"DETERMINAÇÃO DA SIMETRIA DE COOR
DENAÇÃO DE ALGUNS COMPLEXOS DE
LANTANÍDEOS POR DIFRAÇÃO DE
RAIOS-X"

Carlos de Oliveira Paiva Santos

Dissertação apresentada ao Insti
tuto de Física e Química de São
Carlos, para a obtenção do títu
lo de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Ernesto Castellano

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - 1983

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____

Carlos de Oliveira Paiva Santos

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 16 DE agosto DE 1983.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Eduardo Ernesto Castellano - Orientador

Dr. Robert Lee Zimmerman

Dr. Antonio Carlos Massabni

Patrocinadores: FAPESP

CNPq

CAPES

BID-FINEP

Aos meus pais por me darem a vida,
Aos meus irmãos por torná-la mais alegre,
À Mônica por engrandecê-la.

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. Dr. EDUARDO ERNESTO CASTELLANO pela orientação e valiosos ensinamentos e estímulos prestados em todos os momentos, desde a minha inclusão no programa de mestrado.

À Profa. Dra. YVONNE P. MASCARENHAS por ter me iniciado e sempre me incentivado na área de cristalografia.

Ao Prof. Dr. RONALD WALTER BECKER pelas sugestões e pelos estímulos.

Ao amigo JULIO ZUKERMAN SCHPECTOR pelos estímulos e discussões sempre tão valiosos.

Aos Profs. GERALDO VICENTINI e SERGIO M. MELO pelas amostras fornecidas.

Aos amigos MARIANO ALVES PEREIRA, CARLOS ALBERTO DE SIMONE, ÁUREA TAMAE INUMARU, IGNES CARACELLI, IVO VENCATO, RAMON BELTRAN, GLAUCIUS OLIVA, NIKOLAS LOCHAGIN, DIMAS VOILLET, MIKA, SANDRA HELENA PULCINELLI, MARIA TEREZA P. GAMBARDELLA, JOHNY OLIVIERI, SILVIO RAINHO TEIXEIRA e HOMERO MARQUES GOMES pelos estímulos constantes.

Ao Prof. CARLOS A. TROMBELLA e Sr. GERALDO CATARINO pelos serviços técnicos prestados.

Ao Prof. JAN F. W. SLAETS, Srs. VALDECI MASSARO e VALDIR MELCHIOR pela imprescindível colaboração e assistência na parte computacional.

Ao Sr. AUGUSTO LOPES DA ROCHA pelos excelentes desenhos realizados.

Ao Instituto de Planejamento e Estudos Ambientais de Presidente Prudente na pessoa do Prof. Dr. JOSÉ MARTIN SUAREZ, pela calorosa acolhida que recebi nesse Campus da UNESP.

A Carmen Lúcia M. Negrini, Denize Valério e Inês Aparecida Henriques dos Santos pelo excelente trabalho de datilografia.

A minha esposa MARIA MÔNICA pelo companheirismo e estímulos que muito me ajudaram em todos os momentos difíceis pelos quais passamos nesses anos.

ÍNDICE

LISTA DE TABELAS	i
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	iii
RESUMO	iv
ABSTRACT	vi
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I - ASPECTOS INSTRUMENTAIS	5
I.1. Aspectos gerais	5
I.2. Geometria do CAD4	7
I.3. Determinação da Matriz orientação e indexação das reflexões	9
I.4. Coleta e redução de dados	12
CAPÍTULO II - SÍNTESES DE FOURIER	19
II.1. Síntese de Fourier e o problema das fases	19
II.2. Síntese de Patterson e método do átomo pesado	22
II.3. Síntese de Fourier-diferença	27
CAPÍTULO III - REFINAMENTOS MÍNIMOS-QUADRADOS	29
III.1. O método	29
III.2. Refinamento dos parâmetros atômicos	31
III.2.1. A álgebra	31
III.2.2. Os valores de $\partial F_c /\partial P_j $	34
III.2.3. Influência da Simetria	35

III.3. O método dos mínimos quadrados com restrições	38
III.4. Átomos em posições especiais	40
III.5. Espalhamento anômalo	41
III.6. Soluções das equações normais	44
III.7. Cálculo do desvio padrão	47
III.8. Índices de discrepância	49

CAPÍTULO IV - DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DO

IV.1. Introdução	50
IV.2. Obtenção da cela unitária e matriz orientação	51
IV.3. Coleta de dados	53
IV.4. Determinação do grupo espacial	54
IV.5. Os fatores de estrutura utilizados na determinação da estrutura	54
IV.5.1. Redução de dados	54
IV.5.2. Cálculo do valor médio para as reflexões equivalentes ..	55
IV.5.3. O índice de consistência interna	55
IV.6. Cálculo do número de moléculas por cela unitária e da densidade do cristal	56
IV.7. Solução e refinamento da estrutura	57
IV.7.1. Localização dos átomos pesados	57
IV.7.2. Refinamento e localização dos átomos leves	58
IV.8. Descrição da Estrutura e Discussão	62

CAPÍTULO V - DETERMINAÇÃO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS DOS SAIS

V.1. Introdução	67
V.2. Obtenção da cela unitária e matriz orientação	67
V.3. Coleta de dados	68
V.4. Determinação do grupo espacial	69

V.5. Os fatores de estrutura utilizados na determinação da estrutura	70
V.5.1. Redução de dados	70
V.5.2. Reflexões equivalentes e índice de consistência interna (R_{in})	70
V.6. Dados cristalinos	71
V.7. Solução e refinamento da estrutura	71
V.7.1. Localização dos átomos pesados	71
V.7.2. Refinamento e localização dos átomos leves	72
V.8. Descrição das estruturas e discussões	85
V.8.1. Estrutura de Nd	85
V.8.2. Estrutura de Ho	85
V.8.3. Poliedro de coordenação	88
V.8.4. Ânions	92
V.8.5. Pontes de hidrogênio	92
V.9. Considerações Gerais e Sugestões para Trabalhos Futuros	95
APÊNDICE I - MÉTODO DE WILSON	113
APÊNDICE II - CÁLCULO DA GEOMETRIA MOLECULAR	117
AII.1. Cálculo das distâncias interatômicas	117
AII.2. Cálculo dos ângulos interatômicos	118
AII.3. Cálculo dos ângulos diedrais	119
APÊNDICE III - RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES NORMAIS	121
AIII.1. Processo de Cholesky	121
AIII.2. Eliminação de Gauss	122
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	124

LISTA DE TABELAS

TABELA IV.1 - Fator de escala geral, parâmetro de vibração isotrópico médio e distribuição de $\langle F_{rel} ^2 \rangle$ em função de $\text{Sen } \theta/\lambda$ para o composto $[\text{Eu}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$	65
TABELA IV.2 - Parâmetros posicionais e fator de ocupação dos átomos localizados na estrutura com Európio.....	65
TABELA IV.3 - Distâncias Interatômicas para o $[\text{Eu}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$	66
TABELA V.1 - Fator de escala geral, parâmetro de vibração isotrópico médio e distribuição de $\langle F_{rel} ^2 \rangle$ em função de $\text{Sen } \theta/\lambda$ para o composto $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	96
TABELA V.2 - Fator de escala geral, parâmetro de vibração isotrópico médio e distribuição de $\langle F_{rel} ^2 \rangle$ em função de $\text{Sen } \theta/\lambda$ para o composto $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	96
TABELA V.3 - Parâmetros do Fator de Espalhamento para os Átomos	97
TABELA V.4 - Parâmetros Posicionais para o $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	98
TABELA V.5 - Parâmetros Posicionais para o $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	98
TABELA V.6 - Parâmetros de Vibração para o $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	99
TABELA V.7 - Parâmetros de Vibração para o $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	99

TABELA V.8 - Distâncias Interatômicas das Pontes de Hidrogênio.	100
TABELA V.9 - Distâncias Ln-O (ângulos)	100
TABELA V.10 - Distâncias Interatômicas	101
TABELA V.11 - Ângulos Interatômicos	102
TABELA V.12 - Ângulos Diedrais característicos dos Poliedros de Coordenação dos compostos $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$...	103
TABELA V.13 - Arestas dos Poliedros de Coordenação	103
TABELA V.14 - Distâncias Interatômicas para os Poliedros de Co ordenação dos compostos $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	104
TABELA V.15 - Algumas Distâncias Ln-O encontradas na Bibliogra- fia	105
TABELA V.16 - Fatores de Estruturas Observados e Calculados na ra o Composto $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	106
TABELA V.17 - Fatores de Estrutura Observados e Calculados para o Composto $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	109

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA IV-1	- Cella reduzida e cela unitária para o composto $[\text{Eu}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$.	52
FIGURA IV-2	- Distâncias e ângulos interatômicos da molécula de TMU.	61
FIGURA IV-3	- Tetraedros formados pelos Európios e Arsênios.	63
FIGURA IV-4	- Orientação dos poliedros de coordenação na cela <u>uni</u> tária.	63
FIGURA V-1	- Perspectiva do poliedro de coordenação do Nd^{3+} .	86
FIGURA V-2	- Projeções do poliedro de coordenação Nd^{3+} .	87
FIGURA V-3	- Perspectiva do poliedro de coordenação do Ho^{3+} .	89
FIGURA V-4	- Projeções do poliedro de coordenação do Ho^{3+} .	90
FIGURA V-5	- Representação estereográfica para o composto com Nd.	94
FIGURA V-6	- Representação estereográfica para o composto com Ho.	94

R E S U M O

Neste trabalho se descreve o estudo por difração de raios-X das estruturas cristalinas e moleculares de três complexos de lantanídeos, visando a determinação da simetria de coordenação ao redor dos íons e sua comparação com prévias previsões espectroscópicas.

As medidas de difração foram realizadas com um difratômetro de quatro círculos de geometria Kappa. Os dados cristalinos relevantes são:

Fórmula química: $\text{EuC}_{30}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{As}_3\text{F}_{18}$; cela unitária cúbica, $a = 18,000(3) \text{ \AA}$ e $V = 5832(3) \text{ \AA}^3$; grupo espacial: F23 número - 196 da Internacional Tables For X-Ray Crystallography; número de moléculas por cela unitária: $Z = 4$; coeficiente de absorção de massa para radiação de molibdênio: $\mu (\text{MoK}\alpha) = 27,4 \text{ cm}^{-1}$; densidade calculada: $D_c = 1,60 \text{ g.cm}^{-3}$.

Para um cristal de tamanho aproximadamente $0,25 \times 0,25 \times 0,30 \text{ mm}$ foram medidas 2309 reflexões. A média das intensidades das reflexões equivalentes por simetria de Laue foi calculada obtendo-se um total de 841 independentes, das quais, apenas 277 resultaram maiores que três vezes o desvio padrão estimado de contagem estatística.

A estrutura se mostrou altamente desordenada e o modelo proposto refinou a um fator-R final de 13.8%. Os átomos de európio e arsênio estão localizados em posições especiais de simetria pontual local 23 (T). O Eu^{3+} está hexacoordenado através dos oxigênios das moléculas de TMU formando um octaedro regular de simetria -

- tria pontual O_h . A distância európio-oxigênio é de aproximadamente 2,28 Å.

Fórmula química: $LnC_3H_{18}O_{18}F_9S_3$; cela unitária hexagonal, $a=13,851(4)$ Å, $c=7,460(3)$ Å e $V=1240(1)$ Å³ para $Ln = Nd$, e $a=13,570(2)$ Å, $c=7,577(1)$ Å e $V=1208,5(9)$ Å³ para $Ln=Ho$; grupo espacial: $P6_3/m$ número 176 da Internacional Tables For X-Ray Crystallography; número de moléculas por cela unitária: $Z=2$; coeficiente de absorção de massa para radiação de molibdênio: $\mu(MoK\alpha)=23,2 \text{ cm}^{-1}(Nd)$ e $34,8 \text{ cm}^{-1}(Ho)$; densidade calculada: $D_c=2,02 \text{ g.cm}^{-3}$ e $2,13 \text{ g.cm}^{-3}$ respectivamente para $Ln = Nd$ e Ho .

De um cristal de forma cilíndrica de diâmetro e altura aproximadamente de 0,20 mm foram medidas 2098 reflexões para o complexo de Nd e 2400 para o de Ho. Após o calculo de média das reflexões equivalentes de Laue, obteve-se para o caso de Nd 685 reflexões independentes das quais 636 com $I>3\sigma(I)$ e o fator-R final foi 2,64%. Para o complexo de holmio as figuras foram: 763 reflexões independentes, 676 com $I>3\sigma(I)$ e fator-R de 2,18%. Em ambos os casos as estruturas foram resolvidas pelos métodos de Patterson e do átomo pesado. As estruturas se mostraram isomorfas com a única diferença significativa sendo a distância lantanídeo-oxigênio de 2,49 Å para Nd e 2,42 para Ho. O íon lantanídeo é nonacoordenado através dos oxigênios das moléculas de água formando um prisma trigonal triencapuçado de simetria pontual cristalográfica D_{3h} . Todas as distâncias interatômicas estão dentro da faixa esperada, com exceção das distâncias C-F em ambos os casos que são um pouco curtas (1,31 Å).

A B S T R A C T

We describe here the X-ray determination of the crystal and molecular structures of three lanthanide complexes. The work is a contribution to the study of the coordination chemistry of lanthanide ions with organic ligands and in particular, it aims to compare the observed point symmetry of the ion environment with spectroscopic predictions.

The diffraction measurements were all performed on a four circle diffractometer of kappa geometry. The relevant crystal data are:

Chemical formula: $\text{EuC}_{30}\text{H}_{72}\text{N}_{12}\text{O}_6\text{As}_3\text{F}_{18}$; cubic unit cell $a=18.000(3)\text{\AA}$ and $V = 5832(3)\text{\AA}^3$; space group: F23 number 196 from International Tables for X-ray Crystallography; number of molecules per unit cell: $Z = 4$; mass absorption coefficient for molybdenum radiation: $\mu(\text{MoK}\alpha) = 27.4\text{cm}^{-1}$; calculated density: $D_c=1.60\text{ g.cm}^{-3}$.

For a crystal of approximately $0.25 \times 0.25 \times 0.30\text{mm}$ size, 2309 reflections were measured. After averaging the intensities of the Laue-equivalent reflection, 841 independent reflections were obtained, from which only 277 had intensities greater than three times the respective standard deviations estimated from counting statistics.

The structure turn out to be highly disordered and the proposed model refined to a final R-factor of 13.8%. The europium and arsenic atoms are sited on special positions of local point symmetry 23 (T). The Eu^{3+} is hexacoordinated to six TMU oxygen atoms, forming a regular crystallographic octahedron of point symmetry O_h . The europium oxigem distance is $2.28\text{\AA}$.

Chemical formula: $\text{LnC}_3\text{H}_{18}\text{O}_{18}\text{F}_9\text{S}_3$; hexagonal unit cell, $a=13.851(4)\text{\AA}$, $c=7.460(3)\text{\AA}$ and $V=1240(1)\text{\AA}^3$, for $\text{Ln}=\text{Nd}$, and $a=13.570(2)\text{\AA}$, $c=7.577(1)\text{\AA}$ and $V=1208.5(9)\text{\AA}^3$ for $\text{Ln}=\text{Ho}$; spacial group: $P6_3/m$ number 176 from International Tables for X-ray Crystallography; number of molecules per unit cell: $Z=2$; mass absorption coefficient for molybdenum radiation: $\mu(\text{MoK}\alpha)=23.2\text{ cm}^{-1}$ for $\text{Ln}=\text{Nd}$ and 34.8 cm^{-1} for $\text{Ln}=\text{Ho}$; calculated density: $D_c=2.02\text{ g.cm}^{-3}$ and 2.13 g.cm^{-3} respectively for Nd and Ho.

From a cylindrically shapped crystal of approximate diameter and height of 0.20 mm, 2098 reflections for the Nd and 2400 for the Ho complexes were measured. After averaging the intensities of the Laue-equivalent reflections we obtain for Nd 685 independent reflections of which 636 with $I>3\sigma(I)$ and agreement factor of 2.64%. For the holmium complexes the figures were 763 independent reflections, 676 with $I>3\sigma(I)$ and agreement factor equal to 2.18%. In both cases the structures were solved by the heavy-atom Patterson method. The structures turn out to be isomorphous with the only significant difference of the lanthanide-oxygen distances which was $2.49\text{\AA}$ for Nd and $2.42\text{\AA}$ for Ho. The lanthanide ion is nine-coordinated to the oxygen atom of water molecules, which form a tricapped trigonal prism of crystallographic point symmetry D_{3h} . All interatomic distances lie within the expected normal range except the C-F ones which are somewhat shorter ($1.31\text{\AA}$).

INTRODUÇÃO

As primeiras estruturas cristalinas estudadas por difração de raios-X datam dos primeiros anos do século. Eram estruturas simples, contendo apenas dois tipos de átomos, mas tiveram uma importância fundamental para o desenvolvimento da física do estado sólido, a qual teve a sua origem após a publicação de uma série de artigos contendo cálculos e previsões simples sobre suas propriedades cristalinas.

Nos últimos 30 anos a cristalografia tem se desenvolvido espetacularmente com o advento de rápidos computadores de grande capacidade de memória que tornaram possíveis as determinações de estruturas cristalinas tridimensionais de moléculas complexas de interesse biológico, como por exemplo a hemoglobina ⁽¹⁾ e a mioglobina ⁽²⁾ no fim dos anos 50, as quais são marcos na biologia molecular e foram um grande estímulo no campo da cristalografia de proteínas. A cristalografia de raios-X traz uma profunda contribuição para a compreensão das estruturas e funções das proteínas, desde que é o método mais conveniente para revelar a posição tridimensional da maioria dos átomos em uma proteína.

Outras áreas em que a cristalografia de raios-X é utilizada são: a) Em geologia, na análise de minerais, b) Metalurgia, c) Tecnologia de fibras, d) Farmacologia molecular, onde as distâncias interatômicas em medicamentos exercem um papel fundamental na ação terapêutica ⁽³⁾, e) Química de coordenação, onde as técnicas usuais de espectroscopia ótica muitas vezes apresentam fenômenos que só são analisados satisfatoriamente após o conhecimento da estrutura cristalina ^(4,5).

Existe uma linha de pesquisa, nesse laboratório, sobre

complexos de lantanídeos com ligantes orgânicos, a qual é realizada como colaboração de vários outros centros de pesquisa do país, como o Instituto de Química da USP, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná e Instituto de Química de Araraquara-UNESP, com a intenção de contribuir para o conhecimento da Química de Coordenação desses elementos fornecendo informações a respeito da preparação de novos compostos de adição e no estudo de uma série de suas propriedades.

Os lantanídeos constituem a série mais longa de elementos com propriedades químicas semelhantes, e a obtenção e o estudo de novos compostos que os contenham podem levar à percepção de propriedades discriminadoras que permitam eventualmente a criação de novas técnicas de separação, o que é de grande importância para a economia nacional, já que o Brasil possui uma das maiores reservas comerciais do mundo de minerais que contêm lantanídeos.

Atualmente, algumas aplicações comerciais dos lantanídeos são:

- a) Camisas de lâmpões a gás.
- b) Liga metálica "Mishmetal" que é utilizada na produção de pedras para isqueiros, obtenção de ferro fundido nodular, metalurgia do aço, etc ...
- c) Os óxidos de terras raras são também empregados como catalizadores no processo de "cracking" do petróleo.
- d) Como substâncias fluorescentes, como por exemplo nos televisores a cores e em revestimentos que fluorescem na luz ultravioleta.
- e) Materiais de polimento de vidro.
- f) Fabricação de filtros óticos.
- g) Fabricação de lasers.
- h) Fabricação de granadas.

i) Engenharia nuclear.

j) Recentemente hidretos mistos de metais de transição estão sendo estudados para o uso em processos de estocagem e transferência de energia.

Na época de minha inclusão no programa de mestrado, obtiveram-se amostras cristalinas de três compostos contendo lantanídeos, um proveniente da UFCE $\left[\text{Eu}(\text{TMU})_6 \right] (\text{AsF}_6)_3$, $\text{TMU} = \text{C}_5\text{N}_2\text{OH}_{12}$ e outros dois do Instituto de Química da USP $\left[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9 \right] (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, $\text{Ln} = \text{Nd ou Ho}$.

O composto com európio foi sintetizado pela aluna de pós-graduação Leonilde Maria Câmara Jatahy sob o orientação do Prof. Dr. Sérgio Maia Melo. Estudos de espectroscopia ótica indicaram a simetria pontual cristalográfica O_h como a mais provável para a coordenação do cátion Eu^{3+} . Entretanto, o espectro de fluorescência mostrou duas bandas correspondentes à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, proibida pela simetria pontual, e que foram atribuídas a efeitos de interação vibrônica ⁽⁶⁾. A determinação da estrutura cristalina do composto por difração de raios-X seria providencial para confirmar ou não essas previsões espectroscópicas.

Os complexos foram sintetizados pelo pós-graduando Luis Carlos Machado sob a orientação do Prof. Dr. Geraldo Vicentini, com o objetivo de serem utilizados na preparação de complexos com ligantes orgânicos. Surgiu então a necessidade de determinar suas estruturas cristalinas, pois esses sais foram descritos por Spedding ⁽⁷⁾ com número de coordenação 8 para o composto com Ho e 9 para o composto com Nd.

A determinação das estruturas moleculares desses compostos e o estudo das várias técnicas necessárias ao processo de reconstrução da densidade eletrônica na cela unitária a partir dos dados de difração, conformam o objetivo da presente dissertação. Em particular, temos estudado em profundidade o refinamento de parâ

metros estruturais pelo método de mínimos quadrados não-lineares com restrições, necessário à análise da estrutura desordenada do composto hexafluorarsenato de hexakis tetraetilureia európio (III).

CAPÍTULO I

INSTRUMENTAÇÃO

I.1. Aspectos Gerais

O aparelho utilizado para as medidas de intensidades de raios-X difratados por monocristais é o difratômetro automático da Enraf Nonius, o qual difere dos convencionais de 4 círculos que empregam uma geometria do tipo Euleriano. A figura I-1 mostra uma comparação entre os sistemas Euleriano e Kappa, o qual é utilizado pelo CAD4. Uma descrição detalhada da geometria do CAD4 é dada na seção I-2.

FIGURA I.1-A Figura Mostra as mesmas Posições do Cristal nos goniômetros convencional e kappa, com os ângulos correspondentes

Para se operar esse difratômetro é necessário que:

- a) O cristal esteja geometricamente centrado na intersecção dos eixos do difratômetro;
- b) O instrumento esteja bem alinhado (Ver seção I-2).

Preenchidos esses requisitos, deve-se encontrar a orientação absoluta do sistema cristalino recíproco a^* , b^* e c^* com relação a um sistema de coordenadas xyz fixo à cabeça goniométrica. Para isso, é necessário que o difratômetro tenha centrado e armazenado as posições angulares de um certo número de reflexões. Isso é conseguido através de uma varredura sistemática no espaço recíproco mediante rotações programadas dos ângulos difratométricos. Com essa informação calcula-se a cela reduzida ⁽⁸⁾. (Ver também seção I 3) e a matriz de orientação R que relaciona um vetor V , especificado no sistema de coordenadas cartesianas xyz ao mesmo vetor especificado no sistema de coordenadas cartesianas XYZ do CAD 4. A análise do tensor métrico da cela reduzida permite obter a transformação à cela de maior simetria do cristal (cela unitária) ^(8,9).

Tendo-se orientado o cristal, o posicionamento de uma reflexão consiste em efetuar as rotações necessárias para levar o vetor recíproco a bissectar no plano horizontal as direções dos feixes incidente e difratado. Os cálculos para isso, são realizados numa geometria Euleriana, na qual já foram detalhadamente desenvolvidos ⁽¹⁰⁾ e a seguir faz-se a transformação para o sistema Kappa através do conjunto de relações:

$$\sin \frac{\chi}{2} = \sin \frac{\pi}{3,6} \sin \frac{\kappa}{2} \quad (\text{I-1.a})$$

$$\omega_k = \omega_e - \delta \quad (\text{I-1.b})$$

$$\operatorname{tg} \delta = \cos \frac{\pi}{3,6} \operatorname{tg} \frac{\kappa}{2} \quad (\text{I-1.c.})$$

onde χ e ω_e são ângulos Eulerianos.

Será visto a seguir a geometria do goniômetro CAD4 e a determinação da matriz orientação.

I.2. Geometria de CAD4

Esse difratômetro consta de um goniômetro que faz uso de um sistema de ângulos denominado "Kappa" (goniômetro Kappa) e consiste de três peças compreendendo três eixos de rotação independentes que se interceptam no centro do difratômetro que é onde se encontra o cristal, mais um quarto grau de liberdade para o detector.

A descrição do goniômetro pode ser acompanhada em detalhes na figura I-2.

A cabeça goniométrica é montada sobre o eixo-PHI (ϕ) o qual se apoia sobre o bloco "Kappa" (κ). O bloco κ pode girar em torno do eixo "Kappa" (κ) e se apoia no bloco "omega" (ω), o qual, por sua vez, pode girar em torno do eixo- ω e se apoia na base do difratômetro. O detector é girado em torno do eixo- 2θ , o qual é paralelo ao eixo- ω . O ângulo α entre os eixos κ e ω é de -50° ; o mesmo é válido para o ângulo entre κ e ϕ .

O plano perpendicular ao eixo- ω e que passa pelo centro do difratômetro é o "plano horizontal". Nesse plano é que são medidas as intensidades e as direções dos raios difratados. Também o feixe primário se encontra nesse plano, apontado para o centro do goniômetro.

O sistema cartesiano XYZ tem sua origem no centro do goniômetro. O eixo-X se caracteriza por um versor, no plano horizontal, dirigido do centro do goniômetro para a fonte de raios-X. O eixo-Z tem a mesma direção do eixo- ω e aponta para cima do plano

Figura I-2 - Goniômetro CAD4

horizontal. O eixo-Y é perpendicular aos outros dois formando um sistema ortogonal direito.

As posições zero dos ângulos Kappa, ômega e 2θ são defi

nidas em termos da geometria do instrumento. O ângulo κ , para o qual os eixos ω e ϕ coincidem, é definido como sendo $\kappa=0$ (zero). A posição na rotação do eixo- ω para o qual o eixo- κ fica no plano XZ e o bloco Kappa é oposto à direção +X é definido como sendo $\omega = 0$ (zero). A posição $2\theta = 0$ (zero) é definida como a rotação θ na qual o detector coincide com a direção -X. E $\phi = 0$ (zero) é arbitrariamente definido como o ponto na rotação ϕ em que a trava da cabeça goniométrica é paralela ao eixo +Y, quando κ e ω são simultaneamente zero. Quando isso acontece, diz-se que o difratômetro está alinhado.

I.3. Determinação da matriz orientação e indexação das reflexões.

O sistema de coordenadas xyz fixo à cabeça goniométrica coincide com o sistema XYZ fixo ao CAD4 (ver figura I-2) quando todos os ângulos difratométricos são nulos.

