | 3 |
| 11 | 71 | 68 | 4 | -1 | 32 | 22 | 4 | 6 | 64 | 63 | 3 | -13 | 76 | 72 | 3 |
| 13 | 57 | 50 | 4 | 1 | 52 | 51 | 3 | 8 | 69 | 54 | 3 | -11 | 89 | 89 | 4 |
| K= | 2 L= | 6 | | 3 | 71 | 72 | 3 | 10 | 44 | 39 | 5 | -9 | 95 | 101 | 4 |
| -22 | 41 | 27 | 4 | 5 | 79 | 77 | 4 | K= | 1 L= | 7 | | -7 | 97 | 111 | 5 |
| -20 | 50 | 45 | 4 | 7 | 87 | 73 | 3 | -21 | 37 | 42 | 5 | -5 | 129 | 129 | 4 |
| -18 | 74 | 72 | 4 | 9 | 72 | 59 | 3 | -17 | 45 | 44 | 4 | -3 | 136 | 143 | 4 |
| -16 | 123 | 104 | 4 | 11 | 43 | 42 | 4 | -15 | 78 | 71 | 4 | -1 | 137 | 131 | 4 |
| -14 | 148 | 132 | 4 | 13 | 38 | 35 | 5 | -13 | 129 | 124 | 4 | 1 | 110 | 96 | 4 |
| -12 | 156 | 150 | 3 | 15 | 43 | 37 | 6 | -11 | 170 | 168 | 4 | 3 | 62 | 69 | 3 |
| -10 | 131 | 158 | 4 | K= | 6 L= | 6 | | -9 | 188 | 174 | 4 | 5 | 54 | 63 | 4 |
| -8 | 165 | 172 | 3 | -24 | 40 | 29 | 6 | -7 | 131 | 151 | 4 | 7 | 58 | 60 | 4 |
| -6 | 219 | 208 | 3 | -16 | 64 | 63 | 3 | -5 | 116 | 126 | 4 | K= | 6 L= | 7 | |
| -4 | 213 | 242 | 3 | -14 | 73 | 82 | 4 | -3 | 123 | 116 | 4 | -20 | 39 | 32 | 5 |
| -2 | 243 | 217 | 3 | -12 | 95 | 91 | 4 | -1 | 105 | 123 | 4 | -16 | 47 | 45 | 4 |
| 0 | 152 | 139 | 3 | -10 | 95 | 91 | 4 | 1 | 116 | 119 | 4 | -10 | 44 | 27 | 4 |
| 2 | 71 | 88 | 4 | -8 | 93 | 101 | 5 | 3 | 103 | 104 | 4 | -8 | 39 | 35 | 5 |
| 4 | 96 | 98 | 4 | -6 | 118 | 123 | 4 | 5 | 102 | 86 | 4 | -2 | 57 | 53 | 4 |
| 6 | 109 | 123 | 4 | -4 | 125 | 140 | 4 | 7 | 77 | 64 | 4 | 0 | 68 | 64 | 3 |
| 8 | 111 | 109 | 5 | -2 | 129 | 147 | 4 | 9 | 52 | 42 | 4 | 2 | 41 | 46 | 5 |
| 10 | 69 | 65 | 4 | 0 | 134 | 139 | 4 | K= | 2 L= | 7 | | K= | 7 L= | 7 | |
| 12 | 41 | 30 | 4 | 2 | 133 | 123 | 4 | -20 | 48 | 40 | 4 | -15 | 59 | 48 | 4 |
| K= | 3 L= | 6 | | 4 | 103 | 101 | 5 | -18 | 59 | 53 | 3 | -13 | 79 | 65 | 4 |
| -23 | 45 | 29 | 5 | 6 | 64 | 74 | 3 | -16 | 69 | 64 | 4 | -11 | 73 | 70 | 5 |
| -19 | 36 | 21 | 4 | 8 | 48 | 49 | 4 | -14 | 52 | 58 | 5 | -9 | 72 | 76 | 3 |
| -17 | 72 | 61 | 4 | 10 | 37 | 33 | 5 | -10 | 69 | 69 | 4 | -7 | 83 | 92 | 4 |
| -15 | 80 | 86 | 4 | K= | 7 L= | 6 | | -8 | 88 | 74 | 4 | -5 | 99 | 109 | 5 |
| -13 | 63 | 67 | 4 | -23 | 38 | 34 | 6 | -6 | 62 | 55 | 3 | -3 | 105 | 106 | 4 |
| -11 | 45 | 41 | 3 | -19 | 51 | 45 | 4 | 0 | 79 | 72 | 4 | -1 | 88 | 81 | 4 |
| -9 | 42 | 44 | 4 | -17 | 51 | 55 | 4 | 2 | 102 | 82 | 4 | 1 | 55 | 57 | 4 |
| -5 | 54 | 44 | 3 | -15 | 40 | 51 | 5 | 4 | 72 | 65 | 3 | K= | 9 L= | 7 | |
| -3 | 86 | 69 | 4 | -13 | 36 | 32 | 5 | 6 | 58 | 59 | 3 | -15 | 51 | 49 | 6 |

