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

"DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X: APLICAÇÃO A UM COMPLEXO DE LANTANÍDEO E A UM COMPOSTO ORGÂNICO NATURAL "

Jussara Marques de Miranda

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física e Química
de São Carlos, para obtenção
de Título de Mestre em
Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Ernesto Castellano

Departamento de Física e Ciência
dos Materiais

1986

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____

Jussara Marques de Miranda

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 12 DE maio DE 1986.

COMISSÃO JULGADORA:

_____
Dr. Eduardo Ernesto Castellano - Orientador

_____
Dr. Yvonne Primerano Mascarenhas

_____
Dr. Oscar Enrique Piro

Patrocinadores: FAPESP, CNPq,
FINEP e CAPES.

Aos Mirandas, por serem uma
parte grandiosa e linda de minha
vida

É com grande satisfação que, no término deste trabalho me recordo, em especial, do convívio com o Prof. Eduardo Ernesto Castellano, orientador desta tese. Foi gratificante interagir com uma pessoa crítica, séria, segura e competente.

Há dois anos tive a oportunidade de conhecer Marcos Alcântara. Desenvolvemos um espírito de união de inestimável valor na minha vida e em particular na elaboração deste trabalho.

Não posso esquecer, também, da infinita e paciente boa vontade da Nêuri e do Gê, aos quais devoto minha profunda amizade e gratidão.

Aos demais amigos e colegas do IFQSC, agradeço a convivência saudável e os bons momentos no trabalho e no lazer.

Sinceramente,

ÍNDICE

ABSTRACT	i
RESUMO	iii
INTRODUÇÃO	1
<u>CAPÍTULO I</u> . INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE ES TRUTURAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	3
1.1. INTERAÇÃO DE RAIOS-X COM A MATÉRIA	4
1.1.1. Espalhamento por um elétron - Modelo Thomson	5
1.1.2. Espalhamento por um átomo	8
1.1.3. Espalhamento por um grupo de átomos	11
1.1.4. Espalhamento por um cristal	13
1.2. O PROBLEMA DA FASE	18
1.3. MÉTODOS DE RESOLUÇÃO DO PROBLEMA DA FASE	20
1.3.1. Método de Patterson	20
1.3.2. Métodos Diretos	23
1.3.2.1. Fatores de estrutura normalizados e unitários	24
1.3.2.2. Invariantes e semi-invariantes estru turais; definição da origem e enan - tiomorfo	27
1.3.2.3. Determinante de Karle - Hauptman e Equação de Sayre	30
1.3.2.4. Tratamento probabilístico	37

a) Cálculo de $P(E(\mathbf{h}_1), E(\mathbf{h}_2) \dots E(\mathbf{h}_n))$	
Caso centro-simétrico	38
b) Cálculo de $P(E(\mathbf{h}_1), E(\mathbf{h}_2) \dots E(\mathbf{h}_n))$	
Caso não centro-simétrico	43
c) Distribuições de $E(-\mathbf{h})E(\mathbf{k})E(\mathbf{h}-\mathbf{k})$	
c.1. Caso centro-simétrico	46
c.2. Caso não centro-simétrico ..	49
1.3.2.5. Método de multissolução	55
1.4. REFINAMENTO - MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS	65
<u>CAPÍTULO II.</u> OBTENÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS	68
2.1. LEI DE BRAGG E CONSTRUÇÃO DE EWALD	69
2.2. EQUIPAMENTOS EXPERIMENTAIS	73
2.2.1. Câmara de Debye-Sherrer - Método do Pó	74
2.2.2. Difratorômetro CAD-4	76
2.2.2.1. Cella unitária, matriz de orientação, e coleta de dados	78
2.3. FATORES QUE AFETAM A INTENSIDADE	80
2.3.1. Fator de polarização	80
2.3.2. Fator de Lorentz	81
2.3.3. Fator de absorção	83
2.3.4. Fator de escala e temperatura	85

CAPÍTULO III. ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO PERRENATO BIS (1,4-DITIANO-1,4-DIÓXIDO) MONO(μ-1,4-DITIANO-1,4-DIÓXIDO)TRIA QUO HÔLMIO(III) POLÍMERO) PERRENATO-1,4-DITIANO-1,4-DIÓXIDO.	90
3.1. PARTE EXPERIMENTAL	92
3.2. DETERMINAÇÃO DO GRUPO ESPACIAL DE SIMETRIA	96
3.3. RESOLUÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA	99
3.4. DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA	109
3.5. RESULTADOS ESPECTROSCÓPICOS	114
3.6. CONCLUSÕES	118