Após se obter as coordenadas de um certo número $n (< 25)$ de reflexões, calculam-se os seus respectivos vetores recíprocos (R_j) em coordenadas xyz do sistema fixo à cabeça goniométrica e determina-se a cela reduzida que define a rede do cristal. Essa cela é definida como sendo a que possui as três menores translações não coplanares da rede, cujos ângulos interaxiais são todos agudos ou todos obtusos. Para cada um dos 14 tipos da rede de Bravais, existem um ou mais tipos específicos de celas reduzidas correspondentes, e inversamente, encontrando-se que um cristal tem um tipo específico de cela reduzida, o tipo de rede de Bravais e o retículo cristalino são imediatamente identificados (8,9).

O processo para se obter a cela reduzida é constituído das seguintes etapas (11):

i) Forma-se um conjunto (V) contendo os vetores recíprocos R_j , e

as somas e diferenças, R_{i+j} , de cada combinação de dois vetores recíprocos. Uma primeira matriz orientação, $R(3,3)$, é encontrada constituindo-se das coordenadas x , y e z dos três menores vetores espalhamento não coplanares e "mais ortogonais" possíveis, $\underline{C}(1)$, $\underline{C}(2)$ e $\underline{C}(3)$, os quais caracterizam a cela reduzida. O critério de "mais ortogonal" é dada pela relação

$$\underline{C}(1) \cdot \underline{C}(2) \times \underline{C}(3) \geq \frac{|\underline{C}(1)| \cdot |\underline{C}(2)| \cdot |\underline{C}(3)|}{25} \quad (\text{I-2})$$

25

ii) A cela reduzida direta é calculada e normalizada de modo que $A \leq B \leq C$, o volume seja positivo e os três ângulos sejam todos $\geq 90^\circ$ ou $\leq 90^\circ$.

iii) Os índices preliminares são calculados por

$$R(3,3)^{-1} \cdot \begin{bmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} h_i \\ k_i \\ l_i \end{bmatrix} \quad (\text{I-3})$$

Geralmente essa matriz é só aproximada e os índices são fracionários; um fator comum de multiplicação é calculado, e todos os índices são multiplicados por ele para se tomarem o mais próximo possível de números inteiros

iv) Após os índices serem calculados é realizado um refinamento por mínimos-quadrados para a matriz orientação com base nas reflexões encontradas.

v) Os índices são recalculados a partir da nova matriz orientação, e os ângulos que dão os desvios entre os vetores recíprocos ob

servados e calculados são fornecidos como uma indicação da qua
 lidade dos dados.

A análise do tensor métrico permite obter a matriz transfor
 mação T para a cela unitária convencional ⁽⁹⁾. As operações para
 a transformação são dadas a seguir:

Define-se

$$A' = \begin{bmatrix} \underline{A} \\ \underline{B} \\ \underline{C} \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{vetores base da cela reduzida no espaço dire} \\ \text{to} \end{array}$$

$$B' = \begin{bmatrix} \underline{A}^* \\ \underline{B}^* \\ \underline{C}^* \end{bmatrix} \quad \begin{array}{l} \text{vetores base da cela reduzida no espaço reci} \\ \text{proco} \end{array}$$

$$V' = \text{Volume da cela reduzida direta}$$

$$\underline{H}' = \begin{bmatrix} h' \\ k' \\ \ell' \end{bmatrix} \quad \text{índices de miller para a cela reduzida}$$

$$D' = A'^2 = A' \cdot A'^t \quad \text{tensor métrico da cela reduzida}$$

A, B, V, H, D são os correspondentes para a cela transfor
 formada

$$\text{Então: } A = T A' \quad (I-4.a)$$

$$B = (T^t)^{-1} B' \quad (I-4.b)$$

$$V = |T| V' \quad (I-4.c)$$

$$\tilde{H} = T \tilde{H}' \quad (I-4.d)$$

$$D = T D' T^t \quad (I-4.e)$$

Encontrada a cela unitária, procede-se a medida das intensidades das reflexões, como será visto a seguir.

I.4. Coleta e redução de dados

De posse da matriz orientação, é possível proceder-se a coleta de dados automaticamente através de uma rotina que possui características que capacitam a configuração do sistema a cada problema específico.

Os índices das reflexões a serem medidas podem ser derivadas de três modos:

- a) Por uma rotina "ZIG-ZAG" que minimiza o movimento do goniômetro;
- b) De uma lista previamente preparada;
- c) Individualmente, especificado pelo operador. Os pares de Prídel podem ser medidos com um mínimo de movimento do goniômetro. Extinções sistemáticas podem ser especificadas a partir de uma extensa lista de condições pré-estabelecidas.

A coleta de dados se dá numa faixa angular θ designada pelo operador.

Um sofisticado controle de orientação e intensidade, usando para isso uma lista de reflexões, inclui a habilidade de recalcular a matriz orientação ou parar a coleta se o cristal não puder ser recentrado apropriadamente e/ou as intensidades das reflexões de controle caírem abaixo de uma fração específica de seu valor original.

As medidas das intensidades integradas devem ser otimizadas com a definição de diversos parâmetros físicos que afetam o arranjo experimental. Esses parâmetros devem ser escolhidos tendo em vista duas condições antagônicas: a maximização da relação sinal - ruído e a minimização do tempo de medida.

As varreduras angulares (ω - 2θ ou qualquer outra conveniente) devem ser criticamente estabelecidas para se ter certeza de que:

- a) A reflexão foi completamente varrida.
- b) A radiação de fundo é corretamente estimada.
- c) A radiação de fundo não é afetada pela presença das reflexões vizinhas.

O ângulo de varredura (AV) é determinado por

$$AV = AVA + AVB \operatorname{tg} \theta \quad (\text{I-5})$$

onde AVA depende da mosaicidade do cristal espalhador e da divergência do feixe incidente e AVB é a parte constante da função usada para calcular o alargamento da reflexão devido ao fracionamento em θ , dada a presença de mais de um comprimento de onda ($\kappa\alpha_1$, $\kappa\alpha_2$) e

$$AVB = \frac{\lambda\kappa\alpha_2 + \lambda\kappa\alpha_1}{\lambda\kappa\alpha_2} \cdot \frac{360}{2\pi} \quad (\text{I-6})$$

A varredura é estendida em 25% para cada lado para a medida da radiação de fundo. A posição da reflexão é calculada usando o valor médio dos comprimentos de onda ($\lambda\kappa$)

$$\lambda\kappa = \frac{\lambda\kappa_1 + \lambda\kappa_2}{2} \quad (\text{I-7})$$

A abertura do detector é definida pelas dimensões da fenda, cuja altura está fixada manualmente em 4 mm. A abertura horizontal (AH) varia durante a coleta conforme a relação

$$AH = AHA + AHB \operatorname{tg} \theta \quad (\text{I-8})$$

onde AHA e AHB são constantes.

Ao varrer uma reflexão, faz-se:

1. Uma rápida pré-varredura, para otimizar o tempo, com velocidade (PV) dada por

$$PV = \frac{20}{NPV} \text{ graus.min}^{-1} \quad (\text{I-9})$$

onde NPV é constante.

2. Compara-se a intensidade integrada (I_0) com o seu desvio padrão, ou seja,

$$\alpha = \frac{\sigma(I_0)}{I_0} \quad (\text{I-10})$$

onde

$$I_0 = I_m - 2(Bk1 + Bk2) \quad (\text{I-11})$$

$$\sigma(I_0) = (I_m + 4(Bk2 + Bk1))^{1/2} \quad (\text{I-12})$$

Bk1 e Bk2 : intensidade da radiação de fundo à esquerda e à direita do pico respectivamente.

I_m : Intensidade medida ⁽¹²⁾.

A importância na obtenção de $\sigma(I_0)$ está no fato de que $\alpha(|F_0|)$ deriva do dele é utilizado no refinamento da estrutura quando é aplicado

o sistema de pesos, e no cálculo dos desvios padrão dos parâmetros atômicos (Ver cap. III).

3. Se a relação está acima do limite estabelecido (α_1 e α_2 , $\alpha_1 > \alpha_2$), ou seja, $\alpha > \alpha_1$, a reflexão é considerada não observada.
4. Se a relação está abaixo do limite ($\alpha < \alpha_2$), a intensidade obtida é considerada satisfatória.
5. Se $\alpha_1 > \alpha > \alpha_2$, será realizada uma nova varredura a fim de se obter uma medida final mais precisa, a qual é feita cuidadosamente, e para cada reflexão é calculada a velocidade adequada da seguinte maneira:
 - a) Estabelece-se um tempo máximo limite ($T_{\max}$).
 - b) Calcula-se o parâmetro para o valor máximo de varredura permitido ($NT_{\max}$)

$$NT_{\max} = \frac{T_{\max}}{3AV} \quad (\text{I-13})$$

- c) Calcula-se o parâmetro para a velocidade final, N_f , baseado na pré-varredura e no α_2 estabelecido

$$N_f = NPV \left[\frac{\alpha}{\alpha_2} \right]^2 \quad (\text{I-14})$$

- d) Compara-se N_f e $NT_{\max}$ e utiliza-se o menor valor para a varredura final.

Redução de dados

Baseado na teoria cinemática da difração de raios-X, pode-se demonstrar a seguinte relação⁽¹³⁾

$$I \propto |F_0 h|^2 \quad (I-16)$$

onde I não é a intensidade medida. A relação entre a intensidade observada (integrada) I_0 e I é a seguinte:

$$I = \frac{I_0}{L_p} \quad (I-17)$$

sendo L_p o fator de "lorentz-polarização". Essa mesma relação (I-17) é válida para o desvio padrão da intensidade.

Fator de Lorentz

O fator de Lorentz (L) corrige a diferença introduzida pelo fato dos pontos do retículo recíproco atravessarem com velocidades diferentes a esfera de Ewald. No caso de ser usado um difratômetro de 4 círculos a expressão para L é (14)

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (I-18)$$

mas ela varia dependendo do arranjo experimental utilizado na coleta de dados (uma tabela completa de expressões foi fornecida por Bueger⁽¹⁵⁾).

Fator de polarização

O raio-X espalhado por um cristal torna-se elipticamente polarizado. No arranjo experimental utilizado ele é espalhado duas vezes, primeiro pelo cristal monocromador e em seguida pelo cristal estudado. Isto produz uma redução na intensidade do feixe de raios-X por um fator "p", conhecido como fator de polarização.

Dois casos limites podem apresentar-se dependendo da qualidade do cristal monocromador⁽¹⁴⁾.

a) O cristal monocromador é perfeito, então a expressão para o fator de polarização é

$$p_1 = [|\cos 2\theta_m| + \cos^2 2\theta] / [|\cos 2\theta_m| + 1] \quad (\text{I-19})$$

b) O cristal monocromador é do tipo mosaico

$$p_2 = [\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta] / [\cos^2 2\theta_m + 1] \quad (\text{I-20})$$

onde θ_m é o ângulo de Bragg para o cristal monocromador ($=12,2^\circ$ para a radiação de Mo e cristal de grafite), e θ é o ângulo de Bragg para a reflexão h . Para $\theta \neq 0$, $p_1 \neq p_2$, e maior será a diferença à medida que 2θ se aproxima de 90° .

O fator de polarização é calculado por

$$p = cp_2 + (1-c)p_1 \quad (\text{I-21})$$

onde "c" é um coeficiente que depende da mosaicidade do cristal monocromador e é zero para um cristal imperfeito e 1 para um cristal perfeito. Para efeito de cálculo, é atribuído a ele o valor 0,5 por ser muito difícil de ser avaliado experimentalmente.

Finalmente, as correções para os fatores de Lorentz e de polarização são geralmente feitos simultaneamente usando uma combinação das equações (I-18) e (I-21):

$$L_p = \left[c p_2 + (1-c) p_1 \right] \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (\text{I-22})$$

O desvio padrão de $|F_o h|$ é derivado usando a seguinte lógica

$$|F_o h|^2 = k I \quad (\text{I-23})$$

$$\partial |F_o h|^2 = \partial (k I)$$

$$2 |F_o h| \partial |F_o h| = k \partial I \quad (\text{I-24})$$

dividindo (I-23) por (I-24) fica

$$\frac{k I}{k \partial I} = \frac{|F_o h|^2}{2 |F_o h| \partial |F_o h|}$$

$$\frac{I}{\sigma(I)} = \frac{|F_o h|}{2 \sigma |F_o h|} \Rightarrow \sigma |F_o h| = \frac{|F_o h| \sigma(I)}{2 I} \quad (\text{I-25})$$

CAPÍTULO II

SÍNTESES DE FOURIER

Foi visto no capítulo I a teoria do procedimento experimental, em uso neste laboratório, para obtenção dos dados que são utilizados nos cálculos de determinação de estruturas cristalinas por difração de raios-X. Resta agora saber como utilizar esses dados.

Algumas das ferramentas teóricas mais importantes nesses problemas são: transformadas de Fourier e métodos de mínimos-quadrados.

Nesse capítulo serão vistas brevemente algumas aplicações específicas de transformadas de Fourier na cristalografia de raios X, a saber: síntese de Fourier, síntese de Patterson e síntese de Fourier-diferença (ou síntese diferença). Quanto ao método de mínimos-quadrados, será visto em detalhes no capítulo III.

II.1. Síntese de Fourier e o problema das fases

A síntese de Fourier consiste no cálculo da densidade eletrônica de um cristal, $\rho(\underline{r})$, através da transformada de Fourier da amplitude da onda de raio-X espalhada, $F(\underline{S})$, por todo o volume do espaço recíproco (V^*), onde nos pontos da rede recíproca $F(\underline{S}) = F_{hkl}/V$, e fora deles $F(\underline{S}) = 0$, ou seja

$$\rho(\underline{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl} \exp(-2\pi i \underline{S} \cdot \underline{r}) \quad (\text{II-1})$$

onde

F_{hkl} : fator de estrutura

$\rho(\underline{r})$: densidade eletrônica expressa em elétrons por unidade de volume

$\underline{S}$: $h\underline{a}^* + k\underline{b}^* + l\underline{c}^*$ (vetor recíproco)

$\underline{r}$: $x\underline{a} + y\underline{b} + z\underline{c}$

x, y, z : coordenadas fracionárias de um ponto da cela unitária

O problema na determinação de estruturas cristalinas consiste essencialmente em calcular a densidade eletrônica, e obter da análise de seus máximos, as posições atômicas na cela unitária.

O fator da estrutura é dado por

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (\text{II-2})$$

onde "N" é o número de átomos por cela unitária e " f_j " é o fator de espalhamento para o j° átomo dado por

$$f_j = f_{j0} \exp[-8\pi^2 U(\sin^2 \theta) / \lambda^2] \quad (\text{II-3})$$

sendo que a exponencial é conhecida como fator de temperatura e "U" é a amplitude média quadrada de vibração, o f_{j0} é o fator de forma para o j° átomo em repouso e varia com $(\sin \theta) / \lambda$, se aproximando do número atômico à medida que " θ " se aproxima de zero.

Em cristalografia se faz comumente as seguintes suposi

ções: a) O comprimento de onda da radiação é muito menor que a aresta de absorção do átomo; b) A distribuição eletrônica em um átomo é esfericamente simétrica. Se a primeira condição não é satisfeita, é necessário a correção para dispersão, ficando o fator de forma para o j^o átomo.

$$f'_{j0} = f_{j0} + \Delta f' + i\Delta f'' \quad (\text{II-4})$$

onde $\Delta f'$ e $\Delta f''$ (partes real e imaginária da correção para dispersão) dependem apenas do comprimento de onda da radiação usada.

Existe um ângulo de fase, ϕ_{hkl} , associado a cada fator de estrutura, tal que

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \exp(i\phi_{hkl}) \quad (\text{II-5})$$

a densidade eletrônica (eq. II-1) fica

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}| \exp(i\phi_{hkl}) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (\text{II-6})$$

Para o cálculo dessa equação, é necessário conhecer os módulos dos fatores de estrutura e seus respectivos ângulos de fase, mas somente os $|F_{hkl}|$ podem ser obtidos experimentalmente através das intensidades dos feixes difratados. Esse fato é conhecido como "problema das fases" em determinação de estruturas cristalinas.

A seguir será mostrado como esse problema pode ser solucionado, em casos favoráveis, através da função de Patterson e do método do átomo pesado.

II.2. Síntese de Patterson e método do átomo pesado

A função de Patterson, $P(u,v,w)$, é a auto-correlação da função densidade eletrônica $\rho(\underline{r})$, ou seja

$$P(\underline{u}) = \rho(\underline{r}) * \rho(\underline{r}) = \int \rho(\underline{r}) \rho(\underline{r} + \underline{u}) dV = \frac{1}{V} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 \cos[2\pi(hu + kv + lw)] \quad (\text{II-7})$$

Vê-se da equação (II-7) que a função de Patterson é centrossimétrica. Comparando-a com a função densidade eletrônica (II-6), tem-se que, enquanto (II-6) mostra a distribuição dos átomos na cela, ou seja, tem picos nas posições atômicas, a síntese (II-7) tem picos correspondendo a vetores interatômicos. Isso significa que um pico no ponto (u,v,w) em um mapa de Patterson, calculado de (II-7) indica que existem átomos no cristal nas posições (x_1, y_1, z_1) e (x_2, y_2, z_2) tal que:

$$u = x_1 - x_2 \quad (\text{II-8a})$$

$$v = y_1 - y_2 \quad (\text{II-8b})$$

$$w = z_1 - z_2 \quad (\text{II-8c})$$

Para uma molécula contendo "N" átomos por cela unitária, um mapa de Patterson irá mostrar $N^2 - N$ picos distribuídos pela cela e mais N, correspondente aos vetores nulos, que estarão superpostos na origem.

A cela na síntese de Patterson tem as mesmas dimensões que a cela do cristal, portanto, a densidade de picos é bem maior que na síntese de densidade eletrônica, e existe uma grande quantidade de superposição, a qual é acentuada pela maior largura intrín

seca dos picos de Patterson quando comparadas com os picos de densidade eletrônica.

Por essas razões, um mapa de Patterson, de uma molécula com um número moderado de átomos, provavelmente apresentará picos muito difusos produzidos por uma considerável superposição. Entretanto, é possível modificar o mapa para aproximá-lo do ideal através de um processo conhecido como "sharpening" (16) no qual se reduz grandemente essa superposição.

"Sharpening"

Se todos os átomos fossem de volume suficientemente pequeno como para serem considerados essencialmente pontuais o alargamento não ocorreria e o mapa de Patterson consistiria teoricamente de picos correspondendo a vetores interatômicos. Uma das características de um "átomo puntual" é que o fator de espalhamento é independente de $\sin\theta/\lambda$ e igual ao seu número atômico Z .

Um "sharpening" exato não é possível de se obter, mas uma aproximação comum que satisfaz para a maioria dos casos é substituir o $|F_o|^2$ em $P(u,v,w)$ por $|F_{pt}|^2$ dado por

$$|F_{pt}| = \frac{\sum_{j=1}^N Z_j}{\exp[-B(\sin^2\theta)/\lambda^2] \sum_{j=1}^N f_{oj}} |F_o| \quad (\text{II-9})$$

O peso de um pico de Patterson é proporcional ao produto dos números atômicos dos átomos correspondentes ao pico. A constante de proporcionalidade (k) necessária para relacionar um pico ao correspondente produto dos números atômicos é obtido do pico da origem, cuja altura é

$$P(0,0,0) = k \sum_{j=1}^N z_j^2 \quad (\text{II-10})$$

A maior importância dessa relação pico-altura para os propósitos em consideração é que os picos correspondentes a vetores entre átomos pesados aparecem com seus pesos proporcionais ao quadrado de seus números atômicos, sendo facilmente identificados entre os picos correspondentes aos átomos pesado-leve e leve-leve, ficando fácil a sua localização.

Método do átomo pesado

Supõe-se um cristal com um número pequeno de átomos de grande número atômico (NP) e um grande número de átomos de pequeno número atômico (NL).

Caso centro-simétrico

O fator de estrutura pode ser escrito como

$$F = F_P + F_L \quad (\text{II-11})$$

onde os subscritos P e L se referem aos átomos pesados e leves respectivamente.

Para uma boa aplicação do método, é necessário que se satisfaça a condição de que F e F_P tenham o mesmo sinal para um grande número de reflexões. O número real de fatores de estrutura, F, tendo o mesmo sinal de F_P , pode ser calculado em função do número e tipos de átomos na cela unitária. Um parâmetro adequado em função do qual os resultados podem ser expressos é definido por (17)

$$r_1 = (\sum f_P^2) / (\sum f_L)^2 \quad (\text{II-12})$$

A maneira na qual a fração (N) de fatores de estrutura com sinal determinado pela contribuição do átomo pesado varia com r_1 é dado na figura II-1.

FIGURA II.1 — FRAÇÃO DE FATORES DE ESTRUTURA COM SINAL DETERMINADO POR UM ÁTOMO PESADO NA MOLÉCULA.

Caso não centrossimétrico

Se o ângulo de fase real de um fator de estrutura é ϕ e a fase calculada na base do átomo pesado é ϕ_p , então o erro é $\phi - \phi_p$ e varia entre $\pm 180^\circ$. A maneira na qual a fração $N(\xi)$ de fatores de estrutura com erros nos ângulos de fase entre $\pm \xi$ varia com r_1 está

ilustrado na figura II-2 para $\xi=20^\circ$, 60° , 100° . Pode-se ver, por exemplo, que quando $r_1 = 1$; 38% dos erros estão na faixa de $\pm 20^\circ$ enquanto que para $r_1 = 2$ a proporção confinada nesta faixa aumenta para 67%.

FIGURA II.2 - $N(\xi)$. EM FUNÇÃO DE r_1 .

Tem-se, nos dois casos, que o ângulo da fase calculado com base no átomo pesado é mais próximo do real à medida que r_1 aumenta, e ϕ_p pode ser aplicada em uma síntese de Fourier para se localizar os átomos leves, onde esta fase é dada por

$$\phi_{ph} = \text{tg}^{-1} [B_{ph}/A_{ph}] \quad (\text{II-13})$$

onde A_{ph} e B_{ph} são as componentes real e imaginária, respectivamente, do fator de estrutura calculado apenas com o átomo pesado.

Esse método é mais eficiente quando o fator- r

$$r = \frac{\sum_{p=1}^{NP} Z_p^2}{\sum_{L=1}^{NL} Z_L^2} \quad (\text{II-14})$$

for próximo da unidade⁽¹⁸⁾, onde Z_i é o número atômico do átomo i .

Se " r " é grande, a contribuição do átomo pesado tende a encobrir a contribuição dos átomos leves, os quais podem não ser facilmente localizados nos mapas de densidade eletrônica. Por outro lado, se " r " é pequeno, a fase calculada pode ficar longe do valor desejado e o mapa de densidade eletrônica será muito difícil de ser interpretado.

II.3. Síntese de Fourier-diferença

Uma outra ferramenta utilizada na determinação de estruturas cristalinas, e mais poderosa que a síntese de Fourier, é a síntese de Fourier-diferença. Alguns erros presentes no modelo estrutural não são revelados pela síntese de Fourier, tais como:

i) Átomos em posições completamente erradas tenderão a reaparecer na síntese de Fourier com as mesmas coordenadas fracionárias, mas às vezes com uma densidade eletrônica comparativamente baixa.

ii) Átomos corretamente posicionados podem ser estimados ou com número atômico errado (C por N por exemplo) ou com fator de temperatura errado.

Nessas circunstâncias, uma síntese de Fourier-diferença (ou mapa diferença) é valiosa. Simbolizando uma série de Fourier

com coeficientes $|F_{hkl}|$ observado ($=|F_o(h)|$) por $\rho_o(\underline{r})$ e com $|F_{hkl}|$ ($=|F_c(h)|$) calculado $\rho_c(\underline{r})$, a síntese de Fourier-diferença, $\Delta\rho(\underline{r})$, é dada por

$$\Delta\rho(x,y,z) = \frac{1}{V_{hkl}} \sum \sum \sum (|F_o(h)| - |F_c(h)|) \exp(i\phi_h) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (\text{II-15})$$

onde a fase ϕ_h é calculada com o modelo estrutural que eventualmente pode constar apenas do átomo pesado.

O mapa diferença possui algumas propriedades úteis, tais como:

a) Átomos incorretamente posicionados correspondem a regiões de alta densidade eletrônica em " ρ_c " e baixa densidade em " ρ_o ", portanto $\Delta\rho$ é negativa nessas regiões.

b) Um átomo corretamente posicionado com número atômico pequeno ou com fator de temperatura alto aparece como um pequeno pico positivo em $\Delta\rho$. A situação inversa produz picos negativos em $\Delta\rho$.

c) Um átomo que requer uma pequena correção na posição, tende a se situar em uma área de pico negativo ao lado de um pequeno pico positivo. A correção é feita movendo o átomo em direção à área positiva.

d) Átomos muito leves, como o hidrogênio, podem ser revelados por uma síntese $\Delta\rho$ quando as fases estão muito próximas dos valores corretos, normalmente após os refinamentos mínimos-quadrados terem sido realizados. Pode ser vantajoso usar reflexões para as quais $(\sin \theta)/\lambda$ é menor que 0,35, devido a que o espalhamento pelos hidrogênios é desprezível acima desse valor.

CAPÍTULO III

REFINAMENTOS MÍNIMOS QUADRADOS

III.1. O método

Na maioria das situações experimentais defronta-se com sistemas de equações onde o número (m) de equações que representam as observações (b_m), é diferente do número (n) de parâmetros (P_n).

Seja o sistema

$$\begin{cases} a_{11} P_1 + \dots + a_{1n} P_n = b_1 \\ a_{m1} P_1 + \dots + a_{mn} P_n = b_m \end{cases} \quad (\text{III-1})$$

onde a_{ij} e b_i são fornecidos. Se $m < n$, não existe solução única para o sistema. Se $m = n$ o sistema será resolvido exatamente, mas a solução não dá qualquer evidência da precisão, nem de b_j e nem de P_j derivada delas. Se $m > n$ a situação é sobredeterminada e não se pode, geralmente, satisfazer a todas as equações exatamente. Nesse caso, devemos definir a solução que melhor satisfaz o sistema em questão.

Um dos métodos utilizados para isso é o "Método dos mínimos quadrados" (19) que define a melhor solução como aquela que minimiza a função M dada pela soma do quadrado da diferença (d_j) entre o valor observado e o calculado para a função, ou seja

$$d_j = a_{j1} P_1 + \dots + a_{jn} P_n - b_j \quad (\text{III-2})$$

e

$$M = \sum_{j=1}^m d_j^2 \quad (\text{III-3})$$

quando todas as equações III-2 são lineares, independentes e de igual credibilidade. Pode ser, entretanto, que uma dessas equações tenham um desvio (d_j) duas vezes maior, por exemplo, que o de outra (d_i); o correspondente valor de d_j^2 será 4 vezes maior que d_i^2 e é preciso dividir esse valor d_j^2 por 4, antes de adicioná-lo em M , para se obter uma função mais apropriada. A função minimização (M) deve ser

$$M = \sum_{j=1}^m w_j d_j^2 \quad (\text{III-4})$$

onde o peso w_j é proporcional ao recíproco do quadrado do erro encontrado (em termos estatísticos, o recíproco da variância) na j^{a} equação. A função M está em um mínimo com relação a P_i quando

$$\frac{\partial M}{\partial P_i} = 0 \quad (\text{III-5})$$

o que fornece a equação normal com relação a P_i

$$\sum_{j=1}^m w_j a_{j1} a_{ji} P_1 + \dots + \sum_{j=1}^m w_j a_{jn} a_{ji} P_n = \sum_{j=1}^m w_j a_{ji} b_j \quad (\text{III-6})$$

Existe uma equação desse tipo para cada um dos n parâmetros, formando assim um sistema de n equações e n incógnitas, que pode ser resolvido exatamente para os P_j que minimizam M .