Columns give values of H ,  5 Fobs,  5 Fcalc  &  5 Sigma(Fobs)

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| -13 | 56 | 56 | 5 | 2 | 59 | 70 | 4 |
| -11 | 57 | 59 | 4 | 4 | 51 | 43 | 3 |
| -9 | 51 | 58 | 5 | K= | 5 L= | 8 | |
| -7 | 46 | 55 | 5 | 7 | 37 | 39 | 6 |
| -3 | 40 | 59 | 6 | K= | 6 L= | 8 | |
| -1 | 63 | 55 | 4 | -16 | 44 | 34 | 5 |
| 1 | 45 | 46 | 6 | -14 | 56 | 57 | 4 |
| K= | 0 L= | 8 | | -12 | 73 | 79 | 5 |
| -20 | 49 | 35 | 4 | -10 | 96 | 90 | 4 |
| -18 | 38 | 39 | 5 | -8 | 87 | 88 | 4 |
| -16 | 55 | 56 | 4 | -6 | 74 | 78 | 4 |
| -14 | 87 | 84 | 4 | -4 | 70 | 70 | 4 |
| -12 | 109 | 97 | 4 | -2 | 63 | 65 | 4 |
| -10 | 81 | 86 | 3 | 0 | 52 | 60 | 4 |
| -8 | 56 | 82 | 3 | 2 | 41 | 54 | 5 |
| -6 | 102 | 105 | 4 | 4 | 39 | 45 | 6 |
| -4 | 119 | 128 | 4 | K= | 8 L= | 8 | |
| -2 | 121 | 119 | 4 | -10 | 64 | 58 | 5 |
| 0 | 114 | 85 | 4 | -8 | 61 | 59 | 4 |
| 2 | 65 | 57 | 4 | -6 | 46 | 53 | 6 |
| 4 | 35 | 50 | 5 | -4 | 48 | 47 | 5 |
| 6 | 58 | 56 | 4 | -2 | 50 | 46 | 5 |
| 8 | 53 | 57 | 4 | K= | 1 L= | 9 | |
| K= | 1 L= | 8 | | -17 | 39 | 45 | 6 |
| -23 | 37 | 33 | 6 | -13 | 46 | 60 | 5 |
| -15 | 40 | 46 | 4 | -11 | 81 | 80 | 4 |
| -13 | 51 | 39 | 4 | -9 | 104 | 92 | 5 |
| -1 | 53 | 47 | 4 | -7 | 79 | 84 | 3 |
| 1 | 66 | 57 | 4 | -5 | 66 | 69 | 4 |
| 3 | 41 | 45 | 5 | -3 | 75 | 61 | 4 |
| 9 | 43 | 38 | 5 | -1 | 65 | 62 | 4 |
| K= | 2 L= | 8 | | 1 | 55 | 63 | 4 |
| -18 | 52 | 57 | 4 | 3 | 44 | 58 | 5 |
| -16 | 58 | 68 | 4 | 5 | 43 | 49 | 6 |
| -14 | 89 | 92 | 4 | K= | 3 L= | 9 | |
| -12 | 119 | 108 | 5 | -21 | 48 | 40 | 5 |
| -10 | 102 | 99 | 4 | -19 | 43 | 50 | 6 |
| -8 | 75 | 82 | 4 | -17 | 52 | 50 | 5 |
| -6 | 89 | 88 | 4 | -11 | 71 | 62 | 4 |
| -4 | 102 | 108 | 4 | -9 | 71 | 71 | 4 |
| -2 | 120 | 122 | 4 | -5 | 79 | 77 | 4 |
| 0 | 111 | 106 | 5 | -3 | 70 | 69 | 4 |
| 2 | 70 | 68 | 4 | -1 | 47 | 53 | 5 |
| 4 | 35 | 41 | 6 | K= | 4 L= | 9 | |
| K= | 3 L= | 8 | | -14 | 45 | 24 | 4 |
| -21 | 36 | 38 | 6 | 2 | 44 | 36 | 5 |
| -15 | 50 | 46 | 4 | K= | 5 L= | 9 | |
| -13 | 42 | 47 | 5 | -13 | 53 | 49 | 4 |
| -7 | 35 | 21 | 4 | -11 | 63 | 58 | 4 |
| -3 | 34 | 29 | 5 | -9 | 59 | 64 | 4 |
| -1 | 98 | 44 | 7 | -7 | 54 | 63 | 5 |
| 1 | 48 | 53 | 5 | -5 | 54 | 59 | 4 |
| 3 | 44 | 55 | 4 | -3 | 50 | 57 | 5 |
| 7 | 50 | 47 | 5 | -1 | 49 | 52 | 5 |
| 9 | 45 | 36 | 5 | 1 | 38 | 38 | 6 |
| K= | 4 L= | 8 | | K= | 0 L= | 10 | |
| -18 | 40 | 45 | 4 | -12 | 43 | 59 | 7 |
| -16 | 51 | 54 | 4 | -10 | 70 | 59 | 5 |
| -14 | 71 | 77 | 4 | -8 | 59 | 50 | 5 |
| -12 | 105 | 95 | 5 | -6 | 43 | 45 | 6 |