<u>CAPÍTULO IV. ESTRUTURA DO COMPOSTO NATURAL DE FÓRMULA 2-(3,4- DIMETOXI-5-HIDROXIFENIL)-3,7-DIOXABICICLO 3,3,0 OCTAN-6-ONA.</u>	122
4.1. EXPERIMENTAL	124
4.2. RESOLUÇÃO DA ESTRUTURA	126
4.3. CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA E CONCLUSÕES	131
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	141

APÊNDICE A - Resultados básicos da teoria de probabilidade de	149

APÊNDICE B - Tabelas de fatores de estrutura calculados observados $\text{Ho}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4(\text{S}_2\text{C}_4\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	156

APÊNDICE C - Tabelas de fatores de estrutura calculados observados $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$	171

ABSTRACT

In the first chapter of this work we review some theoretical aspects concerning the interaction of X-rays with crystals and the methods used to determine crystal structure. The following chapters describe the experimental equipments used and the determination of two crystalline structures. The main results obtained are now outlined.

The structure of the complex $\text{Ho}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4 \text{ TDTD} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Crystal system, monoclinic, space group $P2_1/c$, $a = 17.955(3) \text{ \AA}$, $b = 17.100(6) \text{ \AA}$, $c = 12.570(3) \text{ \AA}$, $\beta = 92.48(2)^\circ$, $V = 3855(3) \text{ \AA}^3$, $z = 4$, $D_c = 2.720 \text{ g/cm}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $\mu = 114.08 \text{ cm}^{-1}$.

The final R factor was 6.4 % for 3050 reflections with $I \geq 3\sigma(I)$. The cation Ho^{+3} is coordinated by eight oxygen atoms which have a dodecahedron configuration (symmetry D_{2d}). The coordination polyhedrons are linked together by a TDTD group, that coordinates two neighbouring cations Ho^{+3} , giving rise to an infinite chain along the crystallographic a direction.

The structure of Ormosalin - $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$

Crystal system, monoclinic; space group $P2_1/c$, $a = 10.765(4) \text{ \AA}$, $b = 14.692(5) \text{ \AA}$, $c = 8.374(4) \text{ \AA}$, $\beta = 98.02(3)^\circ$, $V = 1305(2) \text{ \AA}^3$, $z = 4$, $D_c = 1.43 \text{ g/cm}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$,

$\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$. $R = 0.058$ for 807 reflections with $I > 2\sigma(I)$. The structure consists of two five membered rings forming a anti - symmetric twisted conformation.

RESUMO

O primeiro capítulo desta dissertação é dedicado a uma revisão teórica da interação dos raios-X com cristais e métodos utilizados para a determinação de estruturas cristalinas. Nos capítulos seguintes, descreve-se os equipamentos experimentais utilizados e resolução de duas estruturas cristalinas cujos principais resultados são apresentados a seguir:

Estrutura do complexo $\text{Ho}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4 \text{ TDTD} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$.

Sistema cristalino; monoclinico; grupo espacial $P2_1/c$; $a = 17.955(3) \text{ \AA}$; $b = 17.100(6) \text{ \AA}$; $c = 12.570(3) \text{ \AA}$; $\beta = 92.48(2)^\circ$; $V = 3855(3) \text{ \AA}^3$; $z = 4$; $D_c = 2.720 \text{ g/cm}^3$; $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$; $\mu = 114.08 \text{ cm}^{-1}$. O índice de discordância final foi de $R = 6.4\%$ para 3050 reflexões com $I > 3\sigma(I)$. O cátion Ho^{+3} é coordenado por oito átomos de oxigênio, que configuram um dodecaedro (simetrias D_{2d}). Os poliedros de coordenação são ligados por grupos TDTD, dando origem a cadeias infinitas na direção a .

Estrutura de Ormosalin - $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$.

Sistema cristalino: monoclinico, grupo espacial $P2_1/c$; $a = 10.765(4) \text{ \AA}$; $b = 14.692(5) \text{ \AA}$; $c = 8.374(4) \text{ \AA}$; $\beta = 98.02(3)^\circ$; $V = 1305(2) \text{ \AA}^3$, $z = 4$, $D_c = 1.43 \text{ g/cm}^3$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073 \text{ \AA}$, $\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$. $R = 0.058$ para 807 reflexões com $I > 2\sigma(I)$. A estrutura conta com dois anéis de cinco membros em conformação torcida antissimétrica.