III.2. Refinamento dos parâmetros atômicos

III.2.1. A álgebra

Foi visto no capítulo II, como localizar os átomos dentro da cela unitária, ou seja, partindo das intensidades das reflexões, que são os únicos dados medidos, encontra-se os fatores de estruturas observados ($|F_o h|$) e através do método do átomo pesado ou "métodos diretos" de determinação de fases, calcula-se o mapa de densidade eletrônica que fornece um modelo de estrutura.

Com esse modelo calcula-se o fator de estrutura (equação II-2). Compara-se o valor observado com esse valor calculado $|F_c h|$ o qual varia de maneira altamente não linear com relação aos parâmetros.

Sendo "n" o número de parâmetros e "m" o número de fatores de estrutura observados.

O fator de estrutura deve ser "linearizado" desenvolvendo-o em série de Taylor em torno de valores iniciais aproximados para os parâmetros atômicos P (dados pelo modelo estrutural) e desprezando os termos de ordem superior à primeira. Cada átomo possui 10 parâmetros atômicos (3 posicionais, 6 de vibração e o fator de ocupação).

Ao desenvolver em série de Taylor, tem-se que $(|F_c h|)$ calculado com esses valores é $|F_c h|_0$, logo:

$$|F_c h| = |F_c h|_0 + \sum_{j=1}^n (P_j - P_{j0}) \left(\frac{\partial |F_c h|}{\partial P_j} \right)_0 + \sum_{K=2}^{\infty} \sum_{J=1}^n (P_j - P_{j0})^K \left(\frac{\partial^K |F_c h|}{\partial P_j^K} \right)_0 \quad (\text{III-7})$$

Pode-se desprezar os termos da somatória dupla na equação acima desde que $(P_j - P_{j0})$ é pequeno e as derivadas mais altas de $|Fch|$ não são suficientemente altas. Os parâmetros P_j precisam reduzir a zero as discrepâncias entre $|Fo|$ e $|Fc|$, então tem-se $|Fch| = |Foh|$. Com isso, fica-se com:

$$|Foh| - |Fch|_o = \sum_{j=1}^n (P_j - P_{j0}) \left(\frac{\partial |Fch|}{\partial P_j} \right)_o = \sum_{j=1}^n \epsilon_j \left(\frac{\partial |Fch|}{\partial P_j} \right)_o \quad (\text{III-8})$$

onde $\epsilon_j = (P_j - P_{j0})$ é o desvio do j^o parâmetro, e j varia de 1 a n .

As equações III-8 são chamadas de "equações observacionais do fator de estrutura" (EOFE).

A equação minimização será

$$M = \sum_h w_h (|Foh| - |Fch|)^2 = \sum_h w_h \Delta_h^2 \quad (\text{III-9})$$

$$\text{onde } \Delta_h = |Foh| - |Fch|_o \quad (\text{III-10})$$

Substituindo III-8 em III-9, derivando com relação a cada parâmetro e fazendo igual a zero, ou seja

$$\frac{\partial M}{\partial P_i} = 0, \quad i = 1, \dots, n \quad (\text{III-11})$$

tem-se para pequenos desvios ϵ_j , as equações normais dadas por

$$\sum_{j=1}^n c_{ij} \epsilon_j = d_i, \quad i = 1, \dots, n \quad (\text{III-12.a})$$

ou na forma matricial

$$C \underline{\epsilon} = \underline{d} \quad (\text{III-12.b})$$

onde

$$c_{ij} = \sum_h w_h \left(\frac{\partial |Fch|}{\partial p_i} \right)_o \left(\frac{\partial |Fch|}{\partial p_j} \right)_o \quad (\text{III-13})$$

$$d_i = \sum_h w_h \Delta_h \left(\frac{\partial |Fch|}{\partial p_i} \right)_o \quad (\text{III-14})$$

$$w \propto \frac{1}{\sigma^2(|F_o|)} \quad (\text{III-15})$$

e C é a matriz quadrada de ordem n (matriz normal) formada pelos c_{ij} , $\underline{\epsilon}$ é a matriz coluna formada pelos ϵ_j e $\underline{d}$ é a matriz coluna formada pelos d_j .

São essas equações que devem ser resolvidas para calcular as correções dos parâmetros do modelo. Por terem sido ignorados os termos onde $n \geq 2$ em III-7, a solução não é exata e pode até acontecer de ter como resultado um conjunto de parâmetros piores que os iniciais. Felizmente, a linearidade de $|Fc|$ com os parâmetros é boa em uma pequena faixa de desvios de posições, e ambos os métodos de Patterson e "diretos" de determinação de fases normalmente fornecem posições que são suficientemente precisas para prevenir divergências nos refinamentos mínimos-quadrados. Como o método converge, mas não dá ajustes exatos, é necessário repetir os cálculos até ficar claro que mais um ciclo de refinamento irá dar desvios insignificantes, ou seja, que a convergência máxima está garantida.

Verifica-se a convergência para cada parâmetro através da razão.

$$Q = \frac{\epsilon_j}{\sigma(P_j)} \quad (\text{III-16})$$

O refinamento normalmente é considerado completo quando esse valor é da ordem de 0,02.

III.2.2 Os valores de $\partial|F_c|/\partial P_j$

O fator de estrutura pode ser escrito como

$$F_h = A_h + iB_h = |F_h| \exp [i\alpha(h)] \quad (\text{III-17})$$

ou

$$|F_h| = A \cos \alpha + B \sin \alpha \quad (\text{III-18})$$

onde

$$A = \sum_r \sum_s A_{rs} = \sum_r A_r \quad (\text{III-19})$$

$$B = \sum_r \sum_s B_{rs} = \sum_s B_r \quad (\text{III-20})$$

onde A_{rs} é a contribuição para A de um átomo "s" relacionado com um átomo "r" por simetria, e A_r é a contribuição para A do átomo "r" e seus equivalente por simetria. B_{rs} e B_r são definidos similarmente. Se P_i é um parâmetro do átomo "r", tem-se que:

$$\frac{\partial |F_c|}{\partial P_i} = \frac{\partial A_r}{\partial P_i} \cos \alpha + \frac{\partial B_r}{\partial P_i} \sin \alpha \quad (\text{III-21})$$

Para vibrações anisotrópicas, tem-se

$$A_{rs} = G n_r f_r \exp \left[-2\pi^2 (U_{11rs} h^2 a^{*2} + U_{22rs} k^2 b^{*2} + U_{33rs} \ell^2 c^{*2} + \right. \\ \left. 2U_{23rs} k \ell b^* c^* + 2U_{31rs} \ell h c^* a^* + 2U_{12rs} h k a^* b^* \right] \times \\ \cos \left[2\pi (h x_{rs} + k y_{rs} + \ell z_{rs}) \right] \tag{III-22}$$

onde

- G : fator de escala geral para todo conjunto Fc
- n_r : fator de ocupação do átomo r
- f_r : fator de espalhamento para o átomo em repouso

e

U_{ijrs} e x_{rs} : denotam parâmetros dos átomos relacionados por simetria com r

B_{rs} é definido similarmente, ou seja

$$B_{rs} = G n_r f_r \exp \left[\dots \right] \text{sen} \left[\dots \right] \tag{III-23}$$

Para vibrações isotrópicas a exponencial fica

$$\exp \left[-2 \pi^2 U_r (2\text{sen}\theta/\lambda)^2 \right] \tag{III-24}$$

III.2.3. Influência da simetria

Qualquer operação de simetria é uma combinação de uma matriz rotação R(3x3) e um vetor translação t.

Então as coordenadas de "s" são

$$\underline{x}_{rs} = R \underline{x}_r + \underline{t} \tag{III-25}$$

Como consequência, o argumento do "cos" em " A_{rs} ", deixando de lado o fator 2π , pode ser escrito:

$$\underline{h} \cdot \underline{x}_{rs} = \underline{h} \cdot (R\underline{x}_r + \underline{t}) = \underline{h}_s \cdot \underline{x}_r + t_s \quad (\text{III-26})$$

onde $\underline{h}_R = (h_s, k_s, l_s)$ é um conjunto de "índices equivalentes" e $t_s = \underline{h} \cdot \underline{t}$ é uma quantidade escalar, independente do átomo particular "r" da unidade assimétrica.

Os índices equivalentes podem ser usado exatamente da mesma maneira no argumento da exponencial anisotrópica. Então

$$A_{rs} = G n_r f_r \exp[-2\pi^2 (U_{11rs} h_s^2 a^{*2} + \dots)] \cos[2\pi(\underline{h}_s \cdot \underline{x}_r + t_s)] \quad (\text{III-27})$$

e

$$B_{rs} = G n_r f_r \exp[\dots] \sin[\dots] \quad (\text{III-28})$$

Alguns valores particulares de $\partial A_r / \partial P_j$ e $\partial B_r / \partial P_j$.

a

a) Fator de ocupação

$$\frac{\partial A_r}{\partial n_r} = \sum_s G f_r \exp[\dots] \cos[\dots] = \frac{\sum_s A_{rs}}{n_r} = \frac{A_r}{n_r} \quad (\text{III-29})$$

$$\frac{\partial B_r}{\partial n_r} = \frac{\sum_s B_{rs}}{n_r} = \frac{B_r}{n_r} \quad (\text{III-30})$$

b) Vibração isotrópica geral (U é igual para todos os átomos)

$$\frac{\partial |F_c|}{\partial U} = -2\pi^2 (2 \sin\theta/\lambda)^2 |F_c| \quad (\text{III-31})$$

c) Fator de escala geral

$$\frac{\partial |Fc|}{\partial G} = \frac{|Fc|}{G} \quad (\text{III-32})$$

d) Coordenadas atômicas

$$\frac{\partial A_r}{\partial x_r} = \sum_s -2\pi h_s B_{rs} \quad (\text{III-33})$$

$$\frac{\partial B_r}{\partial x_r} = \sum_s -2\pi h_s A_{rs} \quad (\text{III-34})$$

e) Vibração atômica isotrópica

$$\frac{\partial A_r}{\partial U_r} = \sum_s -2\pi^2 \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right)^2 A_{rs} \quad (\text{III-35})$$

$$\frac{\partial B_r}{\partial U_r} = \sum_s -2\pi^2 \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} \right)^2 B_{rs} \quad (\text{III-36})$$

f) Vibração atômica anisotrópica

$$\frac{\partial A_r}{\partial U_{llrs}} = \sum_s -2\pi^2 h_s^2 a^{*2} A_{rs} \quad (\text{III-37})$$

$$\frac{\partial B_r}{\partial U_{llrs}} = \sum_s -2\pi^2 h_s^2 a^{*2} B_{rs} \quad (\text{III-38})$$

etc...

onde as somatórias são sobre o conjunto de operações de simetria incluindo a operação identidade. Portanto, as derivadas de A_r e B_r envolvem somatórias de múltiplos de A_{rs} e B_{rs} , o que irá facilitar bastante os seus cálculos.

Este tratamento é adequado para posições equivalentes geradas por rotações, reflexões, eixos helicoidais e planos de deslizamento. Mas para translações puras em celas não primitivas ou com centro de simetria na origem, é conveniente introduzir uma multiplicidade apropriada M ($= 1$ para celas P , $= 2$ para A , B , C ou I , $= 4$ para F , $= 3$ para R) de modo que A_{rs} é redefinido como:

$$A_{rs} = MG n_r f_r \exp [\dots] \cos [\dots] \quad (\text{III-39})$$

$$B_{rs} = MG n_r f_r \exp [\dots] \sin [\dots] \quad (\text{III-40})$$

III.3. Método dos mínimos quadrados com restrições

Algumas vezes, a velocidade e o raio de convergência aumentam nos estágios iniciais de uma análise, ao fixar um grupo de átomos em posições que representam uma molécula de geometria conhecida ou específica, e refinar a posição desse grupo na cela. Caso os dados disponíveis não são de boa qualidade ou são poucos em relação ao número de átomos, é recomendável reter essas restrições nos estágios finais.

Um método bastante satisfatório foi desenvolvido por Waser (20) no qual a função minimização é:

$$M = \sum_h w_h (|F_{oh}| - |E_{ch}|)^2 + \sum_{k=1}^l w_k [f_k(p_1 \dots p_n) - g_k]^2 \quad (\text{III-41})$$

onde f_k e g_k são respectivamente a função calculada com os parâmetros e o valor desejado para essa função.

Por esse método é possível aumentar ou diminuir as restrições a qualquer grau desejado variando os pesos para as equações observacionais condicionais (EOC), as quais, obtidas de maneira similar às EOFÉ, são:

$$\sqrt{w_k} [g_k - f_k(P_{10} \dots P_{n0})] = \sqrt{w_k} \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f_k}{\partial P_i} \right) (P_i - P_{i0}) \quad (\text{III-42})$$

~

Assim, obtém-se " ℓ " equações para cada restrição imposta.

Substituindo-se (III-42) em (III-41) e fazendo $\partial M / \partial P_j = 0$, $j=1, \dots, m$ obtém-se as equações normais.

$$\sum_{i=1}^n (c_{ij} + a_{ij}) \varepsilon_i = d_j + \ell_j, \quad j = 1, \dots, n \quad (\text{III-43})$$

onde c_{ij} e d_j é dado por (III-13) e (III-14) respectivamente, e

$$a_{ij} = \sum_{k=1}^{\ell} w_k \left(\frac{\partial f_k}{\partial P_i} \right) \left(\frac{\partial f_k}{\partial P_j} \right) \quad (\text{III-44})$$

$$\ell_j = \sum_k w_k \left(\frac{\partial f_k}{\partial P_j} \right) (g_k - f_k) \quad (\text{III-45})$$

que devem ser resolvidos para os desvios $\varepsilon_j = P_j - P_{j0}$.

Os pesos para as EOC são dadas por

$$w_k = N / \sigma^2(g_k) \quad (\text{III-46})$$

onde $\sigma(g_k)$ é o desvio padrão estimado para a função desejada g_k , e

$$N = \left[\sum_{\underline{h}} w_{\underline{h}} (|F_{0\underline{h}}| - |F_{c\underline{h}}|)^2 \right] / (m-n) \quad (\text{III-47})$$

O sistema de equações (III-43), escrita na forma matricial é:

$$C\underline{\varepsilon} = \underline{b} \quad (\text{III-48})$$

onde C, matriz simétrica chamada "matriz normal", é formada pelos elementos $c_{ij} + a_{ij}$; $\underline{\varepsilon}$ é a matriz coluna formada pelos ε_i e $\underline{b}$ é a matriz coluna com $b_j = d_j + l_j$. Se não estão sendo aplicadas restrições, então, a_{ij} e $l_j = 0$ para qualquer i e j, e III-48 fica igual a III-12.b.

III.4. Átomos em posições especiais

Frequentemente é necessário restringir componentes dos fatores de temperatura anisotrópicos ou parâmetros posicionais para átomos em posições especiais, como por exemplo uma posição (X, 2X, z) em um grupo hexagonal. A variável independente X é uma função das coordenadas 'x' e 'y', de modo que nos cálculos de mínimos quadrados tem-se que

$$\frac{\partial |Fc|}{\partial X} = \frac{\partial |Fc|}{\partial x} + 2 \frac{\partial |Fc|}{\partial y} \quad (\text{III-49})$$

Problemas semelhantes ocorrem com os parâmetros de vibração U_{ij} e as restrições impostas sobre elas pela simetria local foram descritas, para todos os sitios em cada grupo espacial, por Peterse e Palm⁽²¹⁾.

Suponha que um átomo sobre uma simetria local $\bar{6}$, por exemplo $(1/3, 2/3, 1/4)$ e $(2/3, 1/3, 3/4)$ no grupo espacial $P6_3/m$, número 176 da International Tables for X-Ray Crystallography⁽²²⁾.

Tem-se que $U_{11} = U_{22} = 2U_{12}$, e $2U_{23} = 2U_{13} = 0$. Introduzindo uma variável livre $V_{11} = U_{11}$, a derivada com relação a elas será:

$$\frac{\partial |Fc|}{\partial V_{11}} = \frac{\partial |Fc|}{\partial U_{11}} + \frac{\partial |Fc|}{\partial U_{22}} + \frac{\partial |Fc|}{\partial (2U_{12})} \quad (\text{III-50})$$

III.5. Espalhamento Anômalo

Desprezando-se a componente imaginária $\Delta f''$ do espalhamento anômalo em grupos espaciais polares, pode-se originar erros bastante sérios nas coordenadas atômicas⁽²³⁾. Para esses mesmos grupos espaciais, se o erro máximo aceitável é $0.005 \text{ \AA}$, pode-se desprezar $\Delta f''$ somente se a estrutura não contém elementos mais pesados do que o oxigênio quando se utiliza radiação de cobre, ou do que enxofre com a radiação de molibdênio⁽²⁴⁾. Nestas condições, é conveniente a inclusão de $\Delta f''$ para esses átomos nos refinamentos mínimos-quadrados.

Para grupos espaciais não centrossimétricos com espalhamento anômalo têm-se que $|F_{\underline{h}}| \neq |F_{\bar{\underline{h}}}|$. É conveniente tratar $\underline{h}$ e $-\underline{h}$ como um par nos refinamentos mínimos-quadrados, sempre que se der a observação de ambas as reflexões. E para centrossimétricos $|F_{\underline{h}}| = |F_{\bar{\underline{h}}}|$ mas a fase $\alpha(\underline{h}) = \alpha(-\underline{h})$ não está restrita a zero ou π .

Para átomos com espalhamento anômalo, a correção para dispersão real, $\Delta f'$, está incluída no f ordinário. Para a componen

te imaginária, $i\Delta f''$, define-se a contribuição para o fator de estrutura como sendo:

$$C_{rs} = M G n_r \Delta f_r'' \exp [\dots] \cos [\dots] \quad (\text{III-51})$$

$$D_{rs} = M G n_r \Delta f_r'' \exp [\dots] \sin [\dots] \quad (\text{III-52})$$

que é análogo à equação (III-22). Então obtém-se:

$$\begin{aligned} F_{\tilde{h}} &= \sum_{rs} [(A_{rs} - D_{rs}) + i(B_{rs} + C_{rs})] = \\ &= (A - D) + i(B + C) \end{aligned} \quad (\text{III-53})$$

onde a somatória para C_{rs} e D_{rs} se estenderá somente sobre os átomos anômalos. Em termos de $A_{rs} = A_{rs}(\tilde{h})$, $A = A(\tilde{h})$, etc, a expressão para $F_{\tilde{h}}$ é

$$\begin{aligned} F_{\tilde{h}} &= \sum_{rs} [(A_{rs} + D_{rs}) - i(B_{rs} - C_{rs})] = \\ &= (A + D) - i(B - C) \end{aligned} \quad (\text{III-54})$$

o ângulo de fase é dado por

$$\tan \alpha(\tilde{h}) = \frac{B + C}{A - D} \quad (\text{III-55})$$

$$\tan \alpha(\tilde{h}) = \frac{-(B - C)}{A + D} \quad (\text{III-56})$$

e para uma estrutura centrosimétrica.

$$\operatorname{tg} \alpha(\underline{h}) = \operatorname{tg} \alpha(-\underline{h}) = \frac{C}{A} \quad (\text{III-57})$$

Os cálculos mínimos-quadrados são governados pelas seguintes análises

$$|F| = (A - D) \cos \alpha + (B + C) \operatorname{sen} \alpha \quad (\text{III-58})$$

Então a derivada com relação a qualquer parâmetro "P" é

$$\frac{\partial F}{\partial P} = \left(\frac{\partial A}{\partial P} - \frac{\partial D}{\partial P} \right) \cos \alpha + \left(\frac{\partial B}{\partial P} + \frac{\partial C}{\partial P} \right) \operatorname{sen} \alpha \quad (\text{III-59})$$

já que os termos originados da diferenciação de $\cos \alpha$ e $\operatorname{sen} \alpha$ são nulos.

Se x_r é um parâmetro atômico e h_s é o índice equivalente para a posição de simetria "s", têm-se que:

$$\partial A_{rs} / \partial x_r = -2\pi h_s B_{rs} \quad (\text{III-60})$$

$$\partial B_{rs} / \partial x_r = 2\pi h_s A_{rs} \quad (\text{III-61})$$

$$\partial C_{rs} / \partial x_r = -2\pi h_s D_{rs} \quad (\text{III-62})$$

$$\partial D_{rs} / \partial x_r = 2\pi h_s C_{rs} \quad (\text{III-63})$$

Definindo

$$G_{rs} = (A_{rs} - D_{rs}) \cos \alpha + (B_{rs} + C_{rs}) \operatorname{sen} \alpha \quad (\text{III-64})$$

$$J_{rs} = (B_{rs} + C_{rs}) \cos \alpha - (A_{rs} - D_{rs}) \operatorname{sen} \alpha \quad (\text{III-65})$$

tem-se

$$\partial |Fc| / \partial x_r = \sum_s -2\pi^2 h_s^2 J_{rs} \quad (\text{III-66})$$

$$\partial |Fc| / \partial U_{llr} = \sum_s -2\pi^2 h_s^2 a^{*2} G_{rs} \quad (\text{III-67})$$

$$\partial |Fc| / \partial n_r = \sum_s G_{rs} / n_r \quad (\text{III-68})$$

No caso anômalo, as contribuições nos refinamentos por mínimos-quadrados de um único plano $\underline{h}$ são similares ao caso não anômalo para todos os estágios subsequentes aos cálculos de G_{rs} e J_{rs} .

Para o plano $-\underline{h}$, é calculado um novo conjunto de G_{rs} e J_{rs} .

$$G_{rs} = (A_{rs} + D_{rs}) \cos \alpha(-\underline{h}) - (B_{rs} - C_{rs}) \sin \alpha(-\underline{h}) \quad (\text{III-69})$$

$$J_{rs} = (B_{rs} - C_{rs}) \cos \alpha(-\underline{h}) + (A_{rs} + D_{rs}) \sin \alpha(-\underline{h}) \quad (\text{III-70})$$

Os cálculos subsequentes (eq. III-66 a III-68) são exatamente como para o plano $\underline{h}$, até mesmo é usado os índices $\underline{h}$, e não $-\underline{h}$.

III.6. Soluções das equações normais

A solução das equações normais envolve um número bastante elevado de cálculos, o que torna-se praticamente impossível de ser realizado sem a utilização de um computador, e das rotinas de programas que fazem parte da biblioteca do computador. Mesmo as

sim, a solução não é trivial, pois surge a necessidade de se otimizar essas rotinas às necessidades cristalográficas a fim de economizar tempo de cálculos e memória do computador. Uma consideração vital para isso é que a matriz normal é simétrica e que somente $(1/2)n(n+1)$ elementos acima da diagonal, inclusive, devem ser gravadas na memória do computador.

Algumas dificuldades, relacionadas abaixo, podem levar as equações a se tornarem numericamente singular, de modo que os mecanismos que relacionam os parâmetros atômicos aos parâmetros mínimos quadrados devem ser bem designados.

As causas mais comuns de singularidade são:

- 1 - Refinar parâmetros fixos por simetria.
- 2 - Refinar como parâmetros independentes aqueles que são iguais por simetria.
- 3 - Refinar coordenadas de posição de todos os átomos da estrutura na direção de um eixo polar.
- 4 - Refinar a posição de um sítio cujo fator de ocupação foi a zero.

Se o parâmetro em consideração não é determinado pelos dados, uma linha e uma coluna da matriz normal só não será zero por causa dos erros de arredondamento nos cálculos computacionais.

Se dois parâmetros devem ser iguais, as correspondentes linhas e colunas serão idênticas. Essas dificuldades podem ser contornadas por meio das rotinas de Gauss (condensação pivotal) e de Cholesky (decomposição de matriz). Para isso, deve-se ter uma

matriz normal definida positiva, ou seja, existe uma matriz L tal que $C = LL^t$.

No processo de Cholesky a matriz L é triangular inferior, de modo que a equação (III-48) fica:

$$C\underline{\varepsilon} = LL^t\underline{\varepsilon} = L\underline{y} = \underline{b} \quad (\text{III-71})$$

onde

$$L^t_{\sim} \underline{\varepsilon} = \underline{y} \quad (\text{III-72})$$

O sistema III-71 é resolvido pela condensação pivotal, onde os parâmetros $(y_n, y_{n-1}, \dots, y_1)$ vão sendo encontrados diretamente através de substituições regressivas, e de III-72 encontra-se $(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_{n-1}, \varepsilon_n)$. O método utilizado para isso é o da eliminação de Gauss, cujo algoritmo se encontra no apêndice III, assim como o algoritmo do processo de Cholesky de decomposição de matriz.

Durante os passos da decomposição da matriz no processo de Cholesky, uma singularidade poderá aparecer como um elemento da diagonal da matriz reduzida, a qual está abaixo de um certo valor absoluto ou caiu a um valor muito abaixo do seu valor na matriz original. Neste caso, coloca-se o recíproco desse elemento diagonal na matriz L igual a zero no lugar do grande valor que ele iria certamente atingir. Isso assegura que o desvio ε_j e o desvio padrão permanecerão em zero, o que é apropriado se o parâmetro deve ser mantido fixo.

Em grupo espaciais polares a posição da origem em uma ou mais direções não é fixada com relação aos elementos de simetria. Nestes casos, deve-se fixar a origem fixando a posição de um átomo dentro da cela.

III.7. Cálculo do desvio padrão

A derivação das expressões normalmente usadas para o cálculo dos desvios padrão dos parâmetros P_j dependem das seguintes suposições:

a) - A convergência foi obtida, de modo que todos os desvios ϵ_j de P_j são pequenos comparados com seus desvios padrão.

b) - Os pesos foram corretamente escolhidos a serem proporcionais aos recíprocos das varianças $|F_{oh}|$, ou seja, supondo que não existam erros sistemáticos

$$w_h = N / [\sigma^2 (|F_{oh}|) + a |F_{oh}|^2] \quad (\text{III-73})$$

onde, N é dado por III-47 e " a " é uma constante.

c) - Os erros de Δ_h não são correlacionados.