| -10 | 106 | 91 | 5 | -2 | 44 | 56 | 6 |
| -8 | 80 | 80 | 4 | K= | 2 L= | 10 | |
| -6 | 65 | 79 | 3 | -14 | 42 | 41 | 6 |
| -4 | 85 | 93 | 4 | -10 | 64 | 56 | 4 |
| -2 | 109 | 102 | 5 | -8 | 57 | 54 | 5 |
| 0 | 88 | 94 | 4 | | | | |

Columns give values of H , 5 Fobs, 5 Fcalc & 5 Sigma(Fobs)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| K= | 0 | L= | 0 | | -25 | 12 | 18 | 15 | K= | 4 | L= | 2 | | 19 | 13 | 6 | 13 |
| 22 | 10 | 25 | 15 | | -23 | 27 | 40 | 6 | -28 | 32 | | 13 | 9 | 21 | 25 | 4 | 9 |
| 24 | 24 | 22 | 7 | | 19 | 22 | 18 | 10 | -26 | 5 | | 21 | 14 | 23 | 25 | 5 | 9 |
| 26 | 28 | 14 | 6 | | 21 | 28 | 19 | 10 | -24 | 27 | | 27 | 9 | K= | 2 | L= | 3 |
| 28 | 22 | 5 | 9 | | 23 | 8 | 9 | 16 | -22 | 31 | | 36 | 7 | -28 | 22 | 24 | 13 |
| K= | 1 | L= | 0 | | 25 | 6 | 1 | 16 | 14 | 20 | | 20 | 8 | 24 | 31 | 27 | 9 |
| 27 | 30 | 14 | 7 | | K= | 6 | L= | 1 | 16 | 10 | | 10 | 13 | K= | 3 | L= | 3 |
| K= | 2 | L= | 0 | | 22 | 35 | 47 | 10 | 18 | 15 | | 18 | 12 | -29 | 21 | 3 | 10 |
| 22 | 22 | 49 | 5 | | K= | 7 | L= | 1 | 20 | 24 | | 22 | 8 | -27 | 25 | 14 | 9 |
| 24 | 23 | 7 | 6 | | -25 | 23 | 17 | 10 | 22 | 18 | | 14 | 11 | -25 | 21 | 21 | 11 |
| 26 | 21 | 21 | 7 | | -23 | 30 | 18 | 9 | 24 | 24 | | 7 | 11 | -23 | 26 | 29 | 8 |
| 28 | 17 | 24 | 10 | | -21 | 8 | 17 | 18 | K= | 5 | L= | 2 | | 17 | 28 | 32 | 9 |
| K= | 3 | L= | 0 | | 21 | 31 | 26 | 6 | -27 | 23 | | 20 | 12 | 19 | 27 | 18 | 8 |
| 27 | 25 | 25 | 8 | | 23 | 27 | 8 | 10 | -25 | 27 | | 29 | 7 | 21 | 11 | 19 | 16 |
| K= | 4 | L= | 0 | | K= | 8 | L= | 1 | -23 | 35 | | 47 | 8 | 23 | 24 | 14 | 9 |
| 22 | 21 | 14 | 6 | | -8 | 17 | 32 | 10 | 1 | 17 | | 23 | 6 | K= | 4 | L= | 3 |
| 24 | 28 | 16 | 6 | | -6 | 22 | 26 | 8 | K= | 6 | L= | 2 | | -28 | 35 | 21 | 9 |
| 26 | 27 | 10 | 7 | | -4 | 25 | 19 | 4 | -26 | 9 | | 20 | 17 | -6 | 14 | 8 | 8 |
| K= | 5 | L= | 0 | | -2 | 11 | 40 | 12 | -24 | 8 | | 18 | 18 | K= | 5 | L= | 3 |
| 1 | 16 | 35 | 4 | | 20 | 38 | 38 | 7 | -22 | 31 | | 13 | 8 | -27 | 28 | 11 | 10 |
| 25 | 31 | 40 | 6 | | K= | 9 | L= | 1 | -20 | 30 | | 31 | 9 | -25 | 18 | 12 | 12 |
| K= | 6 | L= | 0 | | -21 | 12 | 9 | 17 | 18 | 21 | | 22 | 7 | -23 | 22 | 11 | 10 |
| 22 | 21 | 25 | 8 | | 17 | 38 | 34 | 9 | 20 | 33 | | 14 | 8 | -21 | 22 | 19 | 10 |
| 24 | 28 | 8 | 6 | | 19 | 26 | 31 | 10 | 22 | 22 | | 9 | 11 | 17 | 23 | 28 | 9 |
| K= | 8 | L= | 0 | | K= | 10 | L= | 1 | K= | 7 | L= | 2 | | 19 | 25 | 19 | 10 |
| 18 | 19 | 15 | 6 | | -8 | 16 | 38 | 10 | -25 | 28 | | 33 | 7 | 21 | 22 | 15 | 12 |