INTRODUÇÃO

O estado cristalino de uma substância é caracterizado pela forma regular em que se encontram arranjados seus átomos no espaço. Este fato determina todos os aspectos macro - e microscópicos dos cristais, além de suas propriedades físicas.

O início do estudo dos cristais data do século XVII. Estes sólidos eram reconhecidos por apresentarem externamente formas regulares, com faces bem definidas. Até o início do século XX, a cristalografia limitou-se a medir e classificar cristais naturais de acordo com sua morfologia. Só com o advento dos raios-X, foi possível entender que esta forma externa característica origina-se da arquitetura interna dos mesmos.

O entendimento das propriedades cristalinas e o conhecimento de sua estrutura molecular são de fundamental importância em diversos ramos da ciência, como por exemplo, Física e Ciência dos Materiais [1]; Química [2,3]; Biologia e Bioquímica [4]; Medicina e Farmacologia [5].

Idealmente, a cristalografia de raios-X permite a reconstrução da imagem da densidade eletrônica dos cristais, desta forma é possível identificar e analisar o arranjo tridimensional de seus átomos. O processo de espalhamento de raios-X por monocristais, pode ser interpretado de forma análoga ao espalhamento da luz visível por um objeto, na microscopia ótica. Desafortunadamente, no caso dos raios-X, não existem

lentes materiais capazes de reconstruir a imagem do objeto .
A reconstrução da imagem é "processada" em um computador. No entanto, as experiências de raio não permitem o conhecimento total da onda espalhada, o que faz com que a resolução de estruturas cristalinas não seja um problema "fechado".

Esta dissertação, visa uma introdução aos métodos que permitem em determinados casos, obter a conformação molecular tridimensional dos cristais (Capítulo I). Estes métodos foram aplicados a dois problemas específicos; bem como a análise de suas características estruturais: Estrutura do complexo $\text{Ho}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4 \text{ TDTD} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Capítulo III); estrutura do composto natural Ormosalin (Capítulo IV). Do Capítulo II, consta uma descrição dos métodos experimentais empregados na medida de intensidades difratadas.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

1.1. INTERAÇÃO DO RAIOS-X COM A MATÉRIA

Quando se faz incidir um feixe de raios-X sobre um alvo material, a radiação que emerge propaga-se em todas as direções. Este espalhamento pode ser entendido como resultante da composição de dois processos. O primeiro que dá origem a uma radiação coerente, de frequência igual à incidente, é conhecido como Espalhamento Thomson [6]. O segundo - Espalhamento Compton [7] - origina uma radiação incoerente.

No caso particular do alvo espalhador ser um material cristalino, ele se comportará como uma rede de difração para o raio-X, uma vez que a periodicidade cristalina é comparável ao comprimento de onda desta radiação. Neste caso, a parte coerente da radiação emergente só será observável em determinadas direções, enquanto que a não coerente não toma parte no processo de difração, só contribuindo como radiação de fundo para o padrão total da difração e é normalmente filtrada pela janela eletrônica do sistema de detecção.

Nas seções seguintes, mostra-se, através da análise do padrão de difração, como é possível obter informação sobre a estrutura molecular de cristais. Em ordem crescente de complexidade, descreve-se inicialmente o espalhamento de um elétron, evoluindo para o espalhamento de um átomo, um conjunto de átomos e finalmente, o espalhamento do cristal.

1.1.1. Espalhamento por um elétron - Modelo de Thomson

Para entender-se o fenômeno do espalhamento coerente dos raios-X, é suficiente considerar em primeira aproximação, que os elétrons que compõem o alvo são elétrons livres.

Sob ação da força elétrica, as cargas do alvo serão aceleradas, desta forma tomando-se novas fontes de radiação. Como os elétrons tem massa 1870 vezes menor que os prótons, serão eles os grandes responsáveis pelo espalhamento e pode-se considerar, que os raios-X só "enxergam" as cargas eletrônicas do alvo, ignorando a presença de prótons.

Os elétrons, em presença do campo externo, executarão um movimento oscilatório e o material pode ser interpretado como um conjunto de dipolos elétricos oscilantes. Dipolos elétricos oscilantes irradiam uma onda esférica, cuja amplitude varia segundo o ângulo φ , entre as direções de oscilação e de observação (Figura 1).