Em mínimos quadrados, a variança de P_j é (25)

$$\sigma^2(P_j) = \frac{c_{jj}^{-1}}{m-n} \sum_h w_h \Delta_h^2 \quad (\text{III-74})$$

onde c_{jj}^{-1} é o j º termo da diagonal da matriz normal inversa, " m " é o número de observações e " n " é o número de parâmetros; e

$$\text{cov}(P_i, P_j) = (c_{ij}^{-1}) \left[\sum_h w_h \Delta_h^2 \right] / (m-n) \quad (\text{III-75})$$

A derivação da equação que dá o desvio padrão para uma função t dos parâmetros P_i será:

$$t = t(P_1, \dots, P_n) \quad (\text{III-76})$$

Diferenciando t , tem-se pela regra da cadeia

$$dt = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial t}{\partial P_i} \right) dP_i \quad (\text{III-77})$$

elevando ao quadrado

$$dt^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial t}{\partial P_i} \right)^2 (dP_i)^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n \left(\frac{\partial t}{\partial P_i} \right) \left(\frac{\partial t}{\partial P_j} \right) dP_i dP_j \quad (\text{III-78})$$

$$\sigma^2(t) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial t}{\partial P_i} \right)_0^2 \sigma^2(P_i) + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1, j \neq i}^n \left(\frac{\partial t}{\partial P_i} \right)_0 \left(\frac{\partial t}{\partial P_j} \right)_0 \cos(P_i, P_j) \quad (\text{III-79})$$

Existem duas sérias dúvidas afetando a credibilidade dos erros calculados pela matriz normal mínimos-quadrados ⁽²⁶⁾. A primeira é se os desvios de $(|F_o| - |F_c|)$ são realmente independentes. Se não, então o tipo apresentado de sistemas de pesos, certamente não será apropriado e os erros calculados não serão verdadeiros. A segunda dificuldade é que se o desvio padrão do parâmetro posicional é maior do que $0,03 \text{ Å}$ é bem possível que para um erro real ser tão grande é porque o comportamento de $|F_c|$ não é efetivamente linear. Neste caso, a distribuição normal não dá uma estimativa verdadeira das probabilidades de erros de grande tamanho.

É melhor, então, testar o modelo da estrutura através dos fatores - R, definidos na próxima seção, ao invés de comparar os

desvios do modelo com o desvio padrão.

III.8. Índices de discrepância

No refinamento de estruturas cristalinas é assumido um modelo com parâmetros variáveis, cujos valores são calculados de modo a fornecer a melhor concordância entre as amplitudes dos fatores de estrutura observados e calculados.

Um método conveniente que permite ao cristalógrafo observar se a análise da estrutura está sendo desenvolvida satisfatoriamente e qual a solução mais adequada, é através dos fatores-R (índice de discrepância) e R_w (índice de discrepância ponderado), que consistem no cálculo do resíduo entre os $|F_{oh}|$ e $|F_{ch}|$ após cada ciclo de refinamento. Tem-se que:

$$R = \frac{\sum_h (|F_{oh}| - |F_{ch}|)}{\sum_h (|F_{oh}|)} \quad (\text{III-80})$$

$$R_w = \frac{\sum_h \sqrt{w_h} (|F_{oh}| - |F_{ch}|)}{\sum_h \sqrt{w_h} (|F_{oh}|)} \quad (\text{III-81})$$

Valores mais baixos de R e R_w correspondem a valores de $|F_{ch}|$ mais próximos de $|F_{oh}|$, o que implica em valores de parâmetros calculados mais próximos dos valores reais. Como antes, w_h é o peso de cada fator de estrutura e se o peso for unitário ($w_h = 1$), tem-se $R_w = R$.

CAPÍTULO IV

DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DO $\left[\text{Eu}(\text{TMU})_6 \right] (\text{AsF}_6)_3$ IV.1. Introdução

Nos capítulos anteriores foi vista a teoria utilizada em determinação de estruturas cristalinas por difração de raios-X, sendo que foi dada maior ênfase nos procedimentos de mínimos-quadrados por terem surgidas muitas dificuldades, nesse aspecto, no refinamento da estrutura do composto $\left[\text{Eu}(\text{TMU})_6 \right] (\text{AsF}_6)_3$ descrito nesse capítulo.

A síntese e caracterização dessa substância faz parte de um amplo estudo de complexos de terras-raras desenvolvidos em vários centros de pesquisa do país em colaboração com esse laboratório. O complexo foi sintetizado por L.M.C. Jatahy e S.M. Melo da UFCE objetivando um estudo das propriedades espectroscópicas e conformacionais em função de diferentes amidas.

Os estudos espectroscópicos de infravermelho e de fluorescência realizados por Jatahy⁽⁶⁾ indicaram que o cátion Eu^{3+} é hexacoordenado a um grupo tetrametiluréia (TMU), através do oxigênio de carbonila, em configuração octaédrica de simetria cristalográfica O_h .

Todavia, estudos prévios realizados nesse laboratório mostraram que as previsões de simetria por técnicas de fluorescência são muitas vezes ambíguas, não só com os números de coordenação 8 e 9^(4,5), mas também com o número de coordenação 6 em que efeitos de interação vibrônica produzem a presença de bandas intensas

correspondentes às transições "proibidas" pela simetria puntual⁽²⁷⁾.

Os espectro de fluorescência do $\text{Eu}(\text{TMU})_6(\text{AsF}_6)_3$ à temperatura ambiente mostrou duas bandas correspondentes à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, proibida pela simetria O_h do Eu^{3+} , que foram consideradas devidas às interações vibracionais, e por essa razão, para confirmar ou não a validade das previsões espectroscópicas, decidiu-se realizar a resolução da estrutura tridimensional do composto por difração de raios-X.

IV.2. Obtenção da cela unitária e matriz orientação

Os cristais fornecidos por Jatahy apresentavam uma cor ligeiramente amarelada, a forma octaédrica e dimensões extremamente grandes para o estudo por difração de raios-X pelo método de monocristais. Foi necessário clivá-lo até se obter um monocristal de tamanho adequado, que infelizmente era de forma ligeiramente irregular, com dimensões lineares variando entre o valor mínimo de 0,25 mm e máximo de 0,30 mm.

O cristal foi colocado em um haste de vidro, de diâmetro aproximado de 0,15 mm e fixada à cabeça goniométrica do difratômetro CAD4, de modo a centrar o cristal na intersecção dos eixos- ϕ , κ e ω (ver seção I-2 sobre a geometria do CAD4).

A fonte de R-X com tubo de ânodo de molibdênio foi alimentada com tensão e corrente de 40 KV e 30 mA. A radiação foi monocromatizada com cristal de grafite. Vinte e cinco reflexões foram centradas automaticamente e forneceram a cela reduzida (ver seção I-3) com parâmetros $a=b=c=12,723(3) \text{ \AA}$ e $\alpha=\beta=\gamma=60,0(1)^\circ$ corresponde a uma matriz de Niggli da forma

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{11} & s_{11} \\ \frac{s_{11}}{2} & \frac{s_{11}}{2} & \frac{s_{11}}{2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \underline{a.a} & \underline{b.b} & \underline{c.c} \\ \underline{c.b} & \underline{c.a} & \underline{b.a} \end{bmatrix}$$

a qual implica em uma cela unitária cúbica de face centrada⁽⁹⁾(cfc).

A figura IV-1 mostra a cela reduzida (em tracejado) e a cela unitária (linhas cheias).

FIGURA IV-1 - Cela reduzida e cela unitária para o composto $[\text{Eu}(\text{TMU})_6](\text{AsF}_6)_3$. —: cela unitária, ----: cela reduzida

Pela figura acima observa-se que a matriz transformação da cela reduzida para a cela unitária é

$$T = \begin{bmatrix} 1 & \bar{1} & 1 \\ 1 & 1 & \bar{1} \\ \bar{1} & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

e com auxílio das equações I-4 encontrou-se a cela cúbica de face

centrada de parâmetros $a=b=c=18,000(3) \text{ \AA}$, e a matriz orientação (ver seção I-2) utilizada na coleta de dados.

IV.3. Coleta de dados

Em grupos espaciais cúbicos, as reflexões únicas são medidas em apenas $1/24$ do espaço recíproco⁽²²⁾, mas, nesse trabalho, devido à forma irregular do cristal e à presença de átomos anômalos, optou-se por medir $1/8$ do espaço recíproco e calcular o valor médio das intensidades das reflexões equivalentes observadas e um índice de consistência interna, R_{in} , definido adiante⁽²⁸⁾, para se ter uma estimativa da qualidade dos dados observados.

Para a região do espaço recíproco escolhido, os índices de Miller variaram para h , k e l entre 0 e 23 e o ângulo de Bragg entre 0° e 27° . Três reflexões, $(2\ 8\ 2)$, $(-2\ -2\ 8)$ e $(-10\ 0\ 2)$, foram medidas a cada 3600 segundos para verificar a estabilidade de difração do cristal.

A varredura das reflexões foi do tipo ω - 2θ (a quantidade de rotação do eixo- ω corresponde a duas vezes essa quantidade na rotação do eixo- θ) com um limite de tempo de 30 segundos para cada intensidade, e velocidade de varredura variando entre 5°min^{-1} a 20°min^{-1} . O ângulo de varredura variou de acordo com a equação $0,85^\circ + 0,35^\circ \text{tg}\theta$. Os limites da relação sinal-ruído foram $\alpha_1 = 0,3$ e $\alpha_2 = 0,1$, ou seja, as reflexões com $\sigma(I)/I \geq 0,3$ foram consideradas não observadas, e aquelas com $\sigma(I)/I \leq 0,1$ foram medidas apenas uma vez com velocidade de 20°min^{-1} (ver seção I-4).

IV.4. Determinação do grupo espacial

Foram medidas 2309 intensidades e verificou-se a ocorrência de extinções sistemáticas, com algumas exceções, para

$$hkl: h+k, k+l, l+h \neq 2n+1$$

$$hoo: h=2n+1$$

$$hko: h+k=2n+1$$

$$n=1,2,\dots$$

Dois grupos espaciais, F23 e Fm3, satisfazem essas condições (22), sendo o F23 um subgrupo do Fm3. Decidiu-se determinar a estrutura no grupo espacial de menor simetria, e uma análise posterior ao refinamento indicaria qual deles corresponderia ao grupo espacial real do $\text{Eu(TMU)}_6(\text{AsF}_6)_3$.

IV.5. Os fatores d estrutura utilizados na determinação da estrutura

IV.5.1. Redução de dados

Durante a redução de dados foi feita a correção para os efeitos de Lorentz e polarização (ver seção I-4). Não foi correção para absorção por ser pequeno coeficiente de absorção do complexo para a radiação usada ($\mu=27,4 \text{ cm}^{-1}$) e as dimensões do cristal serem pequenas.

IV.5.2. Cálculo do valor médio para as reflexões equivalentes

Os fatores de estrutura para as reflexões equivalentes de Laue devem ter todas o mesmo módulo, mas devido a erros experimentais se tomou a média (F_m) como um valor mais conveniente, sendo

$$F_m(\underline{h}) = \left[\sum_{j=1}^N F_j \right] / N \quad (\text{IV-1})$$

onde N é o número de reflexões F_j para cada reflexão independente $\underline{h}$.

IV.5.3. O índice de consistência interna

É calculado também um índice de consistência interna, R_{in} , baseado na diferença entre cada reflexão e seu correspondente valor médio equivalente, que serve como uma indicação da qualidade dos dados e deve ser da ordem de grandeza do fator- R final⁽²⁸⁾. Esse índice é dado por:

$$R_{in} = \frac{\sum_i N \left[\sum_{j=1}^N w_j (F_{m,i} - F_j)^2 \right]}{\sum_i (N-1) \left(\sum_{j=1}^N w_j F_j^2 \right)} \quad (\text{IV-2})$$

Das 2309 reflexões medidas, apenas 751 são independentes, e o índice de consistência interna obtido foi 4%, indicando que os dados são de boa qualidade.

IV.6. Cálculo do número de moléculas por cela unitária e da densidade do cristal

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

$$Z = \text{int} [(Da \ N \ V)/Pm]$$

onde int: inteiro par

Da : Densidade aproximada

V : Volume da cela unitária

Pm : Peso molecular

N : Número de avogadro

e a densidade foi calculada por

$$Dc = \frac{Z \ Pm}{N \ V}$$

Os valores de Z e Dc, juntamente com os outras dados cristalin_{os} relevantes são:

Cubico, F23

a = 18,000(3) Å

V = 5832 (3) Å³

F(000) = 2820

Pm = 1415,7 gr.mol⁻¹

Z = 4

Dc = 1,603 gr.cm⁻³

$$\mu(\text{Mok}_\alpha) = 27,4 \text{ cm}^{-1}$$

Nº de átomos por cela

Eu = 4 O = 24 N = 48 H = 288

As = 12 C = 120 F = 72

IV.7. Solução e refinamento da estrutura

Apenas 277 reflexões com $I > 3\sigma(I)$ foram utilizadas na de terminação da estrutura.

IV.7.1. Localização dos átomos pesados

Os átomos pesados, que constituem 23% da densidade eletrônica total, devem ocupar posições especiais de acordo com o número de cada tipo de átomo por cela unitária.

Para o átomo espacial F23 essas posições são 4(a), 4(b), 4(c), 4(d) do International Table⁽²¹⁾, todas de simetria pontual 23, ou seja

$$\left. \begin{array}{l} 4(a) \quad (0, 0, 0) \\ 4(b) \quad (1/2, 1/2, 1/2) \\ 4(c) \quad (1/4, 1/4, 1/4) \\ 4(d) \quad (3/4, 3/4, 3/4) \end{array} \right\} \begin{array}{l} + \text{ translações} \\ \text{para cela F} \end{array}$$

O európio pode ocupar qualquer uma dessas posições e os arsênios as outras três já que o empacotamento molecular continuará o mesmo, correspondendo apenas a uma mudança de origem. Assim,

o átomo de Eu foi fixado na posição 4(a) e os átomos de arsênio nas posições 4(b), 4(c), 4(d).

IV.7.2. Refinamento e localização dos átomos leves

Aos átomos pesados foi atribuído como valor inicial do parâmetro de vibração térmico o valor do fator de temperatura isotrópico médio calculado pelo método de Wilson (ver apêndice-I).

A tabela IV-1 mostra os valores de $\langle |F_{rel}|^2 \rangle$, e o número de reflexões por intervalo de $\sin\theta/\lambda$. Os valores do fator de escala (G) e do parâmetro de vibração isotrópico médio (U_m) são 2,45 e 0,046 Å² respectivamente.

Os átomos de Eu e As produzem espalhamento anômalo⁽²⁴⁾, sendo, por isso, necessário incluir os componentes real $\Delta f'$ e imaginário $\Delta f''$ nos cálculos dos fatores de forma (ver seção III-5).

O fator de forma, f_r , para um átomo do tipo "r" é dado por uma parte real e por uma parte imaginária, ou seja, $f_r = \text{Re}(f_r) + i \text{Im}(f_r)$, onde

$$\text{Re}(f_r) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp [b_i s^2] + c + \Delta f'$$

$$s = \sin\theta/\lambda$$

$$\text{Im}(f_r) = \Delta f''$$

para esses átomos, os valores de a_i , b_i , c , Δf , $\Delta f''$ são

tipo de átomo	a_1 a_4	b_1 b_4	a_2 c	b_2 $\Delta f'$	a_3 $\Delta f''$	b_3
Eu	23,7497	2,22258	20,3745	0,16394	11,8509	11,3110
	3,26503	22,9966	0,759344	-0,542	3,669	
As	16,6723	2,6345	6,0701	0,2647	3,4313	12,9478
	4,2779	47,7992	2,531	-0,03	2,007	

Os parâmetros de vibração térmica e o fator de escala foram refinados pelo método de mínimos-quadrados com matriz completa, até atingir um índice de discordância de 16,1%. Esse valor para o fator-R, obtido com apenas 23% da densidade eletrônica esperada na cela, indica o correto posicionamento dos átomos.

Estando esses átomos bem posicionados, deve-se agora localizar os átomos restantes da estrutura.

Para se ter uma idéia se um mapa de Fourier-diferença seria bem sucedido, foi calculada a razão-r (eq. II-25) tendo no denominador a soma dos números atômicos de todos os átomos não localizados e no numerador a soma dos números atômicos de todos os átomos localizados (4 Eu e 12 As).

Obteve-se $r=0,30$, o que indica que um mapa de Fourier-diferença deverá ser de difícil interpretação (ver seção II-3). De fato foi o que aconteceu, sendo que esse mapa indicou apenas 5 picos com algum sentido químico, a saber, um pico a 2,28 Å do Eu correspondendo a único oxigênio cristalograficamente independente em uma posição de simetria puntual 2, e 4 picos em posições gerais, com distâncias aos átomos de As variando de 1,48 Å a 1,77 Å que foram interpretados como átomos de fluor desordenados e ligados aos átomos de arsênio.

Esses átomos foram incluídos no modelo nas posições em

contradas no mapa, e seus parâmetros posicionais foram refinados juntamente com os seus parâmetros de vibração isotrópicos e os dos átomos pesados, mas não se obteve convergência sendo que os parâmetros de vibração atingiram valores positivos elevados sem qualquer sentido físico, que foram atribuídos à desordem dos átomos, a mesma que produz violações das extinções sistemáticas, e que impede a obtenção de um modelo atômico simples.

Por essa razão, decidiu-se refinar os fatores de ocupação dos átomos de fluor, pois nas posições em que estão (posições gerais) correspondem a $4 \times 48 = 192$ átomos, sendo que na estrutura existem apenas 72; esse fato é mais uma indicação da desordem do fluor na estrutura. Para esse refinamento, suas posições foram fixadas nos valores tirados do mapa de Fourier-diferença, e seus parâmetros de vibração isotrópicos foram fixados em $0,09 \text{ \AA}^2$. Quanto aos outros átomos (Eu, As, O) tiveram apenas seus parâmetros isotrópicos refinados. Após a convergência, foram liberados os parâmetros posicionais e fixados os fatores de ocupação nos valores atingidos no último ciclo, enquanto os outros átomos continuaram com os mesmos parâmetros liberados, sendo que o oxigênio também teve seu parâmetro posicional (x/a) liberado.

Alterando refinamentos desses tipos até que a convergência fosse obtida, verificou-se, através dos fatores de ocupação dos átomos de fluor, que eles correspondem a 55% da densidade eletrônica devida a esses átomos por cela (12,6% da densidade eletrônica total por cela), ou seja, a soma dos fatores de ocupação dos átomos de fluor localizados foi de 0,825 sendo que para toda a estrutura deverá ser 1,5.

O fator-R calculado aqui foi 13,6%, o qual é ligeiramente abaixo ao atingido com o modelo constituído apenas por átomos pesados. Essa pequena diferença era de se esperar já que apenas mais

19,4% da densidade eletrônica total foi incluída no modelo.

A razão-r calculada aqui foi 0,89. Embora esse valor , próximo de 1, indicasse que um mapa de Fourier-diferença com esse modelo estrutural seria de fácil interpretação (ver seção II-3) nenhum pico que pudesse ser interpretado com sentido químico apareceu.

Para completar o modelo, ainda existia a alternativa de introduzir artificialmente nos refinamentos os átomos restantes (exceto hidrogênios), restringindo as distâncias interatômicas (ver seção III-3) nos valores encontrados na International Tables ⁽²⁸⁾, e os ângulos interatômicos de acordo com a geometria das ligações, como na figura abaixo (fig. IV-2).

FIGURA IV. 2 – DISTÂNCIA E ÂNGULOS INTERATÔMICOS DA MOLÉCULA DE TMU VALÔRES EXTRAIDOS DA BIBLIOGRAFIA (29).

Esse refinamento foi realizado com um desvio padrão estimado para as distâncias interatômicas igual a 0,05 Å, mas infelizmente os parâmetros divergiram frustrando mais essa tentativa de completar o modelo estrutural.

Como tanto o refinamento livre quanto com restrições não apresentavam mais resultados que viessem complementar o modelo es

trutural, admitiu-se que o restante da estrutura está altamente desordenada, e o refinamento foi considerado completo. Essa desordem tornou impossível a localização de 57,6% da densidade eletrônica, fazendo com que o fator-R final (=13,6%) seja da ordem de 10% superior ao R_{in} (=4%).

IV.8. Descrição da estrutura e discussão

O complexo cristaliza no grupo espacial F23, com o európio ocupando a posição especial de simetria puntual 23 (0,0,0), nos vértices do cubo, mais as translações para uma cela F $|(1/2, 1/2, 0), (1/2, 0, 1/2), (0, 1/2, 1/2)|$ nos centros das faces do cubo.

Os arsênios ocupam as posições especiais $(1/4, 1/4, 1/4)$, $(3/4, 3/4, 3/4)$ e $(1/2, 1/2, 1/2)$, todas de simetria puntual 23, mais as translações da cela F. Os arsênios das posições $(1/4, 1/4, 1/4)$ e $(3/4, 3/4, 3/4)$ estão no centro de tetraedros de arestas " $a\sqrt{2}/2$ " (=12.728 Å) formados por três átomos de Eu localizados no centro das faces e num vértice da cela unitária, conforme se vê na figura IV-3. Vê-se ainda que estes mesmos átomos de arsênio estão também no centro do tetraedro formado por átomos de arsênio na posição especial $(1/2, 1/2, 1/2)$, ou seja, três localizados no centro das arestas e uma no centro da cela unitária; as arestas desses tetraedros também são iguais a " $a\sqrt{2}/2$ " (=12,728 Å).

As distâncias do As do centro dos tetraedros aos vértices de qualquer um deles são iguais a $a\sqrt{3}/4$ (=7,794 Å)

Os átomos de európio estão coordenados aos átomos de oxigênio pertencentes ao ligante (TMU) a uma distância aproximada de 2,28Å, os quais formam um octaedro regular de simetria puntual

FIGURA IV-3 - Tetraedros formados pelos európios
e arsênios
● = európio ○ = arsênio

cristalográfica O_h . A figura IV-4 mostra a orientação desses po
liedros de coordenação na cela unitária.

FIGURA IV-4 - Orientação dos poliedros de coordenação do Eu^{3+} na cela unitária

Os arsênios estão ligados aos átomos de fluor, os quais, assim como o restante dos átomos (C,N,H) estão altamente desordenados na estrutura, não sendo, por isso, possível definir suas posições específicas na cela.

Os parâmetros posicionais para os átomos localizados, juntamente com os respectivos fatores de ocupação, estão na tabela IV-2. As distâncias interatômicas estão na tabela IV-3.

Em outros dois complexos de lantanídeos com ligantes orgânicos $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$, $\text{Ln}=\text{La}$, Eu e $\text{DPPA}=\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NOP}$ estudados nesse laboratório por Castellano & Oliva (27), verificou-se situações similares a essa. O composto cristaliza em um grupo espacial cúbico com os íons pesados ocupando posições especiais de alta simetria puntual. Pode-se especular que o fato do cátion se localizar em posição especial de alta simetria, forçando parte da estrutura a uma grande desordem, favorece a minimização da energia livre de Gibbs aumentando o termo de entropia e diminuindo a energia interna da rede.

Os resultados aqui obtidos por difração de raios-X para a coordenação do Eu^{3+} confirmam os resultados obtidos por Jatahy⁽⁶⁾ em que duas bandas relativas à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ que aparecem no espectro de emissão da fluorescência devem ser atribuídas às interações vibracionais que anulam momentaneamente o centro de inversão, já que são proibidas pela simetria octaédrica do cátion.

TABELA IV.1 - FATOR DE ESCALA GERAL, PARAMETRO DE VIBRAÇÃO ISOTRÓ-
PICO MÉDIO E DISTRIBUIÇÃO DE $\langle |F_{rel}|^2 \rangle$ EM FUNÇÃO
DE $\sin \theta/\lambda$ PARA O COMPOSTO $[Eu(TMU)_6] (AsF_6)_3$.

FATOR DE ESCALA GERAL = 2.19933

PARAMETRO DE VIBRAÇÃO ISOTRÓPICO MÉDIO: $U = 0.055$

SEN(θ)/	0.00	0.07	0.14	0.21	0.28	0.35	0.42	0.49	0.56	0.63	0.70	0.77
$\langle F_{rel} \rangle$	0.935	0.864	0.932	0.817	0.932	1.022	0.881	0.588	0.427	0.409	0.468	0.488
n	0.5	4.9	11.5	24.1	40.5	60.1	84.4	112.8	142.5	170.9	98.7	0.1

TABELA IV.2 - PARAMETROS POSICIONAIS E FATOR DE OCUPAÇÃO DOS ÁTOMOS LOCALIZADOS NA ESTRUTURA COM EUROPIO.

átomo	x/a	y/b	z/c	f.o.
Eu	0,000	0,000	0,000	0,083
As(1)	0,250	0,250	0,250	0,083
As(2)	0,500	0,500	0,500	0,083
As(3)	0,750	0,750	0,750	0,083
F(1)	0,250	0,345	0,250	0,233
F(1')	0,224	0,178	0,302	0,238
F(2)	0,013	0,007	0,419	0,179
F(2')	0,001	0,058	0,420	0,163
O	0,000	0,000	0,127	0,500

TABELA IV.3 - DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS PARA O $[\text{Eu}(\text{TMU})_6] (\text{AsF}_6)_3$

Eu - O(1)	2,28 Å	(*)Eu - Eu	12,73
As(1)-F(1)	1,72	(*)As - As	12,73
As(1)-F(1')	1,67	(‡)As - Eu	7,79
As(2)-F(2)	1,48	(‡)As - As	7,79
As(2)-F(2')	1,77		

* Arestas dos tetraedros indicados na figura IV-3.

‡ Distancias dos vertices dos tetraedros ao atomo de arsenio do centro.

CAPÍTULO V

DETERMINAÇÃO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS DOS COMPLEXOS

V.1. Introdução

No capítulo anterior foi aplicado o método de determinação de estruturas cristalinas no estudo da coordenação do íon Eu^{3+} no complexo $\left[\text{Eu} (\text{TMU})_6 \right] (\text{AsF}_6)_3$ para verificar as previsões espectroscópicas realizadas por Jatahy⁽⁷⁾.

Nesse capítulo, esse método será aplicado na determinação das estruturas dos compostos $\left[\text{Ln} (\text{H}_2\text{O})_9 \right] (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$, $\text{Ln} = \text{Nd ou Ho}$, com o objetivo de esclarecer definitivamente o número de coordenação desses sais. Esse número foi dado por⁽⁷⁾ como 8 para o caso de neodímio e 9 para o caso de holmio.

Esses sais foram sintetizados por L.C. Machado e G. Vicentini do Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da USP a fim de serem utilizados na preparação de complexos de lantanídeos tendo o trifluorometanosulfonato como ânion.

V.2. Obtenção da cela unitária e matriz orientação

Os cristais, para ambos os sais, apresentam a forma de longas agulhas sextavadas e de cores lilás e amarela respectivamente para o caso de Nd e Ho.

Para cada composto, agulhas com diâmetro aproximado de

0,20 mm foram clivadas até se obter um monocristal de comprimento aproximado de 0,20 mm, o qual foi colado em uma haste de vidro de diâmetro igual a 0,15 mm e fixado à cabeça goniométrica do difratômetro automático CAD4 na intersecção dos eixos ϕ , K e ω (ver seção I-2).

Utilizando-se radiação Moka monocromatizada com cristal de grafite, 15 reflexões, para o caso de Nd, foram centradas, as quais forneceram a cela reduzida hexagonal $a = 7,460(3) \text{ \AA}$, $b=c=13,851(4) \text{ \AA}$. Para o sal de Ho, 19 reflexões centradas forneceram também uma cela reduzida hexagonal de parâmetros $a = 7,577(1) \text{ \AA}$, $b=c=13,570(2) \text{ \AA}$. Essas celas correspondem à convenção padrão para a cela primitiva nesse sistema cristalino⁽⁹⁾, de modo que foi realizada apenas uma transformação, em cada caso, para que o eixo único passasse a ser o eixo- c .