| 20 | 25 | 21 | 7 | | -6 | 5 | 18 | 14 | -23 | 14 | | 38 | 14 | K= | 6 | L= | 3 |
| 22 | 24 | 22 | 7 | | 0 | 17 | 24 | 11 | -5 | 26 | | 33 | 7 | -26 | 17 | 20 | 13 |
| K= | 9 | L= | 0 | | 14 | 32 | 46 | 10 | 21 | 36 | | 27 | 9 | -24 | 35 | 28 | 9 |
| 1 | 15 | 18 | 7 | | 16 | 19 | 32 | 12 | K= | 8 | L= | 2 | | K= | 7 | L= | 3 |
| 3 | 23 | 37 | 6 | | K= | 11 | L= | 1 | -24 | 30 | | 5 | 8 | -25 | 9 | 16 | 17 |
| 21 | 19 | 23 | 15 | | 13 | 19 | 42 | 13 | -20 | 33 | | 33 | 6 | -23 | 23 | 12 | 9 |
| K= | 10 | L= | 0 | | 15 | 22 | 31 | 10 | 18 | 17 | | 19 | 13 | -21 | 29 | 10 | 7 |
| 16 | 26 | 21 | 6 | | K= | 12 | L= | 1 | 20 | 29 | | 15 | 10 | 17 | 8 | 22 | 18 |
| 18 | 18 | 14 | 9 | | -12 | 19 | 25 | 14 | K= | 9 | L= | 2 | | 19 | 15 | 12 | 15 |
| K= | 11 | L= | 0 | | -10 | 12 | 31 | 17 | -17 | 33 | | 48 | 9 | K= | 8 | L= | 3 |
| 1 | 26 | 12 | 6 | | -8 | 31 | 39 | 11 | -11 | 30 | | 45 | 8 | -22 | 29 | 30 | 7 |
| K= | 13 | L= | 0 | | -4 | 34 | 23 | 8 | 11 | 15 | | 37 | 14 | -16 | 33 | 40 | 8 |
| 1 | 12 | 12 | 11 | | -2 | 23 | 4 | 9 | 17 | 33 | | 43 | 7 | 14 | 36 | 44 | 9 |
| 3 | 27 | 26 | 6 | | 0 | 32 | 15 | 8 | K= | 10 | L= | 2 | | K= | 9 | L= | 3 |
| 5 | 19 | 24 | 8 | | 4 | 18 | 23 | 15 | -20 | 34 | | 36 | 9 | -21 | 31 | 30 | 9 |
| 7 | 23 | 16 | 7 | | 6 | 23 | 24 | 11 | 16 | 9 | | 19 | 18 | -19 | 36 | 31 | 8 |
| K= | 1 | L= | 1 | | 8 | 31 | 27 | 6 | K= | 11 | L= | 2 | | 13 | 26 | 38 | 11 |
| -29 | 15 | 2 | 15 | | 10 | 37 | 33 | 6 | -17 | 23 | | 27 | 11 | 15 | 21 | 31 | 14 |
| -27 | 23 | 14 | 12 | | K= | 13 | L= | 1 | -15 | 33 | | 35 | 9 | K= | 10 | L= | 3 |
| -25 | 15 | 22 | 13 | | 5 | 21 | 52 | 18 | -13 | 30 | | 49 | 11 | -18 | 8 | 42 | 21 |
| -23 | 26 | 14 | 9 | | K= | 0 | L= | 2 | -7 | 22 | | 20 | 10 | -14 | 14 | 36 | 15 |
| -21 | 31 | 37 | 7 | | -28 | 14 | 11 | 9 | -5 | 24 | | 9 | 10 | -8 | 13 | 42 | 13 |
| 25 | 29 | 19 | 7 | | -26 | 11 | 10 | 14 | 11 | 8 | | 38 | 21 | -6 | 22 | 21 | 9 |
| 27 | 21 | 9 | 13 | | -24 | 23 | 2 | 9 | 13 | 19 | | 37 | 12 | -4 | 7 | 5 | 16 |
| K= | 2 | L= | 1 | | -22 | 27 | 6 | 8 | K= | 12 | L= | 2 | | -2 | 21 | 11 | 10 |
| -28 | 31 | 23 | 7 | | 22 | 19 | 4 | 11 | -12 | 28 | | 37 | 8 | 2 | 25 | 40 | 10 |
| -26 | 33 | 35 | 9 | | 24 | 16 | 2 | 13 | 8 | 40 | | 54 | 9 | 8 | 24 | 40 | 11 |
| 24 | 36 | 41 | 8 | | K= | 1 | L= | 2 | K= | 13 | L= | 2 | | 10 | 23 | 43 | 10 |
| K= | 3 | L= | 1 | | -29 | 35 | 37 | 9 | -5 | 30 | | 3 | 9 | 14 | 31 | 33 | 8 |
| -27 | 14 | 16 | 12 | | 23 | 32 | 40 | 9 | -3 | 23 | | 4 | 12 | K= | 11 | L= | 3 |
| -25 | 29 | 12 | 8 | | 25 | 39 | 37 | 10 | -1 | 9 | | 11 | 20 | 11 | 37 | 29 | 9 |