Figura 1. Onda irradiada por um dipolo elétrico oscilante.

No caso particular da onda incidente ser monocromática, e totalmente polarizada, a onda espalhada por um elétron observada em pontos distantes do alvo, em coordenadas esféricas é dada por: [6]

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_\phi = -\frac{E_o e^2}{r m c^2} \cos(\omega t) \cdot \sin \phi \hat{\phi} \quad (1.1)$$

onde E_o e ω são a amplitude e frequência da onda incidente, respectivamente, e e e m são respectivamente a carga e a massa do elétron, e r é a distância do dipolo ao ponto de observação.

A intensidade, I , da onda espalhada, como função da intensidade incidente I_o é: [8]

$$I = \frac{c}{4\pi} \langle \mathbf{E}^2 \rangle = I_o \left(\frac{e^2}{r m c^2} \cdot \sin \phi \right)^2 \quad (1.2)$$

onde

$$I_o = \frac{c}{4\pi} E_o^2 \langle \cos^2 \omega t \rangle = \frac{c}{8\pi} E_o^2 \quad (1.3)$$

Em experiências com raios-X, a onda incidente é, em geral, não polarizada. Neste caso, decompõe-se o vetor elétrico em uma parte paralela, $\mathbf{E}_\parallel$, outra perpendicular, $\mathbf{E}_\perp$, ao plano definido pelas direções incidente e de observação, conforme pode ser visto na Figura 2.

Figura 2. Decomposição do vetor elétrico.

A intensidade da onda espalhada será:

$$I = I_{\perp} + I_{\parallel} \quad (1.4)$$

Como a onda incidente é não polarizada, todas as direções são igualmente prováveis, então:

$$I_{o\perp} = I_{o\parallel} = \frac{I_o}{2} \quad (1.5)$$

De (1.2) e da figura 2 podemos então escrever:

$$I_{\parallel} = \frac{I_o}{2} \left(\frac{e^2}{r m c^2} \right)^2 \cdot \sin^2 \theta \quad (1.6a)$$

$$I_{\perp} = \frac{I_o}{2} \left(\frac{e^2}{r m c^2} \right)^2 \quad (1.6b)$$

Introduzindo estes valores na expressão (1.4), obtém-se finalmente o valor da intensidade da onda espalhada por um elétron livre, em presença de um feixe não polarizado de raios-X:

$$I = I_0 \left(\frac{e^2}{r m c^2} \right)^2 \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos^2 2\theta \right) \quad (1.7)$$

onde foi usada a relação $\phi_{//} = \frac{\pi}{2} - 2\theta$ (Figura 2).

1.1.2. Espalhamento por um átomo

Para se estudar o espalhamento produzido por um átomo, deve-se considerar a distribuição eletrônica deste átomo, representada por sua função de densidade eletrônica $\rho_{at} \approx |\psi|^2$, onde ψ é a função de onda atômica.

A onda espalhada por um elemento de volume dv da distribuição, será proporcional à carga contida no volume : $\rho_{at}(\mathbf{r})dv$. Onde $\mathbf{r}$ é a posição de dv referida ao centro do átomo (Figura 3). A fase desta onda relativamente a outra espalhada na origem é:

$$\phi_{\mathbf{r}} = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta \ell \quad (1.8)$$

onde λ é o comprimento de onda incidente e $\Delta \ell$ a diferença de caminho ótico entre as ondas espalhadas na origem e em $\mathbf{r}$.

Figura 3. Espalhamento da radiação por um átomo

Da Figura 3 pode-se identificar que,

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{p} - \mathbf{q} = \lambda \mathbf{r} \cdot (\mathbf{s} - \mathbf{s}_0) = \lambda \mathbf{r} \cdot \mathbf{S} \quad (1.9)$$

onde os vetores $\mathbf{s}$ e $\mathbf{s}_0$ têm as direções dos feixes espalhado e incidente, respectivamente e módulos $1/\lambda$ por definição. O vetor $\mathbf{S}$, diferença entre esses dois, é conhecido como vetor de espalhamento e por construção tem a direção bissetora entre a incidente e a espalhada, e módulo igual a $(2/\lambda)\sin\theta$ onde θ é o ângulo de espalhamento ilustrado na Figura 3.