V.3. Coleta de dados

Para sistemas cristalográficos hexagonais, no máximo 1/12 do espaço recíproco é suficiente para fornecer todas as reflexões únicas necessárias para a determinação da estrutura, mas devido à presença de átomos anômalos, decidiu-se medir 1/4 do espaço recíproco e calcular o valor médio das intensidades das reflexões equivalentes observadas e o índice de consistência interna, R_{in} , definidos no capítulo IV (eq. IV-1 e IV-2; respectivamente).

Na região do espaço recíproco escolhido para a medida de intensidades, o ângulo de Bragg(θ) variou de 0° a 28° . Para o caso de Ln = Nd, os índices variaram de $-18 \leq h \leq 18$, $0 \leq k \leq 18$ e $0 \leq l \leq 9$, e para Ln = Ho os índices variaram de $-16 \leq h \leq 16$, $0 \leq k \leq 16$ e $0 \leq l \leq 9$. A estabilidade de difração de cada cristal foi verificada através das re

flexões (3 9 2), (8 8 0) e (2 2 8) para a estrutura de neodímio, e (5 1 2), (0 0 6) e (0 7 0) para a estrutura de holmio.

A varredura foi do tipo ω - 2θ , com uma velocidade final, estabelecido por uma pré-varredura de $20^\circ \text{ min}^{-1}$, variando entre 5° min^{-1} e $20^\circ \text{ min}^{-1}$ e um limite de tempo de 15 segundos para cada reflexão medida. O ângulo de varredura variou de acordo com a equação $0,7^\circ + 0,35^\circ \text{tg}\theta$. Os limites da relação sinal-ruído foram $\alpha_1 = 0,30$ $\alpha_2 = 0,03$ (ver seção I-4).

Foram medidas 2098 reflexões para Ln = Nd e 2400 para Ln = Ho.

V.4. Determinação do grupo especial

As análises das reflexões medidas, para ambos os casos, forneceram as condições para ocorrer reflexões

$h \ k \ \ell$: sem restrições

$0 \ 0 \ \ell$: $\ell = 2n$, $n=1,2,3, \dots$

que correspondem aos grupos espaciais $P6_3$ e $P6_3/m$, sendo o $P6_3$ um subgrupo do $P6_3/m$ ⁽²²⁾. Decidiu-se determinar a estrutura no grupo espacial de maior simetria pela seguinte razão: cálculos de densidade indicaram que o lantanídeo deveria estar localizado em posição especial de simetria puntual, ao menos C_3 . Esse fato automaticamente descarta coordenação 8 e sugere coordenação 9 cuja forma mais comum é o poliedro de simetria puntual D_{3h} , o qual possui um plano perpendicular ao eixo ternário como no grupo especial $P6_3/m$. A análise final confirmou essa previsão.

V.5. Os fatores de estrutura utilizados na determinação da estrutura

V.5.1. Redução da dados

As intensidades medidas foram corrigidas para os efeitos de Lorentz e polarização ao serem transformadas em fatores de estrutura. Por serem, tanto as dimensões do cristal quanto o coeficiente de absorção dos sais muito pequenos, julgou-se desnecessário corrigir os dados para os efeitos de absorção. Para comprovar ter sido essa uma decisão correta, está o fato de ambas as estruturas terem refinadas a valores de R muito baixo, como será visto mais adiante.

V.5.2. Reflexões equivalentes e índice de consistência interna (R_{in})

Das reflexões medidas, são independentes apenas 685 para o cristal de Nd e 763 para o cristal de Ho. Os valores médios para os fatores de estrutura dessas reflexões foram calculadas de maneira descrita na seção IV.5.2. Os índices de consistência interna, definido na seção IV.5.3, foram 2,8% e 2,5% respectivamente para Ln = Nd e Ho. Esses valores baixíssimos indicam que os dados obtidos são excelentes, devendo, por isso, atingir valores de R muito baixo no final do refinamento.

V.6. Dados cristalinos

O número de moléculas por cela unitária e a densidade dos cristais foram calculados pelas equações IV-3 e IV-4 respectivamente e estão na tabela abaixo, juntamente com os outros dados cristalinos.

Extinções sistemáticas: $0\ 0\ \ell, \ell=2n+1, n=1,2,\dots$

Ln=Nd

$$a=13,851(4)\text{\AA}$$

$$c=7,460(3)\text{\AA}$$

$$V=1240(1)\text{\AA}^3$$

$$\rho_m=753,6\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\mu(\text{MoK}\alpha)=23,2\text{ cm}^{-1}$$

$$D_c=2,019\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$F(000)=738$$

Ln=Ho

$$a=13,570(2)\text{\AA}$$

$$c=7,577(1)\text{\AA}$$

$$V=1208,5(9)\text{\AA}^3$$

$$\rho_m=774,3\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\mu(\text{MoK}\alpha)=34,8\text{ cm}^{-1}$$

$$D_c=2,128\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$F(000)=752$$

V.7. Solução e refinamento de estrutura

Para a determinação das estruturas foram utilizadas apenas as reflexões com $I \geq 3 \sigma(I)$, ou seja, 636 para o composto com Nd e 686 para o de Ho.

V.7.1. Localização dos átomos pesados

O número de moléculas por cela unitária ($z = 2$) indicou que os átomos de Ln (Nd ou Ho) devem ocupar alguma posição especial

com apenas duas posições equivalentes por cela. Para o grupo espacial em consideração essas posições podem ser:

	(x_1, y_1, z_1)	(x_2, y_2, z_2)
2(a)	$(0, 0, 1/4)$	$(0, 0, 3/4)$
2(b)	$(0, 0, 0)$	$(0, 0, 1/2)$
2(c)	$(1/3, 2/3, 1/4)$	$(2/3, 1/3, 3/4)$
2(d)	$(2/3, 1/3, 1/4)$	$(1/3, 2/3, 3/4)$

Para se verificar qual dessas posições é ocupada pelo lantanídeo, foi calculado um mapa de Patterson onde se verificou a existência de picos altos nas posições $(1/3, -1/3, 1/2)$, $(1/3, 2/3, 1/2)$, $(-1/3, 1/3, 1/2)$. Essas coordenadas deverão ser iguais à diferença entre as coordenadas $(u = x_1 - x_2, v = y_1 - y_2, w = z_1 - z_2)$ para alguma das posições evidenciadas acima. Verificou-se dessa maneira, que apenas as posições 2(c) e 2(d) são compatíveis com esses picos de Patterson.

Observa-se, também, que a única diferença existente entre as posições 2(c) e 2(d) é que uma é deslocada de $(1/2)z$ na direção da aresta c ; por isso, decidiu-se pela posição 2(c) para os lantanídeos, já que uma mudança de origem desse tipo em nada afetaria a solução e o refinamento da estrutura.

V.7.2. Refinamento e localização dos átomos leves

Em ambas as estruturas, foi atribuído ao lantanídeo, como valor inicial do parâmetro de vibração térmica isotrópica o valor do fator de temperatura isotrópico médio calculado pelo método de Wilson (ver apêndice I) em que $(\sin\theta)/\lambda$ foi dividido em intervalos de 0,07, como pode-se ver nas tabelas V-1 e V-2 respecti

vamente para os sais de Nd e Ho. Os valores de U_m e G são respectivamente 0,074 e 0,637 para o caso de Nd, e 0,073 e 0,810 para o caso de Ho.

Nota-se que os valores de R_{in} , G e U_m para ambas as estruturas são da mesma ordem de grandeza, razão pela qual era esperado que os refinamentos fossem semelhantes.

Partiu-se para a localização dos átomos restantes de cada estrutura através de refinamentos mínimos-quadrados e sínteses de Fourier-diferença. Para isso foi necessário encontrar os valores de $\underline{h}_s$ (eq. III-25) que são utilizados no cálculo do fator de estrutura $|F_c(\underline{h})|$ (eq. III-58).

As posições para o grupo espacial $P6_3/m$ são:

n					
1	x	,	y	,	z
2	-x	,	x-y	,	z
3	y-x	,	-x	,	z
4	-x	,	-y	,	z + 1/2
5	y	,	y-x	,	z + 1/2
6	x-y	,	x	,	z + 1/2
					0
				t =	0
					0
				t =	0
					1/2

e seus equivalentes centrosimétricos ($-n$)

Para a posição 1, $s=1$

A matriz rotação, R , é

$$R = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad \underline{h} = (h \ k \ l)$$

então

$$\underline{h}_s = (h_s \ k_s \ \ell_s) = \underline{h} R = (\underline{h} \ \underline{k} \ \underline{\ell}) \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} = (h \ k \ \ell)$$

$$t_s = \underline{h} \cdot \underline{t} = (h \ k \ \ell) \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = 0$$

Posição -1, $s = 2$

$$R = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}$$

$$\underline{h}_s = (h_s \ k_s \ \ell_s) = \underline{h} R = (-h \ -k \ -\ell)$$

$$t_s = 0$$

Posição 2, $s = 3$

$$R = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \underline{h}_s = (k \ -h-k \ \ell)$$

$$t_s = 0$$

Posição -2, $s = 4$

$$R = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \underline{h}_s = (-k \ h+k \ -\ell)$$

$$t_s = 0$$

Posição 3, $s = 5$

$$R = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \underline{h}_s = (h-k \quad h \quad \ell)$$

$$t_s = 0$$

Posição -3, $s = 6$

$$R = \begin{bmatrix} -1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \underline{h}_s = (k-h \quad -h \quad -\ell)$$

$$t_s = 0$$

Posição 4, $s = 7$

$$R = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \underline{h}_s = (-h \quad -k \quad \ell)$$

$$t_s = \ell/2$$

Posição -4, $s = 8$

$$R = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \underline{h}_s = (h \quad k \quad -\ell)$$

$$t_s = \ell/2$$

Posição 5, $s = 9$

$$R = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \underline{h}_s = (-k \quad h+k \quad \ell)$$

$$t_s = \ell/2$$

Posição -5, $s = 10$

$$R = \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \underline{h}_s = (k \quad -h-k \quad -\ell)$$

$$t_s = \ell/2$$

Posição 6, $s = 11$

$$R = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}, \quad \underline{h}_s = (h+k \quad -h \quad \ell)$$

$$t_s = \ell/2$$

Posição -6, s = 12

$$R = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix}, \quad \underline{h}_g = (-h-k \quad h \quad -\ell)$$

$$t_s = \ell/2$$

No cálculo do fator de estrutura foram incluídas as contribuições do espalhamento anômalo ($\Delta f'$ e $\Delta f''$) produzido por todos os átomos, sendo que a contribuição dos lantanídeos é muito superior à dos outros átomos, como pode-se ver na tabela V-3.

No caso do fator de estrutura ser calculado apenas com o átomo pesado (Nd, Ho), fica:

$$|F_c \underline{h}| = (A\underline{h} - D\underline{h}) \cos \alpha + (B\underline{h} + C\underline{h}) \sin \alpha \quad (V-1)$$

sendo

$$\alpha = \arctg(C/A)$$

$$A\underline{h} = Gnf \exp[2\pi^2 s^2 U_{iso}] \sum_{s=1}^{12} \cos 2\pi(h_s/3 + 2k_s/3 + \ell_s/4) \quad (V-2a)$$

$$B\underline{h} = Gnf \exp(\dots) \sum \sin(\dots) \quad (V-2b)$$

$$C\underline{h} = G_n \Delta f'' \exp(\dots) \sum \sin(\dots) \quad (V-2c)$$

$$D\underline{h} = G_n \Delta f'' \exp(\dots) \sum \cos(\dots) \quad (V-2.d)$$

e

$$f = \sum_{i=1}^4 \left[a_i \exp(-b_i S^2) \right] + c + \Delta f' \quad (V-3)$$

onde $S = (\sin\theta)/\lambda$ e U_{iso} é o parâmetro isotrópico de vibração térmica do lantanídeo.

Os valores de a_i , b_i , c , $\Delta f'$, $\Delta f''$, $i=1,2,3,4$, para o neodímio e o holmio estão na tabela V-3.

As derivadas do fator de estrutura com relação aos parâmetros a serem refinados (fator de escala e o fator de temperatura isotrópico do lantanídeo) ficam

$$\frac{\partial |F_c \underline{h}|}{\partial G} = \frac{|F_c \underline{h}|}{G} \quad (V-4.a)$$

$$\frac{\partial |F_c \underline{h}|^2}{\partial G} = \frac{|F_c \underline{h}|^2}{G} \quad (V-4.b)$$

$$\frac{\partial |F_c \underline{h}|}{\partial U_{iso}} = 2\pi^2 S^2 |F_c \underline{h}| \quad (V-4.c)$$

$$\frac{\partial |F_c \underline{h}|^2}{\partial U_{iso}} = 4\pi^4 S^4 |F_c \underline{h}| \quad (V-4.d)$$

$$\frac{\partial |F_c \underline{h}|}{\partial G} \frac{\partial |F_c \underline{h}|}{\partial U_{iso}} = \frac{-2\pi^2 S^2}{G} |F_c \underline{h}|^2 \quad (V-4.e)$$

Essas derivadas fornecem os termos da matriz normal, C ,

e da matriz coluna $\underline{d}$, definidos na eq. III-12.b que deve ser resolvida para se obter as correções dos parâmetros refinados. Fica:

$$C = \begin{bmatrix} \sum_{\underline{h}} \left[\frac{\partial |F_c \underline{h}|}{\partial G} \right]^2_0 & \sum_{\underline{h}} \left[\frac{\partial |F_c \underline{h}|}{\partial G} \frac{\partial |F_c \underline{h}|}{\partial U_{iso}} \right]_0 \\ \sum_{\underline{h}} \left[\frac{\partial |F_c \underline{h}|}{\partial G} \frac{\partial |F_c \underline{h}|}{\partial U_{iso}} \right]_0 & \sum_{\underline{h}} \left[\frac{\partial |F_c \underline{h}|}{\partial U_{iso}} \right]^2_0 \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \left[\frac{|F_c \underline{h}|^2}{G} \right]_0 & \sum_{\underline{h}} \left[-2\pi^2 S^2 \frac{|F_c \underline{h}|^2}{G} \right]_0 \\ \sum_{\underline{h}} \left[-2\pi^2 S^2 \frac{|F_c \underline{h}|^2}{G} \right]_0 & \sum_{\underline{h}} \left[4\pi^2 S^4 |F_c \underline{h}|^2 \right]_0 \end{bmatrix}$$

e (V-5)

$$\underline{d} = \begin{bmatrix} \sum_{\underline{h}} \left[\left(|F_o \underline{h}| - |F_c \underline{h}| \right) \frac{\partial |F_c \underline{h}|}{\partial G} \right]_0 & \sum_{\underline{h}} \left[\frac{\Delta_{\underline{h}} |F_c \underline{h}|}{G} \right]_0 \\ \sum_{\underline{h}} \left[\left(|F_o \underline{h}| - |F_c \underline{h}| \right) \frac{\partial |F_c \underline{h}|}{\partial U_{iso}} \right]_0 & \sum_{\underline{h}} \left[\frac{\Delta_{\underline{h}} 2\pi^2 S |F_c \underline{h}|}{G} \right]_0 \end{bmatrix}$$

(V-6)

onde $\Delta_{\underline{h}} = |F_o \underline{h}| - |F_c \underline{h}|$ e o subscripto "o" indica que essas equações são calculadas com os valores iniciais dos parâmetros refinados.

Todos os cálculos foram realizados com um computador VAX

11/780. Resolvendo iterativamente a eq. III-12 até se obter a convergência dos parâmetros refinados, atingiu-se para $\text{Ln} = \text{Nd}$ o índice de discrepância (fator-R, ver seção III-8) igual a 37,1% e para $\text{Ln} = \text{Ho}$ $R = 31,6\%$. Esses valores indicam o correto posicionamento do átomo pesado, já que para grupos espaciais centrossimétrico esse índice calculado apenas com esse átomo corretamente localizado deve ser abaixo de 52%.⁽³⁰⁾

A razão pela qual o fator-R é menor para o caso de holmio é em virtude de que esse átomo possui uma capacidade de espalhamento por cela (CEC) 9,8% maior que a do Nd, ou seja, o Ho representa 8,9% da CEC e o Nd representa 8,1% da CEC.

Com os parâmetros refinados foi realizado o cálculo das fases utilizadas em uma síntese de Fourier-diferença (ver seção II-4) em que foram localizados os oxigênios coordenados ao lantanídeo (dois átomos cristalograficamente independentes, um ocupando a posição especial $6(h)$ e o outro em posição geral) e o enxofre (também na posição especial $6(h)$).

Esses átomos foram incluídos no modelo estrutural e refinados isotropicamente juntamente com o lantanídeo. Após a convergência obteve-se $R = 20,8\%$ para a estrutura de Nd e $R = 19,9\%$ para a estrutura de Ho, ou seja, o fator-R abaixou de 16,3% para o caso de Nd e 11,7% para o caso de Ho. Essa diferença é devido ao fato de que os 18 átomos de oxigênio e 6 átomos de enxofre incluídos no modelo de cada estrutura representam proporções diferentes da CEC, ou seja, 32,5% para $\text{Ln} = \text{Nd}$ e 31,9% para $\text{Ln} = \text{Ho}$, causando um abaixamento maior do fator-R para o caso de maior CEC.

Cada modelo refinado foi utilizado no cálculo das fases de uma nova síntese de Fourier-diferença em que foram localizados os átomos restantes que não fossem hidrogênios, ou seja, os átomos de oxigênio, fluor e carbono dos ânions (para o oxigênio e fluor

são dois átomos cristalograficamente independente, um em posição geral e outra em posição especial $6(h)$, e o carbono ocupando posição especial do tipo $6(h)$.

Em cada estrutura esses átomos foram refinados isotropicamente juntamente com os outros átomos do modelo atingindo $R=6,97\%$ para $\text{Ln} = \text{Nd}$ e $R = 6,89\%$ para $\text{Ln} = \text{Ho}$.

Novamente o fator-R baixou de quantidade maior para a estrutura de Nd em que a CEC dos novos átomos é maior que na estrutura de Ho.

Até esse ponto o fator-R baixou em grandes proporções, por causa do aumento de átomos no modelo estrutural, mas passando para o refinamento dos parâmetros sem a inclusão de outros átomos no cálculo do fator de estrutura, o valor de R deve baixar lentamente de uma quantidade de ΔR da mesma ordem de grandeza.

O refinamento das posições juntamente com os U_{iso} dos átomos convergiu para $R = 5,40\%$ para $\text{Ln} = \text{Nd}$ e $R = 5,32\%$ para $\text{Ln} = \text{Ho}$, sendo que ΔR para ambos os casos foi $1,57\%$, que está de acordo com o que foi dito acima.

Passou-se para o refinamento anisotrópico, e para os átomos em posições especiais (Ln , $0(1)$, $\text{C}(2)$, $\text{S}(1)$, $0(3)$, $\text{F}(1)$ - ver na tabela V-4 e V-6 as posições atômicas) os termos do tensor de vibração para cada átomo ficam ⁽²¹⁾, em cada estrutura.

		U_{11}	U_{22}	U_{33}	$2U_{13}$	$2U_{23}$	$2U_{12}$
Ln	$2(c)$	A	A		0	0	A
$0(1)$	$6(h)$				0	0	
$\text{C}(1)$	$6(h)$				0	0	
$\text{S}(1)$	$6(h)$				0	0	
$0(3)$	$6(h)$				0	0	
$\text{F}(1)$	$6(h)$				0	0	

ou seja, os lantanídeos tem $2U_{13} = 2U_{23} = 0$, $U_{11} = U_{22} = 2U_{12}$ e U_{33} independentes, e para os outros átomos $2U_{13} = 2U_{23} = 0$ e os outros termos são independentes. Após a convergência obteve-se $R = 2,93\%$ (Nd) e $R = 2,92\%$ (Ho).

O esquema de pesos $w = 1/\sigma^2(F)$ foi aplicado ao refinamento, atingindo $R = 3,07\%$ e $R_w = 2,99\%$ para o caso de Nd e $R = 2,85\%$ e $R_w = 2,75\%$ para o caso de Ho, onde R_w é o índice de discrepância ponderado, dado pela eq. III-81.

Uma nova síntese de Fourier-diferença permitiu a localização dos átomos de hidrogênio, os quais foram incluídos no modelo com seus parâmetros de vibração isotrópicos fixados nos mesmos valores dos átomos de oxigênio a que estão ligados. É válido fazer essa aproximação por serem esses átomos muito leves e estarem fortemente ligados aos átomos de oxigênio. Nos refinamentos de mínimos-quadrados as distâncias O-H nas moléculas de água foram restringidas a $0,950 \text{ \AA}$ com um desvio padrão estimado em $0,001 \text{ \AA}$ (ver seção III-3).

Após a convergência, obteve-se os índices de discrepância finais para as estruturas, onde não foram incluídas nos refinamentos as reflexões com $I < 3\sigma(I)$, $R = 2,25\%$ e $R_w = 2,11\%$ para a estrutura de Nd, e $R = 2,28\%$ e $R_w = 2,03\%$ para a estrutura de Ho.

As reflexões com $I < 3\sigma(I)$ que foram consideradas "não observadas" ao se realizar a coleta de dados, devem ser incluídas no refinamento, já que na verdade elas são observadas e originadas pela mesma distribuição eletrônica que originou todas as outras reflexões. Esse refinamento foi considerado completo quando os desvios de todos os parâmetros (P_j) refinados atingiram valores menores que $0,2\sigma(P_j)$. Os índices de discrepância finais para as estruturas com todas as reflexões incluídas foram $R = 2,64\%$, $R_w = 2,23\%$ para o composto $\text{Nd}[(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ e $R = 3,02\%$, $R_w = 2,18\%$ para o composto $\text{Ho}[(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$.

Normalmente, o índice R é maior que R_{in} devido a que o erro experimental é somado ao erro do modelo. Nesse trabalho, entretanto, eles são da mesma ordem de grandeza e isso pode ser entendido como sendo muito próxima do real a aproximação esférica feita para o fator de forma dos átomos, sendo o modelo obtido tão perfeito quanto os dados experimentais permitem. Isso contrasta com o caso da estrutura do $[Eu(TMU)_6](AsF_6)_3$ (ver cap. IV) onde, devido à alta desordem o R final é muito superior ao R_{in} .

Para a estrutura do Nd, os parâmetros posicionais juntamente com os fatores de temperatura isotrópicos equivalentes (B_{iso}) calculados segundo Hamilton ⁽³¹⁾ estão na tabela V-4, e os parâmetros de vibração anisotrópicos expressos em termos da amplitude quadrada média de vibração (U_{ij}), definidos na eq. III-21, estão na tabela V-5.

Para a estrutura de Ho, os parâmetros posicionais com os B_{iso} estão na tabela V-6 e os U_{ij} estão na tabela V-7.

A listagem dos fatores de estrutura observados e calculados finais para as reflexões estão na tabela V-16 e V-17 respectivamente para a estrutura de Nd e Ho.

O sistema de nomenclatura usado em ambas as estruturas está indicado a seguir.

SISTEMA DE NOMENCLATURA

A(N) N : número de identificação do átomo
 nijk n : número da posição
 i,j,k : translações em x/a , y/b , z/c
 respectivamente

H(P,N) P : número de identificação do oxigênio
 a que está ligado
 N : número de identificação do hidrogênio

número da posição	posição	centro- simétrico	translação em x/a,y/b,z/c
n		-n	i , j , k
1	x , y , z	-1	i , j , k
2	-y , x-y , z	-2	i , j , k
3	y-x , -x , z	-3	i , j , k
4	-x , -y , z+1/2	-4	i , j , k
5	y , y-x , z+1/2	-5	i , j , k
6	x-y , x , z+1/2	-6	i , j , k

V.8. Descrição das estruturas e discussões

V.8.1. Estrutura de Nd

A figura V-1 é uma perspectiva do poliedro de coordenação, juntamente com o Nd.

O cátion está sobre um eixo $\bar{6}$ e coordenado por 9 (nove) oxigênios pertencentes a moléculas de água (duas cristalograficamente independentes) formando um prisma trigonal triencapuçado (PTTC) de simetria puntual D_{3h} a uma distância média de 2,49 Å do lantanídeo. As bases do prisma são definidos pelos $O(2): \begin{matrix} O(2), & O(2), \\ 1000 & 2110 \end{matrix}$

$O(2)$ acima e $O(2), O(2), O(2)$ abaixo] e os vértices pelos $O(1): \begin{matrix} 3010 & 4001 & 5111 & 6001 \end{matrix}$

$O(1), O(1), O(1)]$, que estão localizados sobre um plano "m". Esta $\begin{matrix} 1000 & 2110 & 3010 \end{matrix}$

configuração também pode ser apreciada através da figura V-2, a qual mostra um perfil do poliedro de coordenação, onde estão indicadas as distâncias e ângulos interatômicos. O comprimento médio para as arestas "c" é $2,86 \text{ Å}$, para as arestas "h" é $2,99 \text{ Å}$, e para as arestas "v" é $3,48 \text{ Å}$. A distância média dos oxigênios dos ânions aos das moléculas de água é de $2,89 \text{ Å}$ e aos lantanídeos é de $4,69 \text{ Å}$, e seus valores estão nas tabelas V-8 e V-9 respectivamente. As distâncias e ângulos interatômicos para as moléculas estão nas tabelas V-10 e V-11 respectivamente.

V.8.2. Estrutura de Ho

O sal de holmio possui estrutura cristalograficamente isomorfa à do sal de neodímio. A distância média $Ho-O(n)$, $n=1$ e 2,

FIGURA V.1 — PERSPECTIVA DO POLIEDRO DE COORDENAÇÃO PARA O COMPOSTO COM Nd.

FIGURA V-2 - Projeções de poliedro de coordenação do Nd^{3+} (a) sobre um plano vertical e (b) ao longo do eixo C_3 . Entre parenteses está o desvio padrão.

é de 2,42 Å. Uma perspectiva do poliedro de coordenação dessa estrutura está na figura V-3, e um perfil com distância e ângulos está na figura V-4.

As arestas "c" tem comprimento médio de 2,79 Å, arestas "h" de 2,89 Å e as arestas "v" de 3,36 Å. A distância média entre os oxigênios dos ânions aos das moléculas de água é de 2,88 Å e os seus valores estão na tabela V-8. O valor médio para as distâncias dos lantanídeos aos oxigênios dos ânions é 4,65 Å (tabela V-9). As distâncias e ângulos interatômicos para as moléculas estão nas tabelas V-10 e V-11 e foram calculados da maneira descrita no apêndice II.

V.8.3. Poliedro de coordenação

Um poliedro de coordenação 9 pode ser descrito em termos do prisma trigonal triencapuçado (PTTC) de simetria puntual D_{3h} e em termos do antiprisma quadrado monoencapuçado de simetria puntual C_{4v} ^(32,33). Guggenberger e Muetterties ⁽³⁴⁾ realizaram cálculos para a energia de repulsão para os dois casos usando o "Hard Sphere Model" (HMS) teórico, onde a energia minimizada foi da forma

$$E = \sum_{i,j} \bar{r}_{ij}^n, i \neq j \text{ para } n = 1, 2, 3, 4, 5, \text{ e } 6 \quad (V-7)$$

e o poliedro de coordenação que forneceu a menor energia foi o PTTC para todos os valores de n.