| -23 | 24 | 5 | 9 | | K= | 2 | L= | 2 | 1 | 27 | | 6 | 11 | K= | 12 | L= | 3 |
| 19 | 23 | 12 | 8 | | -28 | 19 | 6 | 11 | 3 | 12 | | 12 | 16 | -12 | 9 | 24 | 18 |
| 21 | 30 | 18 | 7 | | -26 | 25 | 3 | 9 | K= | 0 | L= | 3 | | -10 | 17 | 18 | 14 |
| 23 | 19 | 26 | 13 | | -24 | 13 | 10 | 15 | -2 | 6 | | 34 | 9 | -8 | 22 | 25 | 12 |
| 25 | 30 | 21 | 8 | | 22 | 30 | 26 | 8 | 24 | 35 | | 26 | 7 | -6 | 36 | 30 | 9 |
| K= | 4 | L= | 1 | | 24 | 26 | 7 | 10 | K= | 1 | L= | 3 | | -4 | 20 | 20 | 9 |
| -26 | 31 | 18 | 6 | | K= | 3 | L= | 2 | -29 | 22 | | 6 | 9 | -2 | 31 | 4 | 7 |
| K= | 5 | L= | 1 | | -27 | 30 | 16 | 8 | -27 | 8 | | 10 | 17 | 0 | 17 | 23 | 15 |
| -27 | 40 | 2 | 9 | | 25 | 33 | 37 | 8 | -25 | 17 | | 18 | 11 | 2 | 28 | 33 | 10 |

Columns give values of H , 5 Fobs, 5 Fcalc & 5 Sigma(Fobs)

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4 | 39 | 32 | 9 | K= | 11 L= | 4 | | -16 | 28 | 40 | 12 | -13 | 16 | 14 | 14 |
| 6 | 33 | 30 | 7 | -15 | 15 | 23 | 15 | -12 | 37 | 35 | 9 | -11 | 16 | 9 | 12 |
| K= | 0 L= | 4 | | -13 | 8 | 26 | 16 | -10 | 27 | 22 | 10 | -9 | 14 | 4 | 13 |
| -28 | 19 | 9 | 11 | -11 | 30 | 33 | 6 | -6 | 18 | 3 | 12 | -7 | 29 | 9 | 7 |
| -26 | 8 | 10 | 16 | -9 | 27 | 34 | 11 | -4 | 21 | 15 | 10 | -5 | 29 | 11 | 7 |
| -24 | 32 | 6 | 8 | -7 | 28 | 18 | 9 | -2 | 31 | 19 | 8 | -3 | 22 | 21 | 11 |
| 14 | 29 | 22 | 7 | -3 | 33 | 30 | 8 | 0 | 29 | 14 | 7 | -1 | 33 | 26 | 9 |
| 16 | 16 | 4 | 11 | -1 | 26 | 23 | 11 | 2 | 30 | 20 | 9 | 1 | 8 | 25 | 18 |
| 18 | 25 | 2 | 6 | 1 | 16 | 15 | 12 | 4 | 14 | 27 | 16 | 3 | 23 | 24 | 8 |
| 22 | 36 | 5 | 8 | 3 | 30 | 19 | 8 | 8 | 18 | 31 | 10 | 5 | 22 | 29 | 11 |
| K= | 1 L= | 4 | | 7 | 21 | 38 | 12 | K= | 11 L= | 5 | | 7 | 32 | 40 | 9 |
| -29 | 19 | 29 | 14 | K= | 0 L= | 5 | | 3 | 34 | 46 | 9 | K= | 10 L= | 6 | |
| K= | 2 L= | 4 | | -28 | 33 | 10 | 9 | K= | 0 L= | 6 | | -8 | 39 | 63 | 9 |
| -28 | 20 | 15 | 11 | -26 | 31 | 25 | 6 | -28 | 15 | 1 | 12 | 0 | 33 | 53 | 10 |
| -26 | 31 | 27 | 5 | 18 | 32 | 38 | 10 | -26 | 33 | 20 | 8 | 4 | 21 | 49 | 14 |
| -24 | 19 | 29 | 7 | 20 | 37 | 34 | 9 | -24 | 30 | 41 | 6 | K= | 11 L= | 6 | |
| 16 | 31 | 47 | 9 | K= | 1 L= | 5 | | 16 | 8 | 16 | 19 | -7 | 27 | 12 | 10 |
| 18 | 22 | 23 | 10 | -29 | 9 | 9 | 17 | K= | 1 L= | 6 | | -5 | 9 | 7 | 18 |
| 20 | 18 | 7 | 9 | -27 | 27 | 4 | 9 | -27 | 38 | 39 | 7 | K= | 0 L= | 7 | |
| 22 | 23 | 4 | 10 | -25 | 22 | 22 | 10 | 15 | 27 | 39 | 10 | -26 | 34 | 44 | 6 |
| K= | 3 L= | 4 | | 15 | 33 | 41 | 8 | 17 | 32 | 35 | 7 | -20 | 18 | 19 | 11 |