A onda total espalhada pelo átomo será então proporcional a soma vetorial, de todas as contribuições do volume atômico, ou seja:

$$f(\mathbf{s}) = \int_{V.\text{atom.}} \rho_{\text{at}}(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{s}) d\mathbf{v} \quad (1.10)$$

Esta onda, é mais conhecida como fator de espalhamento atômico, e nada mais é que a transformada de Fourier da densidade eletrônica do átomo.

O cálculo do fator de espalhamento atômico depende do conhecimento da distribuição eletrônica do átomo, ou em outras palavras, sua função de onda. Esta é obtida em forma aproximada usando na maioria dos casos, o método autoconsistente de Hartree e Fock. [9]

Em geral, $\rho_{\text{at}}(\mathbf{r})$ é considerada esfericamente si

métrica. Como consequência, o fator de espalhamento atômico também o é e não depende da direção de $\mathbf{S}$. Sob esta hipótese, $f(\mathbf{S})$ é real. Em particular, para $\mathbf{S} = \mathbf{0}$, não há defasagem entre as ondas espalhadas pelos elétrons e, $f(\mathbf{0}) = \int_{V.at.} \rho_{at}(\mathbf{r}) dv = Z$, onde Z é o número atômico. A Figura (4) ilustra o comportamento de $f(\mathbf{s})$ com relação a $|\mathbf{s}|$ para alguns átomos.

Figura 4. Fator de espalhamento atômico para alguns átomos.

O modelo de elétrons livres, usado até o presente momento, pode ser modificado de tal forma a representar melhor os átomos.

Uma segunda aproximação ao problema, trata os elétrons como osciladores harmônicos amortecidos, forçados pela força elétrica incidente. Este modelo explica o fenômeno de es

palhamento anômalo ^[10], que resulta numa defasagem entre as ondas incidentes e espalhadas, inerente ao processo de espalhamento, ocorrendo mesmo para $\mathbf{S} = \mathbf{0}$. Este fenômeno é tão mais evidente quanto mais próxima a frequência incidente estiver de alguma frequência de excitação do átomo.

Desta aproximação, resulta que o fator de espalhamento atômico (1.10) altera-se um pouco, tanto em módulo quanto em fase, e pode ser reescrito como:

$$f = f_0 + \Delta f' + \Delta f'' \quad (1.11)$$

onde f_0 é calculado segundo (1.10), $\Delta f'$ e $\Delta f''$ são suas correções real e imaginária. Estes três fatores encontram-se tabelados para a maioria dos átomos das Tabelas Internacionais de Cristalografia Volume III.^[11]

1.1.3. Espalhamento por um grupo de átomos

Seja um grupo de N átomos, fixos com respeito a uma origem arbitrária $\underline{o}$, de um sistema de coordenadas não necessariamente ortogonal.

Se $\mathbf{r}_j$ é o vetor posição do j -ésimo átomo e f_j seu fator de espalhamento atômico, a onda espalhada por ele relativamente à origem $\underline{o}$, será dada por:

$$\begin{aligned}
 g_j(\mathbf{S}) &= \int_{V.at.} \rho(-\mathbf{r}') \exp 2\pi i (\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{S} \, dv = \\
 &= f_j \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S})
 \end{aligned}
 \tag{1.12}$$

A onda espalhada por toda a distribuição é a soma vetorial (Figura 5) das contribuições de cada átomo:

$$\begin{aligned}
 G(\mathbf{S}) &= g_1(\mathbf{S}) + g_2(\mathbf{S}) + \dots g_3(\mathbf{S}) = \\
 &= \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S} \\
 &= \int_{\substack{V. da dis \\ tribuição}} \rho \, \text{dist}(\mathbf{r}) \exp 2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S} \, dv
 \end{aligned}
 \tag{1.13}$$

Figura 5. Diagrama vetorial da onda espalhada por um conjunto de átomos.

Note-se que $G(\mathbf{S})$ é uma função contínua, definida em todo o espaço conjugado de Fourier da densidade eletrônica do conjunto de átomos. Este espaço é conhecido como

espaço recíproco da distribuição de átomos.

1.1.4. Espalhamento por um cristal

Um cristal é um sólido caracterizado pela periodicidade associada à sua distribuição de densidade eletrônica, isto é,

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(\mathbf{r} + \mathbf{t}) \quad (1.14)$$

onde

$$\mathbf{t} = m \mathbf{a} + n \mathbf{b} + p \mathbf{c} \quad (1.15)$$

onde m , n e p são números inteiros e os vetores $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ e $\mathbf{c}$ representam a periodicidade do cristal nas três dimensões. Estes últimos definem um paralelepípedo, unidade mínima de composição do cristal, denominado cela unitária. O conjunto de todos os pontos definidos pela equação (1.15) forma um retículo infinito de pontos denominado rede direta.