Segundo Spedding ⁽⁷⁾, os sais hidratados de Nd devem ter coordenação 9 e os sais de Ho coordenação 8. Como se vê, os valores apresentados até então para o número de coordenação desses sais são conflitantes. Neste trabalho provou-se que a coordenação para ambos os casos é de número 9, eliminando qualquer ambiguidade nes

FIGURA V.3 — PERSPECTIVA DO POLIEDRO DE COORDENAÇÃO PARA O COMPOSTO COM Ho.

FIGURA V-4 - Projeções do poliedro de coordenação do Ho^{3+} (a) sobre um plano vertical e (b) ao longo do eixo C3. Entre parenteses está o desvio padrão.

se sentido.

Os valores encontrados aqui para os parâmetros característicos dos poliedros de coordenação de ambos os sais diferem ligeiramente do PTTC idealizado por Guggemberger e Muetterties para $n = 6$ (ver na equação V-7), como pode-se notar nas tabelas V-12 e V-13 que apresentam os ângulos diedros característicos e as arestas do poliedro de coordenação respectivamente.

As distâncias interatômicas para os poliedros de coordenação de ambos os sais estão na tabela V-14.

Em ambos os compostos as distâncias $Ln-0(2)$ (prismática) são menores do que as distâncias equatoriais $Ln-0(1)$. $Ln-0(2)$ para o caso de Ho é $0,084 \text{ \AA}$ menor que no caso de Nd, o que é compatível com a contração do raio iônico entre Nd^{3+} e Ho^{3+} de $0,09 \text{ \AA}$ (35).

A contração equatorial $Ln-0(1)$ é, por sua vez, somente a metade da contração $Ln-0(2)$, ou seja, $0,042 \text{ \AA}$. Isso provavelmente é causado por repulsões de van der Waals entre $0(2)$ e $0(1)$ já que essas distâncias (arestas tipo-c, ver tabela V-14) são bastante curtas ($2,86 \text{ \AA}$ para $Ln = Nd$ e $2,79 \text{ \AA}$ para $Ln = Ho$).

A contração dos comprimentos $Ln - 0$ é responsável pela contração dos PTTC. O decréscimo nas arestas- h e arestas- v entre os compostos de Nd e Ho é o que era de se esperar por causa do decréscimo do raio iônico entre Nd^{3+} e Ho^{3+} .

A razão v/h para os valores dessas arestas normalizados com relação ao valor médio $Ln-0$ ($1,17$ para ambos os poliedros) é compatível com os valores idealizados por Guggemberger e Muetterties.

O decréscimo das arestas- c (do capuz), igual a $0,07 \text{ \AA}$, é igual ao decréscimo encontrado para as distâncias médias $Ln-0$ dos poliedros de coordenação.

Na tabela V-15 encontram-se várias distâncias $Ln-0$ do poliedro de coordenação para vários aquo-sais fornecidas por Sikka⁽³⁶⁾,

Hubbard, Quicksall e Jacobson⁽³⁷⁾, Fitzwater & Rundle⁽³⁸⁾, Albertsson e Elding⁽³⁹⁾ juntamente com os valores encontrados nesse trabalho. Na ta be la, Ln-Oc é a distância média do lantanídeo ao oxigênio que forma o ca p u z (distância equatorial) e Ln-Ob é a distância média entre o lan- ta n í d e o e os oxigênios das bases do prisma (distância prismática).

Na tabela V-15 pode-se observar o fenômeno de diminuição do raio iônico com o número atômico comumente chamado de contração lantanídica⁽⁴⁾.

V.8.4. Ânions

As distâncias interatômicas entre os átomos dos ânions e s ã o t o d a s d e n t r o d a f a i x a e s p e r a d a, exceto para aquelas entre os átomos C(1)-F(1) e C(1)-F(2) que são um pouco curtas.

Essa anomalia não é consequência de um refinamento inade- q u a d o, pois foram refinados 28 parâmetros posicionais e 40 de v i b r a ç ã o em cada caso, o que dá uma razão de 10,1 reflexões por para- m e t r o para o caso de Nd e 11,2 para o caso de Ho (usando todas as reflexões independentes). Nota-se que esses átomos de fluor estão associados a altos valores de B_{iso} , o que produz um encurtamento nas distâncias aparentes entre os átomos envolvidos, como foi des- c r i t o por Busing e Levy⁽⁴⁰⁾.

V.8.5. Pontes de hidrogênio

Da análise dos valores encontrados para as distâncias e ângulos interatômicos entre os átomos de oxigênio (das moléculas de água e de ânion) e átomos de hidrogênio, verificou-se a formação de duas pontes de hidrogênio entre cada átomo de oxigênio do poliedro

de coordenação com duas moléculas distintas do ânion. As distâncias e ângulos interatômicos correspondentes estão na tabela V-8 para ambos os sais. As pontes de hidrogênio podem ser observadas através da figura V-5 e V-6 que mostram projeções estereocópicas das moléculas nas respectivas celas unitárias, com os elipsóides de vibração térmica desenhados numa escala de 50% de probabilidade⁽⁴¹⁾.

Observa-se, na tabela V-8, que as respectivas distâncias 0...0 são praticamente as mesmas para ambos os sais; o mesmo é observado nas tabelas V-10 e V-11 para as distâncias e ângulos interatômicos entre os átomos do ânion. Isso pode ser interpretado como sendo iguais as forças de interação existentes entre o poliedro de coordenação e os ânions e entre os próprios átomos de ânion.

A variação nas dimensões das celas está provavelmente relacionada com a repulsão 0(1)-0(2) e com o sistema de pontes de hidrogênios. Sendo i) iguais as forças de interação entre as moléculas de água e do ânion e ii) a contração Ln-0(1) ($=0,042 \text{ \AA}$) apenas a metade da contração Ln-0(2) ($=0,084 \text{ \AA}$) entre as duas estruturas; tem-se que os ânions no caso de H_2O , irão se aproximar do poliedro de coordenação nas direções "x" e "y" e se afastar do mesmo na direção "z", mantendo a mesma distância nos dois casos, causando uma contração das arestas a e b e uma elongação da aresta c.

Observa-se claramente nas figuras V-5 e V-6, que mostram as projeções estereoscópicas das duas estruturas, que os átomos vibram com menor intensidade nas direções das ligações. Isso é, evidentemente, devido à interação com os átomos vizinhos que dá menor liberdade de movimento nessas direções.

FIGURA V.5 - REPRESENTAÇÃO ESTEREOSCÓPICA PARA O COMPOSTO COM Nd

FIGURA V.6 - REPRESENTAÇÃO ESTEREOSCÓPICA PARA O COMPOSTO COM Ho

V.9 - CONSIDERAÇÕES GERAIS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A realização deste trabalho permitiu-nos aprender as técnicas de determinação de estruturas cristalinas por difração de raios-X, assim como de técnicas especiais de refinamento dos parâmetros estruturais em casos de estruturas desordenadas. Este último ponto é de fundamental importância em casos de complexos envolvendo lantanídeos, dado que a maioria das estruturas apresenta problemas de desordem.

As estruturas apresentadas neste trabalho inscrevem-se num plano de pesquisa mais amplo do grupo de cristalografia de São Carlos, relacionado com a resolução de estruturas de uma grande variedade de complexos envolvendo íons lantanídeos.

O problema fundamental que se apresenta no caso de complexos com número de coordenação alto, como é o caso dos complexos de lantanídeos, é que as técnicas de espectroscopia não permitem esclarecer de forma unívoca o número e a forma da coordenação ao redor do cátion, sendo que a melhor maneira de elucidar o problema é mediante o uso das técnicas de difração de raios-X, as quais dão uma visão clara da simetria pontual.

Dado que, como foi dito acima, as estruturas aqui apresentadas fazem parte de um estudo sistemático de complexos de coordenação da lantanídeos, nosso trabalho futuro será a determinação das estruturas de uma outra série de compostas que envolvem lantanídeos com outros tipos de ligantes.

TABELA V.1 - FATOR DE ESCALA GERAL, PARÂMETRO DE VIBPAÇÃO ISOTFÓPI
CO MÉDIO. PARA O COMPOSTO COM Nd.

FATOR DE ESCALA GERAL = 0,637

PARAMETRO DE VIBRACAO ISOTROPICO MEDIO: U = 0,074

SEN(0)/	0,00	0,07	0,14	0,21	0,28	0,35	0,42	0,49	0,56	0,63	0,70
< Frel >	0,868	0,811	0,768	0,812	0,751	0,752	0,820	0,692	0,701	0,642	0,645
n	0,4	5,8	19,1	37,7	65,0	97,5	139,6	169,9	93,1	50,9	6,1

TABELA V.2 - FATOR DE ESCALA GERAL, PARÂMETRO DE VIBRACÃO ISOTRÓPI
CO MÉDIO. PARA O COMPOSTO COM Ho.

FATOR DE ESCALA GERAL = 0,810

PARAMETRO DE VIBRACAO ISOTROPICO MEDIO: U = 0,073

Sen(0)/	0,00	0,07	0,14	0,21	0,28	0,35	0,42	0,49	0,56	0,63
< Frel >	0,872	0,769	0,725	0,794	0,720	0,750	0,787	0,698	0,675	0,641
n	0,4	5,6	18,5	36,8	63,2	95,6	134,9	182,2	196,8	29,1

TABELA V.3 - PARÂMETROS DO FATOR DE ESPALHAMENTO PARA OS ÁTOMOS.

	Nd	Ho	C	O	S	F	H
a	22,6845	26,9049	2,31000	3,04850	3,53920	6,90530	0,489918
b	2,66248	2,07051	20,8439	13,2771	10,2825	1,46790	20,6593
a	19,6847	17,2940	1,02000	2,28680	2,64120	5,20340	0,262003
b	0,210628	0,19794	10,2075	5,70110	4,29440	22,2151	7,74039
a	12,7740	14,5583	1,58860	1,54630	1,51700	1,43790	0,196767
b	15,8850	11,4407	0,56870	0,32390	0,26150	0,25360	49,5519
a	2,85137	3,63837	0,86500	0,86700	1,02430	1,58630	0,049879
b	137,903	92,6366	51,6512	32,9089	26,1476	56,1720	2,20159
c	1,98486	4,56796	0,21560	0,25080	0,27760	0,86690	0,001305
$\Delta f'$	-0,535	-0,666	0,002	0,008	0,014	0,110	-----
$\Delta f''$	3,018	4,678	0,002	0,006	0,010	0,124	-----

TABELA V.4 - PARÂMETROS POSICIONAIS PARA $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	BISO
ND	0.3333(0)	0.6667(0)	0.2500(0)	2.14(1)
O(1)	0.1408(3)	0.4893(3)	0.2500(0)	3.6(1)
O(2)	0.3354(2)	0.5431(2)	0.4833(3)	3.31(7)
S(1)	0.3812(1)	0.3190(1)	0.2500(0)	3.11(4)
O(3)	0.4320(3)	0.2503(3)	0.2500(0)	4.1(1)
O(4)	0.3987(2)	0.3812(2)	0.4123(4)	4.51(9)
C(1)	0.2313(6)	0.2197(6)	0.2500(0)	5.8(3)
F(1)	0.1764(3)	0.2742(4)	0.2500(0)	8.4(2)
F(2)	0.2048(3)	0.1573(3)	0.3923(5)	10.8(1)
H(11)	0.104(2)	0.452(2)	0.357(2)	
H(21)	0.364(2)	0.494(2)	0.494(5)	
H(22)	0.285(2)	0.510(2)	0.581(3)	

TABELA V.5 - PARÂMETROS DE POSIÇÃO PARA $[\text{Ho}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	BISO
HO	0.3333(0)	0.6667(0)	0.2500(0)	2.20(1)
O(1)	0.1409(3)	0.4875(3)	0.2500(0)	3.6(1)
O(2)	0.3350(2)	0.5445(2)	0.4715(4)	3.09(8)
S(1)	0.3836(1)	0.3162(1)	0.2500(0)	3.10(4)
O(3)	0.4438(4)	0.2542(4)	0.2500(0)	4.4(2)
O(4)	0.3961(3)	0.3779(3)	0.4096(4)	4.4(1)
C(1)	0.2322(8)	0.2052(7)	0.2500(0)	6.1(3)
F(1)	0.1700(4)	0.2561(5)	0.2500(0)	9.0(2)
F(2)	0.2112(3)	0.1431(3)	0.3901(5)	10.6(2)
H(11)	0.101(3)	0.447(3)	0.352(3)	
H(21)	0.360(3)	0.491(2)	0.466(5)	
H(22)	0.287(2)	0.511(3)	0.571(3)	

TABELA V.6 - PARÂMETROS DE VIBRAÇÃO PARA O $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

ATOM	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
ND	0.0266(2)	0.0266(2)	0.0283(2)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0133(1)
O(1)	0.041(2)	0.038(2)	0.038(2)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.005(2)
O(2)	0.044(2)	0.046(2)	0.045(2)	0.013(1)	0.010(1)	0.029(1)
S(1)	0.0480(8)	0.0473(8)	0.0346(7)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0325(7)
O(3)	0.073(3)	0.069(3)	0.044(2)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.058(2)
O(4)	0.078(2)	0.067(2)	0.047(2)	-0.015(2)	-0.012(2)	0.052(2)
C(1)	0.065(5)	0.076(5)	0.080(5)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.037(4)
F(1)	0.066(3)	0.130(4)	0.142(5)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.065(3)
F(2)	0.096(2)	0.116(3)	0.172(4)	0.076(3)	0.045(3)	0.034(2)

TABELA V.7 - PARÂMETROS DE VIBRAÇÃO PARA O $\text{H}_2\text{O}[\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

ATOM	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
HO	0.0287(2)	0.0287(2)	0.0263(2)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0144(1)
O(1)	0.044(3)	0.036(2)	0.039(3)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.006(2)
O(2)	0.042(2)	0.042(2)	0.040(2)	0.011(1)	0.011(1)	0.027(1)
S(1)	0.0521(9)	0.0471(9)	0.0312(8)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.0342(8)
O(3)	0.086(3)	0.078(3)	0.038(3)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.068(3)
O(4)	0.080(2)	0.069(2)	0.041(2)	-0.016(2)	-0.011(2)	0.054(2)
C(1)	0.076(6)	0.079(6)	0.067(6)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.031(5)
F(1)	0.062(3)	0.155(5)	0.132(5)	0.0000(0)	0.0000(0)	0.060(4)
F(2)	0.124(3)	0.102(3)	0.135(4)	0.060(3)	0.040(3)	0.023(2)

TABELA V.8 - PONTES DE HIDROGENIO [$\overset{\circ}{\text{A}}$, $^{\circ}$]

1	O - H ... O	11	0...0	11	H...O	11	/_O-H...O	11						
1		11		11		11		11						
1		11	Ln=Nd 1 Ln=Ho	11	Ln=Nd 1 Ln=Ho	11	Ln=Nd 1 Ln=Ho	11						
1		11		11		11		11						
1	O(1)-H(11)...O(4)	11	2,98	1	2,98	11	2,014	1	2,05	11	167,5	1	166,1	11
1	1000 1000	1000	11		1	11		1	11		1	11		11
1		11		1	11		1	11		1	11		1	11
1	O(1)-H(11)...O(4)	11	2,98	1	2,98	11	2,01	1	2,05	11	167,5	1	166,1	11
1	1000 -4001	6001	11		1	11		1	11		1	11		11
1		11		1	11		1	11		1	11		1	11
1	O(2)-H(21)...O(4)	11	2,84	1	2,81	11	1,94	1	1,87	11	155,7	1	168,5	11
1	1000 1000	1000	11		1	11		1	11		1	11		11
1		11		1	11		1	11		1	11		1	11
1	O(2)-H(22)...O(3)	11	2,75	1	2,74	11	1,81	1	1,79	11	173,4	1	176,5	11
1	1000 1000	-3001	11		1	11		1	11		1	11		11

TABELA V.9 - DISTANCIAS Ln-O (ânions) [$\overset{\circ}{\text{A}}$]

	O(3)	O(4)	O(4)
	1000	1000	-2010
Nd	4,689	4,636	4,797
1000			
Ho	4,627	4,570	4,766
1000			

TABELA V.10 - DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS [Å]

		Ln=Nd	Ln=Ho
Ln	- O(1)	2,568(3)	2,526(4)
1000	1000		
Ln	- O(2)	2,451(2)	2,367(3)
1000	1000		
O(1)	- H(11)	0,950(1)	0,950(1)
1000	1000		
O(2)	- H(21)	0,950(1)	0,950(1)
1000	1000		
O(2)	- H(22)	0,950(1)	0,950(1)
1000	1000		
S(1)	- O(3)	1,439(3)	1,435(4)
1000	1000		
S(1)	- O(4)	1,435(3)	1,432(3)
1000	1000		
S(1)	- C(1)	1,830(7)	1,8843(9)
1000	1000		
C(1)	- F(1)	1,311(8)	1,33(1)
1000	1000		
C(1)	- F(2)	1,301(5)	1,296(5)
1000	1000		
O(1)	- O(2)	2,973(4)	2,884(4)
1000	1000		
O(1)	- O(1)	4,448(6)	4,375(6)
1000	2110		
O(1)	- O(2)	2,745(4)	2,691(4)
2110	1000		
horizontal	O(2) - O(2)	2,988(4)	2,891(4)
	1000 2110		
vertical	O(2) - O(2)	3,480(5)	3,357(6)
	1000 -4001		
H(11)	- H(11)	1,60(4)	1,55(4)
1000	-4001		
O(3)	- O(4)	2,409(4)	2,405(4)
1000	1000		
O(4)	- O(4)	2,421(5)	2,418(6)
1000	-4001		
F(1)	- F(2)	2,130(5)	2,156(6)
1000	1000		
F(2)	- F(2)	2,421(5)	2,122(8)
1000	-4001		

TABELA V.11 - ÂNGULOS INTERATÔMICOS [°]

			Ln=Nd	Ln=Ho
	O(1)	- Ln - O(2)	72,6(1)	72,1(1)
	1000	1000 1000		
horizontal	O(2)	- Ln - O(2)	75,1(1)	75,3(1)
	2110	1000 1000		
	O(1)	- Ln - O(2)	66,3(1)	66,6(1)
	1000	1000 3010		
vertical	O(2)	- Ln - O(2)	90,5(1)	90,3(1)
	-4001	1000 1000		
	O(2)	- O(1) - O(2)	71,7(1)	71,2(1)
	1000	1000 4001		
	O(2)	- O(1) - O(2)	62,9(1)	62,4(1)
	1000	1000 3010		
	O(2)	- O(1) - O(2)	78,7(1)	77,2(1)
	1000	2110 4001		
	H(11)	- O(1) - H(11)	114,3(8)	109,1(9)
	1000	1000 -4001		
	H(21)	- O(1) - H(22)	93(3)	95(3)
	1000	1000 1000		
	O(3)	- S(1) - O(4)	113,9(1)	114,0(1)
	1000	1000 1000		
	O(4)	- S(1) - O(4)	115,1(3)	115,2(4)
	1000	1000 -4001		
	O(3)	- S(1) - C(1)	104,4(3)	104,5(4)
	1000	1000 1000		
	O(4)	- S(1) - C(1)	103,8(2)	103,6(2)
	1000	1000 1000		
	F(1)	- C(1) - S(1)	109,5(5)	108,3(6)
	1000	1000 1000		
	F(2)	- C(1) - S(1)	109,7(4)	108,9(5)
	1000	1000 1000		
	F(1)	- C(1) - F(2)	109,3(5)	110,4(5)
	1000	1000 1000		
	F(2)	- C(1) - F(2)	109,4(6)	110,0(7)
	1000	1000 -4001		

TABELA V.12 - ÂNGULOS DIEDRAIS CARACTERISTICOS DOS POLIEDROS DE COORDENAÇÃO DOS COMPOSTOS $[Ln(H_2O)_9] (CF_3SO_3)_3$ [°]

Compostos	opostos(1C3)	opostos(//C3)	vizinhos(//C3)	v/h
idealizados*	180	146,4	26,4	1,17
Ln=Nd	180	140,4	22,8	1,17
Ln=Ho	180	138,8	21,4	1,17
*valores idealizados por Gussenberger & Muetterties				
Planos opostos (1C3):	0(2),0(2),0(2) e 0(2),0(2),0(2) 3010 1000 2110 6001 4001 5111			
Planos opostos (//):	0(1),0(2),0(2) e 0(1),0(2),0(2) 1000 4001 1000 2110 1000 4001			
Planos vizinhos (//C3):	0(1),0(2),0(2) e 0(1),0(2),0(2) 1000 4001 1000 3010 2110 5111			

TABELA V.13 - ARESTAS DOS POLIEDROS DE COORDENAÇÃO

Ln	tipo de aresta	valores medios	valores normalizados *	valor ** teorico
Nd	c	2,86Å	1,15	1,14
Ho		2,79	1,15	

Nd	h	2,99	1,20	1,22
Ho		2,89	1,19	

Nd	v	3,48	1,40	1,42
Ho		3,36	1,39	

* Normalizada com relacao ao valor medio Ln=0				
** Correspondente a n=6, ver cap.V, secão V-5				

TABELA V.14 - DISTANCIAS INTERATÔMICAS PARA OS POLIEDROS DE COORDENAÇÃO DOS $[\text{Ln} (\text{H}_2\text{O})_9] (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3 \cdot [\text{R}]$

Distancias Ln-O

Ln	O(1) 1000	O(2) 1000	distancia media*
Nd	2,568(3)	2,451(2)	2,49
Ho	2,526(4)	2,367(3)	2,42

arestas tipo-c

Ln		O(2) 1000	O(2) 3010
Nd	O(1) 1000	2,973(4)	2,745(4)
Ho	O(1) 1000	2,884(4)	2,691(4)

arestas tipo-h

	Nd	Ho
O(2) - O(2) 1000 2110	2,988(4)	2,891(4)

arestas tipo-v

	Nd	Ho
O(2) - O(2) 1000 4001	3,480(5)	3,357(6)

*Valor medio calculado entre o lantanideo e os nove oxigenios do poliedro de coordenacao.

TABELA V.15 - ALGUMAS DISTÂNCIAS Ln-O ENCONTRADAS NA LITERATURA
[Å]

$\text{Ln}[(\text{H}_2\text{O})_9](\text{C}_2\text{H}_3\text{SO}_4)_3$	Ln-Oc	Ln-Ob	Ln-O
Ln = Pr ⁽³⁹⁾	2,592(3)	2,470(2)	2,51
Ln = Yb ⁽³⁹⁾	2,518(4)	2,321(3)	2,39
Ln = Er ⁽³⁸⁾	2,52	2,37	2,42
Ln = Y ⁽³⁸⁾	2,55	2,37	2,43
Ln = Ho ⁽³⁷⁾	2,47(2)	2,37(1)	2,40

Pr > Ho > Y > Er > Yb

$\text{Ln}[(\text{H}_2\text{O})_9](\text{BrO}_3)_3$			
Ln = Pr ⁽³⁹⁾	2,52(1)	2,49(1)	2,50
Ln = Yb ⁽³⁹⁾	2,43(1)	2,32(1)	2,36
Ln = Nd ⁽³⁸⁾	2,51	2,47	2,48
Ln = Sm ⁽³⁶⁾	2,55(1)	2,46(1)	2,49

Pr > Nd > Sm > Yb

$\text{Ln}[(\text{H}_2\text{O})_9](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ *			
Ln = Nd	2,568(3)	2,451(2)	2,49
Ln = Ho	2,526(4)	2,367(3)	2,42

Nd > Ho

* Neste trabalho

Obs: Ln-O é a distância média do lantanídeo a todos os oxigênios do poliedro de coordenação.