| -29 | 31 | 35 | 9 | 19 | 30 | 11 | 8 | K= | 2 L= | 6 | | -12 | 28 | 26 | 5 |
| -23 | 28 | 54 | 10 | K= | 2 L= | 5 | | -28 | 17 | 14 | 13 | -4 | 24 | 28 | 5 |
| 1 | 20 | 22 | 6 | -28 | 19 | 24 | 13 | -26 | 14 | 20 | 14 | -2 | 25 | 17 | 7 |
| 21 | 16 | 36 | 11 | -26 | 28 | 34 | 7 | -24 | 31 | 19 | 8 | 0 | 20 | 12 | 7 |
| K= | 4 L= | 4 | | K= | 3 L= | 5 | | 14 | 19 | 19 | 8 | 2 | 12 | 25 | 11 |
| -28 | 12 | 5 | 16 | -27 | 14 | 17 | 14 | 16 | 29 | 25 | 9 | 4 | 25 | 51 | 10 |
| -26 | 23 | 21 | 11 | -25 | 16 | 26 | 13 | K= | 3 L= | 6 | | 12 | 36 | 33 | 9 |
| -24 | 13 | 40 | 15 | -23 | 29 | 29 | 9 | -27 | 28 | 33 | 7 | 14 | 14 | 34 | 13 |
| -22 | 7 | 43 | 18 | -21 | 7 | 23 | 15 | -25 | 34 | 38 | 11 | K= | 1 L= | 7 | |
| 18 | 11 | 35 | 17 | 17 | 8 | 19 | 18 | -21 | 24 | 15 | 6 | -27 | 19 | 18 | 12 |
| 20 | 19 | 20 | 12 | 19 | 9 | 5 | 18 | -7 | 21 | 32 | 9 | -25 | 25 | 26 | 12 |
| K= | 5 L= | 4 | | K= | 4 L= | 5 | | K= | 4 L= | 6 | | -23 | 26 | 35 | 12 |
| -27 | 29 | 34 | 7 | -28 | 12 | 32 | 17 | -26 | 24 | 9 | 11 | -19 | 30 | 40 | 9 |
| -11 | 27 | 36 | 6 | -14 | 29 | 27 | 7 | -24 | 14 | 17 | 16 | 11 | 20 | 33 | 12 |
| 19 | 15 | 32 | 16 | -12 | 18 | 31 | 8 | 12 | 8 | 32 | 19 | 13 | 25 | 29 | 9 |
| K= | 6 L= | 4 | | 2 | 22 | 16 | 7 | 14 | 28 | 19 | 9 | K= | 2 L= | 7 | |
| -26 | 9 | 2 | 18 | 4 | 28 | 18 | 7 | 16 | 18 | 8 | 9 | -26 | 26 | 24 | 11 |
| -24 | 25 | 18 | 9 | K= | 5 L= | 5 | | K= | 5 L= | 6 | | -24 | 27 | 27 | 7 |
| -22 | 21 | 26 | 10 | -27 | 12 | 14 | 15 | -25 | 34 | 30 | 6 | -22 | 27 | 32 | 9 |
| 14 | 34 | 47 | 8 | -25 | 20 | 18 | 11 | -23 | 28 | 23 | 10 | -12 | 30 | 51 | 7 |
| 16 | 26 | 27 | 10 | -23 | 22 | 20 | 11 | -21 | 28 | 21 | 9 | -4 | 18 | 24 | 10 |
| 18 | 12 | 17 | 15 | 17 | 9 | 23 | 18 | -7 | 26 | 31 | 7 | -2 | 20 | 26 | 10 |
| K= | 7 L= | 4 | | K= | 6 L= | 5 | | -5 | 18 | 36 | 9 | 12 | 22 | 47 | 12 |
| -25 | 26 | 17 | 12 | -26 | 31 | 27 | 9 | K= | 6 L= | 6 | | 14 | 27 | 31 | 8 |
| -11 | 29 | 58 | 8 | 14 | 12 | 31 | 15 | -22 | 25 | 41 | 12 | K= | 3 L= | 7 | |
| 11 | 29 | 59 | 9 | 16 | 17 | 29 | 13 | -20 | 32 | 42 | 5 | -25 | 27 | 16 | 10 |
| 17 | 21 | 39 | 13 | K= | 7 L= | 5 | | -18 | 8 | 46 | 11 | -21 | 35 | 41 | 9 |
| K= | 8 L= | 4 | | -23 | 17 | 31 | 14 | 12 | 33 | 27 | 8 | 9 | 29 | 35 | 9 |
| -22 | 19 | 15 | 13 | 11 | 30 | 33 | 8 | K= | 7 L= | 6 | | 11 | 30 | 17 | 9 |
| 16 | 35 | 20 | 9 | 13 | 14 | 21 | 14 | -21 | 30 | 37 | 11 | 13 | 21 | 11 | 11 |
| K= | 9 L= | 4 | | 15 | 30 | 14 | 7 | -11 | 16 | 17 | 11 | K= | 4 L= | 7 | |