Para derivar a expressão do espalhamento do cristal, considere-se o caso hipotético de um cristal unidimensional de parâmetro de rede $\mathbf{a}$.

A onda espalhada pelo conteúdo atômico da primeira cela unitária, tem forma geral dada pela expressão $G(\mathbf{S})$ (1.13), a cela seguinte espalhará uma onda $G(\mathbf{S}) \exp[2\pi i(\mathbf{a} \cdot \mathbf{S})]$ relativamente, à mesma origem, e a n -ésima espalhada

$G(\mathbf{S}) \exp[2\pi i(n-1) \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}]$. A onda total espalhada pelo cristal é a soma da contribuição de todas as celas unitárias:

$$F(\mathbf{S}) = \sum_{n=1}^T G(\mathbf{S}) \exp[2\pi i(n-1) \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}] \quad (1.16)$$

onde T é o número total de celas.

Da Figura 6 vê-se que no caso da diferença de fase $-2\pi \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}$ entre celas consecutivas ser arbitrária, a magnitude de $F(\mathbf{S})$ decresce rapidamente, e torna-se impossível observá-la.

Figura 6. Diagrama vetorial da onda espalhada por um cristal.

O espalhamento só será observável, se as ondas espalhadas pelas diversas celas unitárias estiverem em fase, isto é:

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = h \quad h \text{ é inteiro.}$$

Neste caso, a onda total (1.16) vale:

$$F(S) = T G(S) \quad (1.17)$$

Estendendo o raciocínio para as outras dimensões cristalinas, obtém-se como condição de difração:

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = h \quad (1.18a)$$

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{S} = k \quad (1.18b)$$

$$\mathbf{c} \cdot \mathbf{S} = l \quad (1.18c)$$

Os números h, k e l são inteiros conhecidos como índices de Miller.

Estas equações são conhecidas como equações de Laue e cada uma define uma família de planos paralelos, equiespaçados, como se observa reescrevendo por exemplo (1.18a):

$$\mathbf{a} \cdot \left(\mathbf{S} - \frac{h \hat{\mathbf{a}}}{|\mathbf{a}|} \right) = 0 \quad (1.19)$$

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

A equação (1.19) é satisfeita se o vetor $\left(\mathbf{S} - \frac{h \hat{\mathbf{a}}}{|\mathbf{a}|} \right)$ for nulo ou perpendicular à $\mathbf{a}$, neste último caso o vetor $\mathbf{S}$ é definido sobre uma família de planos paralelos, perpendiculares a $\mathbf{a}$ e igualmente espaçados de $\frac{1}{|\mathbf{a}|}$ (Figura 7).

Este procedimento pode ser levado à equação (1.18b) e (1.18c). As intersecções de todos os planos definidos pelas equações de Laue, restringem as direções de difração observáveis. De outra forma, pode-se dizer

Figura 7. Família de planos perpendiculares a $\mathbf{a}$.

que o espaço observável da difração de um cristal define uma rede de pontos, conhecida como rede recíproca.

Se $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$ e $\mathbf{c}^*$ são os vetores que determinam a rede recíproca temos como solução das equações de Laue (1.18) - o vetor de espalhamento em condição de difração - escrito como:

$$\mathbf{S} \equiv \mathbf{h} = h \mathbf{a}^* + k \mathbf{b}^* + l \mathbf{c}^* \quad (1.20)$$

Das equações (1.18) e (1.20), obtém-se a seguinte relação:

$$\mathbf{x}_i \cdot \mathbf{x}_j^* = \delta_{ij} \quad (1.21)$$

onde $\mathbf{x}_i$ e $\mathbf{x}_j^*$ representam os vetores diretos e recíprocos ,
respectivamente.