TABELA V.16 - FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS E CALCULADOS PARA O
COMPOSTO $[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9] (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
0	1	0	571	-564	-6	10	0	738	-744	-4	14	0	427	414	-6	10	1	591	587	0	0	2	1694	-1814
-1	2	0	626	612	-5	10	0	568	575	0	1	1	849	868	-5	10	1	288	-280	0	1	2	177	178
0	2	0	757	-743	-4	10	0	58	36	-1	2	1	1270	-1318	-4	10	1	441	-444	-1	2	2	340	-341
-2	3	0	141	-141	-3	10	0	381	-372	0	2	1	1288	-1282	-3	10	1	447	445	0	2	2	683	683
-1	3	0	1296	-1310	-2	10	0	675	684	-2	3	1	1258	-1278	-2	10	1	190	-198	-2	3	2	491	-488
0	3	0	1101	1135	-1	10	0	171	-176	-1	3	1	544	532	-1	10	1	478	-485	-1	3	2	997	996
-3	4	0	492	-477	0	10	0	219	-206	0	3	1	283	288	0	10	1	399	410	0	3	2	936	-957
-2	4	0	62	-58	-10	11	0	518	507	-3	4	1	444	434	-10	11	1	62	35	-3	4	2	905	900
-1	4	0	1083	-1094	-9	11	0	358	-345	-2	4	1	203	203	-9	11	1	487	-491	-2	4	2	942	-937
0	4	0	639	-645	-8	11	0	235	-229	-1	4	1	1059	-1057	-8	11	1	201	205	-1	4	2	78	66
-4	5	0	1023	1034	-7	11	0	514	520	0	4	1	99	79	-7	11	1	174	194	0	4	2	627	624
-3	5	0	631	-609	-6	11	0	265	-254	-4	5	1	138	139	-6	11	1	623	-609	-4	5	2	875	-871
-2	5	0	1006	985	-5	11	0	410	-410	-3	5	1	1117	-1119	-5	11	1	265	262	-3	5	2	418	433
-1	5	0	896	910	-4	11	0	894	894	-2	5	1	459	439	-4	11	1	88	81	-2	5	2	750	713
0	5	0	292	259	-3	11	0	278	-283	-1	5	1	251	-238	-3	11	1	276	-276	-1	5	2	1416	-1421
-5	6	0	155	174	-2	11	0	176	-188	0	5	1	1102	-1217	-2	11	1	512	508	0	5	2	713	715
-4	6	0	127	104	-1	11	0	606	595	-5	6	1	1027	-1080	-1	11	1	83	-70	-5	6	2	102	104
-3	6	0	834	819	0	11	0	268	-254	-4	6	1	1169	1169	0	11	1	277	-274	-4	6	2	708	699
-2	6	0	792	-772	-11	12	0	269	-270	-3	6	1	82	-37	-11	12	1	462	-475	-3	6	2	1061	-1064
-1	6	0	841	-818	-10	12	0	55	25	-2	6	1	67	-72	-10	12	1	432	435	-2	6	2	99	-82
0	6	0	1118	1123	-9	12	0	375	361	-1	6	1	1424	1444	-9	12	1	98	-103	-1	6	2	686	687
-6	7	0	296	-294	-8	12	0	152	-161	0	6	1	76	38	-8	12	1	349	-354	0	6	2	607	-605
-5	7	0	941	933	-7	12	0	69	65	-6	7	1	570	561	-7	12	1	453	459	-6	7	2	92	105
-4	7	0	761	-729	-6	12	0	180	182	-5	7	1	36	-51	-6	12	1	105	105	-5	7	2	656	-661
-3	7	0	456	-441	-5	12	0	186	-179	-4	7	1	292	-287	-5	12	1	441	-439	-4	7	2	567	561
-2	7	0	530	527	-4	12	0	75	-84	-3	7	1	393	392	-4	12	1	353	356	-3	7	2	500	482
-1	7	0	982	-952	-3	12	0	216	212	-2	7	1	119	117	-3	12	1	156	153	-2	7	2	433	-424
0	7	0	725	-739	-2	12	0	370	-367	-1	7	1	533	-522	-2	12	1	358	-359	-1	7	2	348	347
-7	8	0	1133	1109	-1	12	0	226	-221	0	7	1	216	222	-1	12	1	283	276	0	7	2	347	342
-6	8	0	534	-541	0	12	0	333	341	-7	8	1	224	223	0	12	1	111	93	-7	8	2	516	-517
-5	8	0	106	-112	-12	13	0	121	-124	-6	8	1	887	-888	-12	13	1	385	383	-6	8	2	259	245
-4	8	0	457	455	-11	13	0	290	277	-5	8	1	428	404	-10	13	1	318	-312	-5	8	2	455	432
-3	8	0	445	-442	-10	13	0	130	-132	-4	8	1	256	-256	-9	13	1	484	493	-4	8	2	868	-892
-2	8	0	59	-25	-9	13	0	148	-149	-3	8	1	665	-658	-8	13	1	57	-77	-3	8	2	514	490
-1	8	0	745	726	-8	13	0	403	401	-2	8	1	618	621	-7	13	1	364	-373	-2	8	2	72	39
0	8	0	441	-442	-7	13	0	179	-170	-1	8	1	264	261	-6	13	1	493	490	-1	8	2	464	-462
-8	9	0	213	-227	-6	13	0	386	-388	0	8	1	649	-644	-5	13	1	174	-173	0	8	2	308	306
-7	9	0	488	-490	-5	13	0	376	362	-8	9	1	449	-448	-4	13	1	351	-345	-8	9	2	71	-86
-6	9	0	270	275	-4	13	0	243	-269	-7	9	1	375	376	-3	13	1	348	348	-7	9	2	62	48
-5	9	0	95	78	-3	13	0	57	56	-6	9	1	163	151	-2	13	1	134	-132	-6	9	2	436	-433
-4	9	0	392	-395	-2	13	0	246	248	-5	9	1	646	-642	-1	13	1	246	-259	-5	9	2	63	36
-3	9	0	586	577	-1	13	0	140	-136	-4	9	1	772	765	-10	14	1	59	-60	-4	9	2	139	140
-2	9	0	177	-171	-10	14	0	301	300	-3	9	1	202	199	-9	14	1	238	-234	-3	9	2	531	-526
-1	9	0	657	-639	-9	14	0	171	-169	-2	9	1	658	-661	-8	14	1	217	205	-2	9	2	120	123
0	9	0	530	537	-8	14	0	291	-281	-1	9	1	466	469	-7	14	1	60	50	-1	9	2	268	262
-9	10	0	411	-422	-7	14	0	417	417	-9	10	1	616	609	-6	14	1	302	-305	0	9	2	259	-259
-8	10	0	694	718	-6	14	0	64	-72	-8	10	1	119	-105	-5	14	1	274	280	-9	10	2	359	350
-7	10	0	217	-201	-5	14	0	206	-206	-7	10	1	279	-272	-4	14	1	53	29	-8	10	2	544	-551

TABELA V.16 - Continuação (1)

M	K	L	10FO	10FC	M	K	L	10FO	10FC	M	K	L	10FO	10FC	M	K	L	10FO	10FC	M	K	L	10FO	10FC
-7	10	2	511	515	-1	3	3	655	-684	-2	10	3	154	141	-4	6	4	164	-167	-1	11	4	543	549
-9	10	2	293	296	0	3	3	545	-519	-1	10	3	377	381	-3	6	4	493	500	-9	12	4	219	213
-5	10	2	543	-538	-3	4	3	900	-907	0	10	3	349	-336	-2	6	4	159	-166	-8	12	4	107	-111
-4	10	2	490	491	-2	4	3	318	-309	-10	11	3	103	-120	-1	6	4	356	-362	-6	12	4	229	229
-3	10	2	304	309	-1	4	3	109	100	-9	11	3	564	565	0	6	4	648	662	-5	12	4	163	-152
-2	10	2	168	-155	0	4	3	530	-522	-8	11	3	205	-205	-6	7	4	213	-199	-4	12	4	155	-157
-1	10	2	83	-89	-4	5	3	290	-283	-7	11	3	111	-105	-5	7	4	396	382	-3	12	4	236	244
0	10	2	247	253	-3	5	3	900	897	-6	11	3	627	638	-4	7	4	620	-606	0	1	5	553	550
-10	11	2	378	-380	-2	5	3	554	-558	-5	11	3	375	-368	-3	7	4	121	-119	-1	2	5	450	-435
-9	11	2	261	268	-1	5	3	30	48	-4	11	3	136	141	-2	7	4	393	387	0	2	5	686	-688
-8	11	2	399	401	0	5	3	944	945	-3	11	3	276	276	-1	7	4	386	-392	-2	3	5	536	-536
-7	11	2	663	-648	-5	6	3	770	781	-2	11	3	375	-390	0	7	4	512	-517	-1	3	5	566	594
-6	11	2	508	529	-4	6	3	450	-454	-1	11	3	172	183	-7	8	4	680	673	0	3	5	100	101
-5	11	2	325	321	-3	6	3	153	-153	0	11	3	229	234	-6	8	4	337	-338	-3	4	5	329	332
-4	11	2	932	-948	-2	6	3	684	695	-11	12	3	320	333	-5	8	4	342	-325	-2	4	5	141	153
-3	11	2	334	335	-1	6	3	665	-681	-10	12	3	381	-384	-4	8	4	588	588	-1	4	5	274	-280
-2	11	2	252	251	0	6	3	124	-114	-9	12	3	61	59	-3	8	4	337	-345	0	4	5	200	204
-1	11	2	653	-650	-6	7	3	731	-728	-8	12	3	238	240	-2	8	4	70	-47	-4	5	5	72	-75
0	11	2	275	272	-5	7	3	46	14	-7	12	3	292	-304	-1	8	4	750	761	-3	5	5	576	-582
-11	12	2	184	174	-4	7	3	285	285	-6	12	3	104	-95	0	8	4	402	-404	-2	5	5	415	423
-10	12	2	159	161	-3	7	3	490	-470	-5	12	3	354	360	-8	9	4	41	-20	-1	5	5	131	-141
-9	12	2	399	-402	-2	7	3	276	272	-4	12	3	290	-282	-7	9	4	137	-136	0	5	5	630	-620
-8	12	2	179	180	-1	7	3	275	283	-3	12	3	266	-272	-6	9	4	379	384	-5	6	5	544	-560
-7	12	2	116	-129	0	7	3	299	-301	-2	12	3	414	413	-5	9	4	221	232	-4	6	5	580	605
-6	12	2	368	-377	-7	8	3	70	-48	-1	12	3	238	-251	-4	9	4	172	-168	-3	6	5	36	-3
-5	12	2	310	315	-6	8	3	826	835	-9	13	3	424	-429	-3	9	4	468	475	-2	6	5	196	-202
-4	12	2	183	177	-5	8	3	518	-514	-8	13	3	127	118	-2	9	4	161	-173	-1	6	5	721	732
-3	12	2	357	-370	-4	8	3	337	337	-7	13	3	356	353	-1	9	4	362	-363	0	6	5	61	-17
-2	12	2	247	213	-3	8	3	756	756	-6	13	3	363	-356	0	9	4	473	477	-6	7	5	459	452
-1	12	2	279	285	-2	8	3	369	-355	-5	13	3	133	146	-9	10	4	295	-294	-5	7	5	68	-60
0	12	2	428	-438	-1	8	3	101	-79	-4	13	3	337	342	-8	10	4	560	560	-4	7	5	150	-148
-11	13	2	437	-430	0	8	3	246	246	0	0	4	1740	1799	-7	10	4	285	-288	-3	7	5	235	239
-10	13	2	173	165	-8	9	3	294	275	0	1	4	652	-654	-6	10	4	346	-346	-2	7	5	106	-117
-9	13	2	254	262	-7	9	3	142	-137	-1	2	4	734	723	-5	10	4	300	302	-1	7	5	445	-448
-8	13	2	403	-414	-6	9	3	263	-256	0	2	4	613	-594	-4	10	4	175	-172	0	7	5	196	206
-7	13	2	312	312	-5	9	3	319	317	-2	3	4	62	46	-3	10	4	374	-379	-7	8	5	89	73
-6	13	2	191	186	-4	9	3	571	-580	-1	3	4	371	-364	-2	10	4	235	243	-6	8	5	651	-647
-5	13	2	288	-288	-3	9	3	341	-359	0	3	4	700	715	-1	10	4	71	-62	-5	8	5	292	304
-4	13	2	129	130	-2	9	3	597	598	-3	4	4	68	-68	0	10	4	259	-259	-4	8	5	115	-122
-3	13	2	133	133	-1	9	3	485	-493	-2	4	4	442	460	-10	11	4	317	320	-3	8	5	481	-488
-2	13	2	256	-260	0	9	3	255	-253	-1	4	4	248	-243	-9	11	4	234	-231	-2	8	5	322	320
-8	14	2	233	221	-9	10	3	573	-583	0	4	4	311	-334	-8	11	4	313	-319	-1	8	5	83	80
-7	14	2	345	-348	-8	10	3	27	21	-4	5	4	435	428	-7	11	4	447	444	0	8	5	366	-373
-6	14	2	52	-27	-7	10	3	186	185	-3	5	4	669	-676	-6	11	4	148	-141	-8	9	5	359	-368
0	1	3	628	-646	-6	10	3	773	-776	-2	5	4	73	26	-5	11	4	374	-369	-7	9	5	273	273
-1	2	3	44	9	-5	10	3	225	224	-1	5	4	845	861	-4	11	4	656	671	-6	9	5	126	129
0	2	3	699	706	-4	10	3	312	300	0	5	4	493	-479	-3	11	4	307	-308	-5	9	5	360	-353
-2	3	3	1011	1006	-3	10	3	445	-454	-5	6	4	278	-273	-2	11	4	160	-169	-4	9	5	448	455

TABELA V.16 - Continuação (2)

M	K	L	10FO	10FC	M	K	L	10FO	10FC	M	K	L	10FO	10FC	M	K	L	10FO	10FC	M	K	L	10FO	10FC
-3	9	5	163	170	-4	7	6	301	312	-6	12	6	203	-202	-4	9	7	360	-369	0	8	8	184	-179
-2	9	5	449	-472	-3	7	6	348	358	-5	12	6	191	191	-3	9	7	80	-50	-8	9	8	85	-44
-1	9	5	440	438	-2	7	6	333	-342	0	1	7	245	-233	-2	9	7	271	273	-7	9	8	68	-76
0	9	5	94	94	-1	7	6	254	253	-1	2	7	242	237	-1	9	7	226	-222	-6	9	8	173	168
-9	10	5	487	489	0	7	6	230	233	0	2	7	437	426	-6	10	7	382	-307	-4	9	8	101	-104
-8	10	5	80	-74	-7	8	6	339	-346	-2	3	7	359	352	-5	10	7	161	152	-3	9	8	190	195
-7	10	5	195	-195	-6	8	6	282	284	-1	3	7	382	-372	-4	10	7	193	184	-2	9	8	79	-72
-6	10	5	394	383	-5	8	6	116	121	0	3	7	65	-63	0	0	8	687	669	-1	9	8	159	-159
-5	10	5	88	-76	-4	8	6	410	-428	-3	4	7	232	-224	0	1	8	216	-210	0	9	8	195	203
-4	10	5	263	-257	-3	8	6	236	229	-2	4	7	194	-198	-1	2	8	287	278	-8	10	8	261	255
-3	10	5	264	266	-2	8	6	57	-48	-1	4	7	338	344	0	2	8	189	-177	-7	10	8	126	-133
-2	10	5	187	-114	-1	8	6	297	-299	0	4	7	170	-174	-2	3	8	55	-19	-6	10	8	164	-160
-1	10	5	297	-296	0	8	6	129	129	-3	5	7	527	528	-1	3	8	228	-218	-5	10	8	167	178
-7	11	5	146	148	-8	9	6	26	18	-2	5	7	267	-272	0	3	8	362	354	-4	10	8	132	-120
-6	11	5	384	-385	-7	9	6	120	125	-1	5	7	68	18	-3	4	8	184	-186	-3	10	8	148	-144
-5	11	5	209	212	-6	9	6	233	-238	0	5	7	412	411	-2	4	8	219	213	-2	10	8	171	167
-4	11	5	69	55	-5	9	6	65	52	-5	6	7	386	391	-1	4	8	189	-188	0	1	9	235	231
0	0	6	1168	-1144	-4	9	6	144	148	-4	6	7	390	-399	0	4	8	201	-191	-1	2	9	67	-66
0	1	6	235	246	-3	9	6	253	-258	-3	6	7	77	-77	-4	5	8	264	267	0	2	9	289	-277
-1	2	6	195	-187	-2	9	6	86	77	-2	6	7	240	239	-3	5	8	238	-236	-2	3	9	226	-216
0	2	6	190	183	-1	9	6	210	211	-1	6	7	442	-451	-2	5	8	73	-58	-1	3	9	224	208
-2	3	6	108	-110	0	9	6	143	-149	0	6	7	40	-8	-1	5	8	326	322	0	3	9	69	36
-1	3	6	468	464	-9	10	6	191	188	-6	7	7	234	-230	0	5	8	167	-157	-3	4	9	222	208
0	3	6	700	-705	-8	10	6	354	-354	-5	7	7	46	4	-5	6	8	69	-47	-2	4	9	63	3
-3	4	6	382	388	-7	10	6	192	192	-4	7	7	159	159	-4	6	8	75	-85	-1	4	9	99	-98
-2	4	6	342	-344	-6	10	6	239	232	-3	7	7	201	-197	-3	6	8	276	269	0	4	9	119	118
-1	4	6	322	313	-5	10	6	398	-391	-2	7	7	18	31	-2	6	8	73	-83	-4	5	9	60	-22
0	4	6	348	335	-4	10	6	194	203	-1	7	7	217	232	-1	6	8	193	-186	-3	5	9	252	-238
-4	5	6	492	-493	-3	10	6	191	195	0	7	7	74	-73	0	6	8	282	283	-2	5	9	185	180
-3	5	6	198	207	-2	10	6	250	-240	-7	8	7	75	-70	-6	7	8	184	-96	-1	5	9	67	-59
-2	5	6	126	117	-1	10	6	49	34	-6	8	7	354	350	-5	7	8	249	244	0	5	9	255	-239
-1	5	6	518	-519	0	10	6	113	105	-5	8	7	236	-230	-4	7	8	222	-211	-5	6	9	234	-225
0	5	6	113	108	-9	11	6	167	170	-4	8	7	64	44	-3	7	8	183	-184	-4	6	9	175	176
-5	6	6	52	-37	-8	11	6	166	163	-3	8	7	312	328	0	7	8	196	-193	-3	6	9	50	-3
-4	6	6	357	376	-7	11	6	378	-377	-2	8	7	237	-231	-7	8	8	288	262	-2	6	9	153	-150
-3	6	6	543	-547	-6	11	6	279	278	-1	8	7	95	-75	-6	8	8	173	-170	-1	6	9	265	254
-2	6	6	105	105	-5	11	6	140	136	0	8	7	182	185	-5	8	8	131	-132	0	6	9	72	30
-1	6	6	380	381	-4	11	6	489	-498	-8	9	7	186	190	-4	8	8	279	279	-5	7	9	65	-16
0	6	6	400	-405	-3	11	6	184	184	-7	9	7	182	-171	-3	8	8	197	-193	-4	7	9	67	-58
-6	7	6	211	219	-2	11	6	148	147	-6	9	7	33	-27	-2	8	8	44	-49	-3	7	9	169	166
-5	7	6	391	-390	-7	12	6	51	-47	-5	9	7	271	266	-1	8	8	327	328	-2	7	9	60	-59

TABELA V.17 - FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS E CALCULADOS PARA O

COMPOSTO $[\text{H}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_9] (\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

M	K	L	FO	FC	M	K	L	FO	FC	M	K	L	FO	FC	M	K	L	FO	FC	M	K	L	FO	FC
0	1	0	61	-61	-6	10	0	74	-75	-8	14	0	25	-25	0	7	1	41	43	-2	12	1	35	-34
-1	2	0	82	83	-5	10	0	59	59	-7	14	0	40	41	-7	8	1	29	29	-1	12	1	29	28
0	2	0	84	-84	-4	10	0	10	-8	-6	14	0	7	-7	-6	8	1	94	-92	0	12	1	9	5
-2	3	0	17	-17	-3	10	0	38	-38	-5	14	0	22	-22	-5	8	1	49	48	-12	13	1	39	39
-1	3	0	136	-142	-2	10	0	75	76	-4	14	0	41	41	-4	8	1	27	-27	-10	13	1	37	-37
0	3	0	116	118	-1	10	0	23	-23	-3	14	0	23	-22	-3	8	1	80	-80	-9	13	1	49	49
-3	4	0	57	-58	0	10	0	25	-24	-2	14	0	19	-19	-2	8	1	67	67	-8	13	1	8	-3
-2	4	0	15	15	-10	11	0	51	52	-1	14	0	33	32	-1	8	1	35	34	-7	13	1	46	-47
-1	4	0	121	-123	-9	11	0	42	-41	-12	15	0	37	36	0	8	1	63	-63	-6	13	1	50	49
0	4	0	80	-82	-8	11	0	28	-27	-11	15	0	26	-27	-8	9	1	51	-52	-5	13	1	12	-13
-4	5	0	109	110	-7	11	0	59	60	-10	15	0	7	-9	-7	9	1	52	53	-4	13	1	38	-38
-3	5	0	52	-51	-6	11	0	20	-18	-9	15	0	45	48	-6	9	1	17	16	-3	13	1	39	39
-2	5	0	106	103	-5	11	0	48	-49	-8	15	0	30	-29	-5	9	1	72	-72	-2	13	1	11	-12
-1	5	0	99	101	-4	11	0	87	87	-7	15	0	16	-16	-4	9	1	75	73	-1	13	1	29	-29
0	5	0	6	-6	-3	11	0	23	-23	-6	15	0	32	33	-3	9	1	18	18	0	13	1	29	28
-5	6	0	6	4	-2	11	0	21	-22	-5	15	0	23	-23	-2	9	1	72	-73	-13	14	1	9	-4
-4	6	0	16	14	-1	11	0	63	62	-4	15	0	11	-9	-1	9	1	56	56	-12	14	1	17	-18
-3	6	0	111	114	0	11	0	28	-27	-3	15	0	24	23	0	9	1	8	8	-11	14	1	22	22
-2	6	0	68	-65	-11	12	0	32	-32	-9	16	0	24	-25	-9	10	1	67	66	-10	14	1	11	-8
-1	6	0	88	-88	-10	12	0	7	-4	-8	16	0	38	39	-8	10	1	9	-5	-9	14	1	25	-25
0	6	0	105	107	-9	12	0	42	42	-7	16	0	22	-22	-7	10	1	37	-37	-8	14	1	24	24
-6	7	0	43	-43	-8	12	0	24	-25	0	1	1	97	98	-6	10	1	73	71	-7	14	1	6	4
-5	7	0	95	95	-7	12	0	8	4	-1	2	1	127	-126	-5	10	1	29	-28	-6	14	1	33	-34
-4	7	0	80	-77	-6	12	0	29	30	0	2	1	159	-153	-4	10	1	59	-59	-5	14	1	31	31
-3	7	0	40	-39	-5	12	0	26	-25	-2	3	1	126	-128	-3	10	1	52	52	-4	14	1	6	4
-2	7	0	71	70	-4	12	0	15	-16	-1	3	1	68	67	-2	10	1	17	-16	-3	14	1	32	-33
-1	7	0	95	-92	-3	12	0	31	30	0	3	1	20	21	-1	10	1	55	-57	-2	14	1	35	35
0	7	0	81	-82	-2	12	0	34	-35	-3	4	1	60	60	0	10	1	46	46	-1	14	1	8	2
-7	8	0	114	112	-1	12	0	23	-25	-2	4	1	13	12	-10	11	1	5	4	-12	15	1	6	3
-6	8	0	57	-58	0	12	0	36	37	-1	4	1	118	-116	-9	11	1	48	-48	-11	15	1	26	-26
-5	8	0	13	-15	-12	13	0	13	-11	0	4	1	22	21	-8	11	1	21	20	-10	15	1	28	29
-4	8	0	58	59	-11	13	0	30	30	-4	5	1	3	3	-7	11	1	16	17	-9	15	1	10	1
-3	8	0	57	-57	-10	13	0	13	-14	-3	5	1	122	-122	-6	11	1	57	-57	-8	15	1	22	-23
-2	8	0	9	-10	-9	13	0	17	-18	-2	5	1	59	58	-5	11	1	35	36	-7	15	1	29	29
-1	8	0	91	93	-8	13	0	43	42	-1	5	1	23	-21	-4	11	1	11	7	-5	15	1	23	-23
0	8	0	47	-46	-7	13	0	14	-16	0	5	1	123	-125	-3	11	1	36	-35	-4	15	1	21	21
-8	9	0	26	-27	-6	13	0	38	-37	-5	6	1	106	-103	-2	11	1	58	58	-3	16	1	5	2
-7	9	0	40	-41	-5	13	0	40	40	-4	6	1	128	125	-1	11	1	9	-8	0	0	2	182	-204
-6	9	0	39	40	-4	13	0	30	-32	-3	6	1	4	-5	0	11	1	37	-36	0	1	2	24	24
-5	9	0	2	-5	-3	13	0	6	5	-2	6	1	17	-18	-11	12	1	50	-50	-1	2	2	53	-53
-4	9	0	48	-50	-2	13	0	32	31	-1	6	1	150	154	-10	12	1	44	44	0	2	2	74	73
-3	9	0	57	56	-1	13	0	17	-17	0	6	1	7	7	-9	12	1	12	-13	-2	3	2	44	-40
-2	9	0	22	-22	0	13	0	10	-6	-6	7	1	76	76	-8	12	1	39	-40	-1	3	2	111	110
-1	9	0	58	-56	-13	14	0	27	28	-5	7	1	5	2	-7	12	1	47	49	0	3	2	101	-104
0	9	0	63	64	-12	14	0	20	-21	-4	7	1	32	-34	-6	12	1	12	12	-3	4	2	101	96
-9	10	0	51	-52	-11	14	0	14	-16	-3	7	1	44	43	-5	12	1	41	-40	-2	4	2	97	-97
-8	10	0	81	83	-10	14	0	31	29	-2	7	1	7	2	-4	12	1	35	34	-1	4	2	20	20
-7	10	0	19	-18	-9	14	0	13	-16	-1	7	1	53	-52	-3	12	1	10	10	0	4	2	63	62

TABELA V.17 - Continuação. (1)

M	K	L	FO	FC	M	K	L	FO	FC	M	K	L	FO	FC	M	K	L	FO	FC	M	K	L	FO	FC
-4	5	2	108	-105	-7	11	2	66	-65	-9	15	2	35	-36	-2	9	3	66	67	0	13	3	28	-27
-3	5	2	47	48	-6	11	2	47	50	-8	15	2	17	16	-1	9	3	44	-45	-12	14	3	26	25
-2	5	2	83	77	-5	11	2	39	39	-7	15	2	16	16	0	9	3	29	-29	-11	14	3	15	-15
-1	5	2	162	-161	-4	11	2	97	-98	-6	15	2	27	-26	-9	10	3	62	-63	-10	14	3	7	1
0	5	2	76	73	-3	11	2	31	30	-5	15	2	17	16	-8	10	3	8	-1	-9	14	3	33	33
-5	6	2	17	16	-2	11	2	30	30	-4	15	2	24	24	-7	10	3	30	30	-8	14	3	24	-24
-4	6	2	76	74	-1	11	2	65	-66	0	1	3	63	-65	-6	10	3	91	-91	-7	14	3	9	1
-3	6	2	115	-113	0	11	2	26	27	-1	2	3	7	-1	-5	10	3	25	25	-6	14	3	31	31
-2	6	2	7	-7	-11	12	2	23	23	0	2	3	75	76	-4	10	3	41	40	-5	14	3	32	-33
-1	6	2	71	69	-10	12	2	15	17	-2	3	3	125	124	-3	10	3	54	-55	-4	14	3	8	-2
0	6	2	71	-70	-9	12	2	46	-46	-1	3	3	75	-79	-2	10	3	16	15	-3	14	3	28	29
-6	7	2	21	21	-8	12	2	32	32	0	3	3	63	-60	-1	10	3	42	41	-2	14	3	34	-33
-5	7	2	75	-74	-7	12	2	9	-7	-3	4	3	95	-94	0	10	3	40	-39	-9	15	3	6	-5
-4	7	2	67	65	-6	12	2	47	-46	-2	4	3	27	-26	-10	11	3	12	-13	-8	15	3	12	12
-3	7	2	56	55	-5	12	2	38	38	-1	4	3	29	27	-9	11	3	53	51	-7	15	3	21	-21
-2	7	2	65	-64	-4	12	2	21	21	0	4	3	74	-70	-8	11	3	22	-23	-6	15	3	8	-7
-1	7	2	35	35	-3	12	2	43	-43	-4	5	3	33	-32	-7	11	3	10	-8	0	0	4	172	183
0	7	2	44	44	-2	12	2	24	24	-3	5	3	112	111	-6	11	3	60	59	0	1	4	71	-72
-7	8	2	55	-54	-1	12	2	29	31	-2	5	3	69	-69	-5	11	3	48	-49	-1	2	4	88	88
-6	8	2	29	29	0	12	2	46	-46	-1	5	3	7	-4	-4	11	3	18	18	0	2	4	68	-67
-5	8	2	55	52	-12	13	2	30	30	0	5	3	110	109	-3	11	3	35	36	-2	3	4	5	5
-4	8	2	-97	-99	-11	13	2	44	-43	-5	6	3	84	83	-2	11	3	45	-47	-1	3	4	48	-46
-3	8	2	57	54	-10	13	2	16	16	-4	6	3	58	-57	-1	11	3	12	15	0	3	4	80	82
-2	8	2	17	17	-9	13	2	28	28	-3	6	3	28	-28	0	11	3	30	30	-3	4	4	15	-16
-1	8	2	60	-58	-8	13	2	44	-43	-2	6	3	82	81	-11	12	3	38	38	-2	1	4	57	57
0	8	2	40	39	-7	13	2	33	33	-1	6	3	70	-69	-10	12	3	41	-41	-1	4	4	32	-30
-8	9	2	4	-4	-6	13	2	20	18	0	6	3	7	-4	-9	12	3	8	7	0	4	4	32	-33
-7	9	2	7	-4	-5	13	2	34	-34	-6	7	3	86	-85	-8	12	3	27	28	-4	5	4	60	59
-6	9	2	51	-50	-4	13	2	21	22	-5	7	3	5	1	-7	12	3	37	-38	-3	5	4	75	-74
-5	9	2	12	11	-3	13	2	11	13	-4	7	3	37	37	-6	12	3	10	-9	-2	5	4	13	-13
-4	9	2	16	16	-2	13	2	31	-32	-3	7	3	66	-64	-5	12	3	36	36	-1	5	4	102	103
-3	9	2	56	-57	-1	13	2	10	10	-2	7	3	29	28	-4	12	3	27	-25	0	5	4	54	-53
-2	9	2	19	19	0	13	2	10	10	-1	7	3	36	36	-3	12	3	24	-24	-5	6	4	30	-29
-1	9	2	29	29	-13	14	2	25	-25	0	7	3	37	-37	-2	12	3	38	37	-4	6	4	23	-23
0	9	2	32	-32	-12	14	2	10	7	-7	8	3	11	-10	-1	12	3	26	-28	-3	6	4	54	54
-9	10	2	37	36	-11	14	2	32	33	-6	8	3	94	95	0	12	3	11	-10	-2	6	4	19	-19
-8	10	2	69	-70	-10	14	2	36	-36	-5	8	3	51	-49	-12	13	3	38	-38	-1	6	4	37	-37
-7	10	2	48	47	-9	14	2	10	6	-4	8	3	25	24	-11	13	3	8	-8	0	6	4	73	73
-6	10	2	36	36	-8	14	2	21	20	-3	8	3	78	78	-10	13	3	40	41	-6	7	4	23	-21
-5	10	2	62	-62	-7	14	2	38	-37	-2	8	3	41	-41	-9	13	3	46	-45	-5	7	4	49	48
-4	10	2	48	47	-6	14	2	7	-2	-1	8	3	8	-8	-8	13	3	11	6	-4	7	4	74	-72
-3	10	2	25	25	-5	14	2	29	29	0	8	3	26	26	-7	13	3	43	43	-3	7	4	20	-20
-2	10	2	22	-21	-4	14	2	48	-48	-6	9	3	35	33	-6	13	3	41	-40	-2	7	4	53	52
-1	10	2	7	3	-3	14	2	10	9	-7	9	3	13	-14	-5	13	3	14	13	-1	7	4	35	-36
0	10	2	23	22	-2	14	2	31	32	-6	9	3	13	-13	-4	13	3	38	40	0	7	4	55	-55
-10	11	2	41	-42	-1	14	2	34	-34	-5	9	3	42	42	-3	13	3	35	-35	-7	8	4	68	67
-9	11	2	29	27	-11	15	2	17	16	-4	9	3	65	-64	-2	13	3	6	2	-6	8	4	37	-35
-8	11	2	43	42	-10	15	2	12	12	-3	9	3	35	-36	-1	13	3	35	36	-5	8	4	43	-41