| -21 | 36 | 34 | 9 | K= | 8 L= | 5 | | -9 | 15 | 17 | 12 | -24 | 21 | 24 | 12 |
| -19 | 36 | 42 | 6 | -22 | 21 | 25 | 14 | -7 | 30 | 15 | 5 | -22 | 30 | 34 | 7 |
| -17 | 24 | 42 | 11 | -20 | 26 | 34 | 10 | -5 | 19 | 7 | 11 | -12 | 16 | 25 | 11 |
| -5 | 12 | 22 | 12 | -8 | 27 | 37 | 9 | -3 | 35 | 33 | 8 | -10 | 22 | 23 | 8 |
| -3 | 20 | 10 | 9 | -4 | 25 | 19 | 8 | 11 | 12 | 28 | 16 | -4 | 23 | 8 | 10 |
| -1 | 14 | 29 | 13 | 2 | 29 | 38 | 5 | K= | 8 L= | 6 | | 4 | 26 | 49 | 11 |
| 5 | 20 | 49 | 11 | 4 | 29 | 38 | 9 | -20 | 19 | 20 | 14 | 6 | 22 | 45 | 8 |
| 11 | 30 | 32 | 6 | K= | 9 L= | 5 | | -18 | 35 | 33 | 8 | 12 | 41 | 52 | 9 |
| 13 | 34 | 37 | 6 | -19 | 12 | 18 | 14 | 4 | 39 | 55 | 9 | K= | 5 L= | 7 | |
| K= | 10 L= | 4 | | -17 | 23 | 17 | 11 | 8 | 38 | 34 | 9 | -23 | 36 | 23 | 6 |
| -18 | 38 | 33 | 9 | -15 | 29 | 27 | 10 | 10 | 9 | 22 | 18 | 9 | 35 | 41 | 8 |
| -14 | 30 | 45 | 6 | 9 | 30 | 40 | 7 | K= | 9 L= | 6 | | 11 | 33 | 19 | 9 |
| 8 | 29 | 40 | 10 | 11 | 23 | 24 | 8 | -17 | 28 | 44 | 11 | K= | 6 L= | 7 | |
| 10 | 35 | 40 | 9 | K= | 10 L= | 5 | | -15 | 8 | 28 | 19 | -22 | 32 | 27 | 8 |

Columns give values of H ,  5 Fobs,  5 Fcalc  &  5 Sigma(Fobs)

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| -18 | 36 | 41 | 9 | 6 | 28 | 25 | 9 | 2 | 29 | 36 | 6 |
| -14 | 31 | 35 | 6 | 8 | 28 | 17 | 7 | 4 | 37 | 34 | 7 |
| -12 | 28 | 21 | 7 | K= | 5 L= | 8 | | K= | 3 L= | 9 | |
| -6 | 22 | 23 | 7 | -21 | 31 | 36 | 10 | -15 | 16 | 40 | 14 |
| -4 | 7 | 17 | 17 | -19 | 25 | 32 | 11 | -13 | 35 | 46 | 9 |
| 4 | 21 | 24 | 9 | -17 | 28 | 29 | 7 | -7 | 42 | 77 | 10 |
| 6 | 30 | 21 | 9 | -15 | 33 | 33 | 8 | 1 | 34 | 39 | 9 |
| 8 | 22 | 28 | 10 | -13 | 29 | 39 | 9 | 3 | 13 | 33 | 12 |
| 10 | 11 | 38 | 15 | -11 | 21 | 29 | 11 | K= | 4 L= | 9 | |
| K= | 7 L= | 7 | | -9 | 8 | 7 | 16 | -18 | 26 | 13 | 9 |
| -21 | 36 | 29 | 8 | -7 | 18 | 30 | 8 | -16 | 20 | 19 | 12 |
| -19 | 21 | 26 | 13 | -5 | 31 | 33 | 6 | -12 | 12 | 16 | 18 |
| -17 | 27 | 31 | 9 | -3 | 30 | 24 | 9 | -10 | 11 | 2 | 15 |
| 3 | 29 | 45 | 10 | -1 | 16 | 21 | 13 | -8 | 16 | 13 | 14 |
| 5 | 25 | 42 | 12 | 1 | 30 | 27 | 7 | -6 | 16 | 16 | 13 |
| 7 | 32 | 41 | 9 | 3 | 28 | 34 | 11 | -4 | 31 | 14 | 8 |
| K= | 8 L= | 7 | | 5 | 28 | 37 | 10 | -2 | 31 | 20 | 7 |
| -18 | 12 | 15 | 11 | K= | 6 L= | 8 | | 0 | 20 | 32 | 11 |
| -16 | 28 | 20 | 10 | -20 | 27 | 18 | 11 | K= | 5 L= | 9 | |
| -14 | 26 | 22 | 11 | -18 | 15 | 22 | 16 | -17 | 36 | 41 | 7 |
| -12 | 33 | 18 | 8 | K= | 7 L= | 8 | | K= | 6 L= | 9 | |
| -10 | 23 | 8 | 9 | -17 | 30 | 21 | 10 | -14 | 29 | 14 | 10 |
| -8 | 24 | 11 | 11 | -15 | 29 | 27 | 11 | -12 | 24 | 2 | 10 |
| -6 | 18 | 13 | 11 | -13 | 31 | 25 | 9 | -10 | 17 | 10 | 14 |
| -4 | 18 | 4 | 12 | -11 | 27 | 13 | 10 | -6 | 31 | 12 | 10 |
| -2 | 16 | 20 | 12 | -7 | 16 | 10 | 12 | -4 | 12 | 17 | 15 |
| 0 | 36 | 31 | 9 | -5 | 8 | 15 | 18 | -2 | 21 | 11 | 13 |
| 2 | 12 | 31 | 15 | -3 | 12 | 17 | 17 | K= | 0 L= | 10 | |
| 4 | 28 | 27 | 9 | -1 | 29 | 15 | 10 | -16 | 32 | 41 | 7 |
| 6 | 21 | 26 | 14 | 1 | 26 | 15 | 11 | -14 | 29 | 50 | 8 |
| K= | 9 L= | 7 | | 3 | 24 | 17 | 12 | -4 | 28 | 50 | 10 |
| -5 | 32 | 57 | 10 | K= | 8 L= | 8 | | K= | 1 L= | 10 | |
| K= | 0 L= | 8 | | -14 | 37 | 36 | 8 | -17 | 19 | 18 | 13 |
| -24 | 22 | 15 | 12 | -12 | 37 | 48 | 8 | -15 | 26 | 14 | 11 |
| -22 | 34 | 28 | 10 | K= | 0 L= | 9 | | -13 | 19 | 12 | 12 |
| 10 | 34 | 44 | 7 | -22 | 34 | 18 | 8 | -11 | 8 | 13 | 19 |
| K= | 1 L= | 8 | | -20 | 34 | 18 | 9 | -9 | 12 | 12 | 16 |
| -25 | 38 | 26 | 9 | -18 | 25 | 22 | 10 | -7 | 27 | 11 | 9 |
| -21 | 35 | 33 | 8 | -16 | 8 | 33 | 20 | -5 | 19 | 11 | 14 |
| -19 | 11 | 26 | 16 | -14 | 36 | 39 | 9 | -3 | 33 | 10 | 6 |
| -17 | 19 | 32 | 12 | -12 | 19 | 29 | 13 | K= | 2 L= | 10 | |
| -11 | 10 | 19 | 14 | -10 | 16 | 9 | 12 | -16 | 26 | 35 | 11 |
| -9 | 9 | 12 | 11 | -8 | 11 | 7 | 11 | -12 | 36 | 50 | 9 |
| -7 | 22 | 18 | 9 | -6 | 19 | 12 | 12 | -6 | 38 | 45 | 9 |
| -5 | 19 | 22 | 12 | -4 | 18 | 14 | 12 | -4 | 34 | 41 | 7 |
| -3 | 28 | 27 | 5 | -2 | 29 | 16 | 10 | K= | 3 L= | 10 | |
| 5 | 22 | 29 | 12 | 0 | 11 | 18 | 16 | -13 | 27 | 10 | 10 |
| 7 | 12 | 29 | 16 | 2 | 14 | 24 | 15 | -11 | 31 | 4 | 9 |
| K= | 2 L= | 8 | | 4 | 8 | 33 | 21 | -9 | 19 | 6 | 11 |
| -24 | 26 | 18 | 11 | K= | 1 L= | 9 | | -7 | 23 | 9 | 11 |
| -22 | 34 | 31 | 6 | -21 | 32 | 26 | 9 | -5 | 29 | 11 | 9 |
| -20 | 38 | 47 | 9 | -19 | 28 | 39 | 12 | | | | |
| 6 | 24 | 38 | 12 | -15 | 33 | 48 | 6 | | | | |
| 8 | 17 | 43 | 12 | K= | 2 L= | 9 | | | | | |
| 10 | 32 | 35 | 7 | -22 | 31 | 23 | 7 | | | | |
| K= | 3 L= | 8 | | -20 | 25 | 27 | 11 | | | | |
| -23 | 39 | 41 | 9 | -18 | 22 | 26 | 13 | | | | |
| -19 | 21 | 29 | 10 | -16 | 14 | 24 | 14 | | | | |
| -17 | 29 | 33 | 9 | -14 | 36 | 31 | 8 | | | | |
| -11 | 30 | 30 | 10 | -12 | 36 | 32 | 8 | | | | |
| -9 | 18 | 13 | 11 | -10 | 27 | 17 | 9 | | | | |
| -5 | 13 | 20 | 14 | -8 | 28 | 16 | 9 | | | | |
| 5 | 16 | 54 | 14 | -6 | 8 | 29 | 18 | | | | |
| K= | 4 L= | 8 | | -4 | 16 | 27 | 15 | | | | |
| -22 | 17 | 29 | 14 | -2 | 20 | 23 | 11 | | | | |
| -20 | 35 | 37 | 6 | 0 | 24 | 29 | 7 | | | | |