TABELA V.17 - Continuação (2)

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC
-4	8	4	69	69	-10	13	4	22	-22	-1	8	5	8	9	-4	13	5	28	-28	-8	10	6	43	-44
-3	8	4	42	-42	-9	13	4	19	-18	0	8	5	45	-45	0	0	6	137	-141	-7	10	6	19	19
-2	8	4	13	-14	-8	13	4	30	28	-8	9	5	44	-44	0	1	6	30	32	-6	10	6	29	29
-1	8	4	86	84	-7	13	4	22	-22	-7	9	5	34	34	-1	2	6	31	-31	-5	10	6	42	-43
0	8	4	49	-50	-6	13	4	19	-19	-6	9	5	9	10	0	2	6	26	26	-4	10	6	20	20
-8	9	4	10	-8	-5	13	4	25	25	-5	9	5	43	-43	-2	3	6	8	-8	-3	10	6	28	28
-7	9	4	8	-8	-4	13	4	23	-23	-4	9	5	48	48	-1	3	6	52	52	-2	10	6	29	-29
-6	9	4	44	45	-3	13	4	8	4	-3	9	5	21	22	0	3	6	77	-79	-1	10	6	8	9
-5	9	4	13	14	-2	13	4	21	22	-2	9	5	55	-56	-3	4	6	40	40	0	10	6	11	12
-4	9	4	17	-16	-10	14	4	26	26	-1	9	5	48	49	-2	4	6	40	-40	-9	11	6	19	20
-3	9	4	53	54	-9	14	4	10	-9	0	9	5	14	13	-1	4	6	41	40	-8	11	6	18	17
-2	9	4	21	-21	-8	14	4	19	-19	-9	10	5	47	48	0	4	6	39	38	-7	11	6	41	-41
-1	9	4	39	-39	-7	14	4	38	38	-8	10	5	7	-5	-4	5	6	59	-59	-6	11	6	24	25
0	9	4	50	50	-5	14	4	16	-17	-7	10	5	29	-30	-3	5	6	25	25	-5	11	6	19	20
-9	10	4	33	-34	-4	14	4	36	35	-6	10	5	46	45	-2	5	6	11	10	-4	11	6	53	-52
-8	10	4	68	68	0	1	5	69	71	-5	10	5	11	-6	-1	5	6	61	-62	-3	11	6	14	16
-7	10	4	27	-28	-1	2	5	46	-45	-4	10	5	34	-34	0	5	6	19	18	-2	11	6	17	18
-6	10	4	38	-38	0	2	5	83	-84	-3	10	5	35	35	-5	6	6	7	-3	-6	12	6	25	-26
-5	10	4	38	38	-2	3	5	67	-65	-2	10	5	12	-12	-4	6	6	34	35	0	1	7	26	-26
-4	10	4	19	-18	-1	3	5	68	71	-1	10	5	40	-39	-3	6	6	63	-62	-1	2	7	27	27
-3	10	4	33	-32	0	3	5	22	21	0	10	5	37	37	-2	6	6	12	15	0	2	7	51	51
-2	10	4	27	27	-3	4	5	43	43	-10	11	5	8	3	-1	6	6	43	43	-2	3	7	44	-43
-1	10	4	14	-14	-2	4	5	7	6	-9	11	5	33	-33	0	6	6	49	-48	-1	3	7	44	-44
0	10	4	26	-26	-1	4	5	32	-31	-8	11	5	17	17	-6	7	6	26	26	0	3	7	9	-5
-10	11	4	37	38	0	4	5	28	28	-7	11	5	14	13	-5	7	6	47	-47	-3	4	7	30	-30
-9	11	4	23	-22	-4	5	5	11	-12	-6	11	5	39	-39	-4	7	6	37	38	-2	4	7	21	-22
-8	11	4	36	-35	-3	5	5	66	-64	-5	11	5	25	26	-3	7	6	39	40	-1	4	7	44	45
-7	11	4	48	47	-2	5	5	52	52	-4	11	5	9	6	-2	7	6	42	-43	0	4	7	23	-24
-6	11	4	14	-15	-1	5	5	14	-15	-3	11	5	27	-27	-1	7	6	29	29	-4	5	7	6	-3
-5	11	4	42	-43	0	5	5	70	-70	-2	11	5	39	39	0	7	6	31	30	-3	5	7	66	65
-4	11	4	74	74	-5	6	5	58	-58	-1	11	5	9	-7	-7	8	6	41	-42	-2	5	7	33	-34
-3	11	4	28	-27	-4	6	5	66	67	0	11	5	23	-23	-6	8	6	31	31	-1	5	7	6	0
-2	11	4	25	-24	-3	6	5	6	-4	-11	12	5	30	-30	-5	8	6	16	17	0	5	7	48	49
-1	11	4	56	58	-2	6	5	24	-24	-10	12	5	34	34	-4	8	6	50	-49	-5	6	7	45	47
0	11	4	21	-20	-1	6	5	80	82	-9	12	5	8	-8	-3	8	6	28	28	-4	6	7	47	-47
-11	12	4	22	-22	-6	7	5	64	62	-8	12	5	24	-24	-2	8	6	8	3	-3	6	7	11	-11
-10	12	4	7	-2	-5	7	5	9	-7	-7	12	5	30	30	-1	8	6	43	-43	-2	6	7	31	31
-9	12	4	30	31	-4	7	5	18	-16	-6	12	5	13	14	0	8	6	17	18	-1	6	7	54	-53
-8	12	4	20	-20	-3	7	5	32	33	-5	12	5	29	-28	-8	9	6	8	8	0	6	7	6	-2
-7	12	4	7	-6	-2	7	5	16	-17	-4	12	5	22	21	-7	9	6	12	13	-6	7	7	30	-30
-6	12	4	31	30	-1	7	5	49	-49	-3	12	5	8	4	-6	9	6	28	-29	-5	7	7	6	-2
-5	12	4	20	-20	0	7	5	31	31	-2	12	5	24	-22	-5	9	6	9	9	-4	7	7	23	24
-4	12	4	18	-18	-7	8	5	14	12	-1	12	5	21	22	-4	9	6	18	18	-3	7	7	25	-26
-3	12	4	31	31	-6	8	5	73	-73	-9	13	5	33	35	-3	9	6	30	-30	-2	7	7	6	3
-2	12	4	29	-30	-5	8	5	31	32	-8	13	5	6	-4	-2	9	6	13	11	-1	7	7	26	27
-1	12	4	17	-17	-4	8	5	13	-13	-7	13	5	35	-36	-1	9	6	22	22	0	7	7	14	-13
0	12	4	34	34	-3	8	5	53	-53	-6	13	5	32	31	0	9	6	21	-22	-7	8	7	10	-11
-11	13	4	30	25	-2	8	5	41	40	-5	13	5	9	-10	-9	10	6	24	25	-6	8	7	40	40

APÊNCIDE I

MÉTODO DE WILSON

O refinamento de um modelo estrutural obtido, por exemplo, pelo método de Patterson, ou a aplicação de "Métodos Diretos" de determinação de fases de fatores de estrutura, requerem o conhecimento aproximado do fator de temperatura médio e do fator de escala entre os fatores de estrutura observados e calculados (G).

O valor do parâmetro de vibração isotrópico médio, U_m , é uma boa aproximação para os parâmetros de vibração iniciais dos átomos. Esse valor é calculado juntamente com o fator de escala G, supondo que todos os átomos vibram com a mesma intensidade na estrutura, através do método de Wilson.

Método de Wilson

Considerando que, num cristal, os átomos vibram em torno da posição de equilíbrio, e a magnitude dessa vibração depende da temperatura, tem-se que para um átomo real, o fator de espalhamento é dado pela expressão:

$$f_j = f_{oj} \exp[-B_j (\sin^2 \theta / \lambda^2)] \quad (\text{AI-1})$$

onde

f_{oj} : é o fator de espalhamento para o jº átomo em repouso

B: fator de temperatura isotrópico para o jº átomo.

A amplitude quadrada média de vibração ($\bar{u}^2=U$) relaciona-se com B da seguinte forma:

$$B = 8\pi^2 \bar{u}^2 = 8\pi^2 U \quad (\text{AI-2})$$

Define-se a intensidade observada média, já corrigida para os efeitos L_p , como sendo

$$\bar{I}_{\text{rel}} = \langle |F_{\text{rel}}|^2 \rangle \quad (\text{AI-3})$$

Se a cela unitária contém N átomos, a intensidade média teórica é dada pela equação abaixo (eq. AI-4)

$$\bar{I}_{\text{abs}} = \sum_{j=1}^N f_j^2 \quad (\text{AI-4})$$

mas os f_j requeridos nessa equação são os que descrevem os átomos como eles estão no cristal i. é, com o movimento térmico incluído, portanto AI-4 fica:

$$\bar{I}_{\text{abs}} = \sum_{j=1}^N f_{oj} \exp[-2B(\sin^2 \theta / \lambda^2)] \quad (\text{AI-5})$$

onde o termo exponencial será o mesmo para todos os átomos e o valor de B deve ser encontrado.

Então,

$$\bar{I}_{\text{abs}} = \exp[-2B(\sin^2 \theta / \lambda^2)] \sum_{j=1}^N (f_{oj})^2 \quad (\text{AI-6})$$

tem-se que,

$$\bar{I}_{\text{rel}} = C \bar{I}_{\text{abs}} \quad (\text{AI-7})$$

onde "C" é uma constante de propriedade

logo,

$$\bar{I}_{rel} = C \exp[-2B(\sin^2 \theta / \lambda^2)] \sum_{j=1}^N (f_{oj})^2 \quad (AI-8)$$

fazendo

$$RI = \frac{\bar{I}_{rel}}{\sum_{j=1}^N f_{oj}^2} = C \exp[-2B(\sin^2 \theta / \lambda^2)] \quad (AI-9)$$

e tomando os logaritmos de ambos os lados, fica

$$\ln \left[\frac{\bar{I}_{rel}}{\sum_{j=1}^N f_{oj}^2} \right] = \ln C - 2B(\sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (AI-10)$$

Para se obter C e B, constrói-se um gráfico de RI X $(\sin^2 \theta / \lambda^2)$ da seguinte maneira:

a) Divide-se os dados em intervalos de $(\sin \theta / \lambda)^2$.

b) Para cada intervalo calcula-se

$$i) \bar{I}_{rel} = \langle |F_{rel}|^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n |F_{jrel}|^2 \quad (AI-11)$$

onde n é o número de reflexões no intervalo em consideração.

e

$$ii) \sum_{j=1}^N \bar{f}_{oj}$$

onde

N é o número de átomos na cela unitária

$\bar{f}_{oj}$ é o fator de espalhamento para o j º átomo em repouso com relação ao valor médio de $\sin \theta/\lambda$ no intervalo em consideração.

c) Lança-se em um gráfico os valores de $\ln \left[\frac{\bar{I}_{rel}}{\sum_{j=1}^n f_{oj}^2} \right]$ contra $\left\langle \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right\rangle$ de cada intervalo.

d) Traça-se por esses pontos, a melhor reta pelo método dos mínimos-quadrados e extrapola-se para $(\sin \theta/\lambda)^2 = 0$ para a obtenção de $\ln C$. A inclinação da reta é $-2B$, e de (AI-2), tem-se

$$U_m = \frac{B}{8\pi^2} \quad (AI-12)$$

O valor de C está relacionado com o fator de escala, K , necessário para converter $|F_{rel}|$ em $|F_{abs}|$, por

$$K = \frac{1}{\sqrt{C}} \quad (AI-13)$$

onde,

$$|F_{abs}| = K |F_{rel}| \quad (AI-14)$$

APÊNDICE II

CÁLCULO DA GEOMETRIA MOLECULAR

Uma vez obtidas as posições atômicas na cela e refinadas suas coordenadas, resta o problema de interpretar quimicamente o significado desse arranjo de átomos, e para isso existe a necessidade de calcular as distâncias interatômicas, os ângulos interatômicos e os ângulos diedrais.

AII.1. Cálculo das distâncias interatômicas

A distância entre os átomos (i) e (j) cujas coordenadas são (x_i, y_i, z_i) e (x_j, y_j, z_j) respectivamente é dada por:

$$d_{ij} = (x_i - x_j)\underline{a} + (y_i - y_j)\underline{b} + (z_i - z_j)\underline{c} \quad (\text{AII-1})$$

onde $\underline{a}$, $\underline{b}$, $\underline{c}$ são os vetores que definem a cela unitária.

$$\text{Sendo: } \underline{a} \cdot \underline{a} = a^2$$

$$\underline{b} \cdot \underline{b} = b^2$$

$$\underline{c} \cdot \underline{c} = c^2$$

$$\underline{a} \cdot \underline{b} = ab \cos \gamma$$

$$\underline{b} \cdot \underline{c} = bc \cos \alpha$$

$$\underline{a} \cdot \underline{c} = ac \cos \beta$$

onde $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, são os parâmetros da cela unitária, de (AII-1) tem-se

$$d_{ij}^2 = (x_i - x_j)^2 a^2 + (y_i - y_j)^2 b^2 + (z_i - z_j)^2 c^2 + ab \cos \gamma (x_i - x_j)(y_i - y_j) \\ + bc \cos \alpha (y_i - y_j)(z_i - z_j) + ac \cos \beta (x_i - x_j)(z_i - z_j) \quad (\text{AII-2})$$

Utilizando o tensor métrico, D, definido como:

$$D = \begin{bmatrix} \underline{a}.\underline{a} & \underline{a}.\underline{b} & \underline{a}.\underline{c} \\ \underline{a}.\underline{b} & \underline{b}.\underline{b} & \underline{b}.\underline{c} \\ \underline{a}.\underline{c} & \underline{b}.\underline{c} & \underline{c}.\underline{c} \end{bmatrix} \quad (\text{AII-3})$$

a equação AII-2 pode ser escrita como:

$$d_{ij}^2 = \underline{x}^t D \underline{x} \quad (\text{AII-4})$$

onde $\underline{x}$ é o vetor formado pela diferença das coordenadas atômicas e $\underline{x}^t$ é o vetor transposto de $\underline{x}$.

AII.2. Cálculo dos ângulos interatômicos

O ângulo entre três átomos (i,j,k) com distâncias $\underline{d}_{ij}$ e $\underline{d}_{jk}$ é obtido por:

$$\underline{d}_{ij} \cdot \underline{d}_{jk} = \underline{d}_{ij} \underline{d}_{jk} \cos \theta \quad (\text{AII-5})$$

sendo θ o ângulo procurado.

Utilizando o tensor métrico, D, tem-se

$$\cos\theta = \frac{\underline{x}^t \underline{D} \underline{q}}{(\underline{x}^t \underline{D} \underline{x})^{1/2} (\underline{q}^t \underline{D} \underline{q})^{1/2}} \quad (\text{AII-6})$$

onde $\underline{x}$ é o vetor formado pela diferença entre as coordenadas atômicas dos átomos i e j , e $\underline{q}$ é o análogo de $\underline{x}$ para os átomos j e k .

AII.3. Cálculo dos ângulos diedrais

Supondo dois planos (π_1 e π_2), cada um descrito pelas posições de três átomos. O ângulo diedral, ϕ , entre eles é dado por

$$\cos\phi = \frac{A_1 A_2 + B_1 B_2 + C_1 C_2}{\left(A_1^2 + B_1^2 + C_1^2\right)^{1/2} \left(A_2^2 + B_2^2 + C_2^2\right)^{1/2}} \quad (\text{AII-7})$$

onde A_i , B_i , C_i são as constantes da equação do plano dada na forma

$$A_i x + B_i y + C_i z + D_i = 0 \quad (\text{AII-8})$$

Essa equação é encontrada resolvendo o determinante abaixo

$$\begin{vmatrix} x & y & z \\ x_{o1} & y_{o1} & z_{o1} \\ x_{o2} & y_{o2} & z_{o2} \\ x_{o3} & y_{o3} & z_{o3} \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{AII-9})$$

onde x_{oi} , y_{oi} , z_{oi} ; são as coordenadas ortogonalizadas para o i^o átomo, e são encontradas do modo descrito por Rollet⁽⁴²⁾.

APÊNDICE III

RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES NORMAIS

Durante o processo de refinamento dos parâmetros atômicos, é necessário resolver o sistema de equações normais definido na forma matricial pela equação III-12 definido na seção III-2.

Esse sistema é resolvido decompondo a matriz normal pelo processo de Cholesky e a seguir encontrando as soluções para os desvios dos parâmetros pelo processo de eliminação de Gauss⁽⁴²⁾ (ver seção III-6).

O algoritmo para esses dois processos são dados a seguir.

AIII.1. Processo de Cholesky

1. Faça $i = 1$ (para contar as linhas da matriz)
2. Faça $\ell_{11} = (a_{11})^{1/2}$.
3. Vá para 12.
4. Faça $j = 1$ (contador de colunas), $m = a_{ij}$, vá para 9.
5. Faça $k = i$, $m = a_{ij}$.
6. Faça $m = m - \ell_{ik} \ell_{jk}$.
7. Avance k , vá para 6 até que $k = j$.
8. Vá para 11 se $j = i$.
9. Faça $\ell_{ij} = m/\ell_{jj}$.
10. Avance j e vá para 5.
11. Faça $\ell_{ii} = m^{1/2}$.

12. Avance i , vá para 4 até que $i = n + 1$.

AIII.2 Eliminação de Gauss

1. Introduza um contador $i = 1$, para contar as linhas da matriz.

2. Coloque $j = i$, para contar os elementos da coluna i , vá para 18 se $i = n$

3. Coloque um registrador $L = 0$ (zero) para guardar o maior elemento da coluna i .

4. Compare L e $|a_{ij}|$, se $|a_{ij}| > L$, faça $L = |a_{ij}|$ e $k = j$.

5. Avance j , e volte a 4, a menos que $j = n + 1$.

6. Faça $j = i$, vá para 10 se $k = i$.

7. Troque os números de a_{ij} com a_{kj} .

8. Avance j , e vá para 7 até que $j = n + 1$.

9. Troque b_i com b_k .

Os passos de 1 a 9 asseguram que no estágio i a i ª equação tenha um coeficiente de P_i tão grande quanto o de qualquer equação posterior, de modo que $|a_{ii}| \geq |a_{ij}|$ para $i > j > n$. A i ª linha aqui é chamada de linha pivô.

10. Faça $j = i + 1$, vá para 18 se $i = n$ (contador de linhas).

11. Faça $m = (a_{ij})/(a_{ii})$ (note que $|m| \leq 1$).

12. Faça $k = i$ (contador de colunas).

13. Faça $a_{jk} = a_{jk} - ma_{ik}$ (note que $a_{ji} = 0$).

14. Avance k e vá para 13 até que $k = n + 1$.

15. Faça $b_j = b_j - mb_i$.

16. Avance j e vá para 11 até que $j = n + 1$.

17. Avance i e vá para 2 até que $i = n + 1$.

Os passos de 10 a 17 reduzem as equações para $\underline{UP} = \underline{c}$. O número de multiplicações requerido é aproximadamente $n^3/3$.

18. Faça $i = n$.
19. Faça $d = b_i$.
20. Vã para 24 se $i = n$.
21. Faça $j = i + 1$.
22. Faça $d = -a_{ij} P_j + d$.
23. Avance j e vã para 22 até que $j = n + 1$.
24. Faça $P_i = d/a_{ii}$.
25. Subtraia 1 de i e vã para 19 se $i \neq 0$.

Os passos de 18 a 25 executam a substituição regressiva para $\underline{P}$ de $\underline{UP} = \underline{c}$. O número de multiplicações requerido é $n^2/2$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. PERUTZ, M. - Sci. Amer., 211(5), 64 (1964).
2. KENDREW, J. - Science 139, 1259 (1963).
3. KOROLKOVAS, A. - Revta. Bras. Clin. Terap. Vol.2.nº5, 243 (1973).
4. CASTELLANO, E.E. & BECKER, R.W. - Acta Cryst. B37, 61 (1981).
5. CASTELLANO, E.E. & BECKER, R.W. - Acta Cryst, B37, 1998 (1981).
6. JATAHY, L.M.C. - Compostos de Alta Simetria. Uma análise espectroscópica. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Ceará-Fortaleza, (1982).
7. SPEDDING, F.H.; PIKAL, M.J. & AYERS, B.O. - J. Phys. Chem. 70, 2440 (1966).
8. AZZAROF, L.V. & BUEGER, M.J. - The Powder Method in X-Ray Crystallography. New York, McGraw-Hill, (1958).
9. ROOF, R.B. - A theoretical Extension of the Reduced Cell Concept in Crystallography. Report of the Los Alamos Scientific Laboratory. USA, Atomic Energy Comission, (1969).
10. BUSING, W.R. & LEVI, H.A. - Acta Cryst. 22, 457 (1967).
11. CAD-4 OPERATION MANUAL. Enraf Nonius, Delf, Holland, (1977).
12. SDP OPERATION MANUAL. Enraf Nonius, Delf, Holland, (1977).
13. ZACHARIASEN, W.H. - Theory of X-Ray Diffraction in Crystals. Dover Publications Inc. New York, USA, (1967).
14. REES, B. - Israel Journal of Chemistry, 16, 154 (1977).
15. BUEGER, M.J. - Crystal Structure Analysis. John Wiley & Sons Inc. New York, USA, (1967).

16. STOUT, G.H. & JENSEN, L.H. - X-Ray Structure Determination- A Practical Guide. The McMillan Co. New York, (1968).
17. SIM, G.A. - Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Analysis. Oxford: Pergamon Press, 227 (1961).
18. LADD, M.F.C. & PALMER, R.A. - Structure Determination By X-Ray Crystallography. Plenum Press. New York, (1977).
19. WHITTAKER, E.T.W. & ROBINSON, G. - The Calculus of Observations. London: Blackie (1937).
20. WASER, J. - Acta Cryst. 16, 1091 (1963).
21. PETERSE, W.J.A.M. & PALM, J.H. - Acta Cryst. 20, 147 (1966).
22. INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY. Vol. I. Birmingham, England. The Kynoch Press, (1974).
23. UEKY, T.; ZALKIN, A. & TEMPLETON, D.H. - Acta Cryst. 20, 836 (1966).
24. CRUICKSHANK, D.W.J. & McDONALD, W.S. - Acta Cryst. 23, 9 (1967).
25. HAMILTON, W.C. - Acta Cryst. 18, 502 (1965).
26. ROLLET, J.S. - Crystallographic Computing, edited by F.R. Ahamed, Munksgaard. Copenhagen, 167, (1970)
27. CASTELLANO, E.E. & OLIVA, G. - A ser publicado.
28. SHELDRICK, G. - SHELX-76 - Instructions. England, (1976).
29. INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY. Vol. III. Birmingham, England. The Kynoch Press, (1974).
30. SRINIVASAN, R. & PARTHASARATHY, S. - Some Statistical Applications in X-Ray Crystallography. International Series in Natural Philosophy, 83. Oxford: Pergamon Press, (1977).
31. HAMILTON, W.C. - Acta Cryst. 12, 609, (1959).

32. COTTON, F.A. & WILKINSON, G. - Advanced Inorganic Chemistry.
John Wiley & Sons. New York, (1972).
33. DREW, M.G.B. - Coord. Chem. Rev., 24, 179 (1977).
34. CUGGENBERGER, L.J. & MUETTERTIES, E.L. - J. Am. Chem. Soc. 98,
7221 (1976).
35. SHANNON, R.D. - Acta Cryst. A32, 751 (1976).
36. SIKKA, S.K. - Acta Cryst. A25 (1969).
37. HUBBARD, C.R. ; QUICKSALL, C.O. & JACOBSON, R.A. - Acta Cryst. B30,
2613 (1974).
38. FITZWATER, D.R. & RUNDLE, R.E. - Z. Kristallogr. 112, 362 (1959).
39. ALBERTSSON, J. & ELDING, I. - Acta Cryst. B33, 1460 (1977).
40. BUSING, W.R. & LEVY, H.A. - J. Chem. Phys. 26, 563 (1964).
41. JOHNSON, C.K. - ORTEP - A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program
for Crystal Structure Illustrations. Oak Ridge National Laboratory,
(1965).
42. COMPUTING METHODS IN CRYSTALLOGRAPHY. Edited by J.S. Rollet.
Oxford: Pergamon Press (1965).