Desta forma, obtém-se os parâmetros recíprocos, escritos em função dos diretos.

$$a^* = \frac{\mathbf{b} \times \mathbf{c}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} ; b^* = \frac{\mathbf{c} \times \mathbf{a}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} ; c^* = \frac{\mathbf{a} \times \mathbf{b}}{\mathbf{a} \cdot \mathbf{b} \times \mathbf{c}} \quad (1.22)$$

Como conclusão, a partir das equações (1.17) e (1.20), tem-se que a onda espalhada pelo cristal, a menos da constante T (número de celas do cristal), é representada matematicamente pela onda espalhada por uma cela unitária, tomada apenas nos pontos da rede recíproca definidos em (1.20) e tem a forma:

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j = |\mathbf{F}_h| \exp i\phi_h \quad (1.23)$$

onde $\mathbf{h}$ é o vetor recíproco, solução das equações de Laue, dado por (1.20), $\mathbf{r}_j$ é o vetor posição do j-ésimo átomo, descrito no sistema de coordenadas da cela unitária direta.

A partir desse resultado, verifica-se que conhecidas as posições atômicas em um cristal, o seu padrão de difração dado por $F(\mathbf{h})$ pode ser calculado (eq. (1.23)). No entanto , na prática, o problema que se coloca é inverso, isto é: calcular as posições atômicas partindo do conhecimento do padrão de espalhamento.

Das expressões (1.17) e (1.13) deduz-se a função densidade eletrônica da cela unitária:

$$\rho_{\text{cela}}(\mathbf{r}) = \int_{\text{v.rec.}} F(\mathbf{S}) \exp(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}) d\mathbf{v} \quad (1.24)$$

Como $F(\mathbf{S})$ só toma valores não nulos em pontos da rede recíproca (1.20), tem-se que a integral (1.31) pode ser substituída por uma soma, e:

$$\rho_{\text{cela}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.25)$$

Dessa forma, conhecido $F(\mathbf{h})$, pode-se obter $\rho(\mathbf{r})$ e assim determinar a estrutura molecular tridimensional do cristal.

1.2. O PROBLEMA DA FASE

A expressão (1.25) possibilita calcular $\rho(\mathbf{r})$, sendo conhecido $F(\mathbf{h})$ em módulo e fase. Os módulos de $F(\mathbf{h})$ são derivados a partir de medidas experimentais das intensidades dos feixes difratados, uma vez que $|F(\mathbf{h})|^2$ é proporcional às intensidades (1.2). No entanto, nenhum tipo de experiência permite conhecer suas fases diretamente.

Esta desinformação com respeito às fases, é a gran

de limitação na determinação da estrutura molecular de materiais cristalinos, conduzindo ao chamado "Problema da fase".

Para resolver este "problema", existem basicamente quatro métodos disponíveis:

MÉTODO DE PATTERSON. Consiste numa síntese de Fourier de coeficientes $|F(\mathbf{h})|^2$. Um mapa de Fourier assim construído pode conduzir à localização de alguns átomos pesados (alto nº atômico).

MÉTODOS DIRETOS. Buscam derivar fases à partir de relações matemáticas entre fatores de estruturas. São aplicáveis a estruturas pequenas (até 100 átomos).

SUBSTITUIÇÃO ISOMORFA. Neste caso, informações sobre fases, são obtidas pela comparação de padrões de difração de estrutura quase isomorfas.

DISPERSÃO ANÔMALA. Explora-se a quebra da lei de Friedel^[12], $|F(\mathbf{h})| = |F(-\mathbf{h})|$, devido ao fenômeno de espalhamento anômalo, a fim de obter informação de fases.

Os dois últimos métodos, são de fundamental importância para a resolução de estruturas de moléculas biológicas^[10], de alto peso molecular. As próximas seções do estudo, são restritas aos dois primeiros métodos citados que foram

utilizados na resolução das estruturas que constam deste trabalho.

1.3. MÉTODOS DA RESOLUÇÃO DO PROBLEMA DE FASE

1.3.1. Método de Patterson

Investigando as informações sobre as fases que poderiam ser derivadas das quantidades medidas, os módulos dos fatores de estrutura, Patterson^[13] estudou as propriedades da síntese de Fourier de $|F(\mathbf{h})|^2$ e demonstrou que ela pode ser muito útil em determinados casos.

Define-se como função de Patterson:

$$\begin{aligned} P(\mathbf{u}) &= \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} |F(\mathbf{h})|^2 \exp(2\pi i \cdot \mathbf{h} \cdot \mathbf{u}) \\ &= \text{TF } |F(\mathbf{h})|^2 \end{aligned} \quad (1.26)$$

A interpretação desta função é transparente, se ela for reescrita de acordo com o teorema da convolução:^[14]

$$\begin{aligned} P(\mathbf{u}) &= \text{TF } (F(\mathbf{h}) \cdot F(\mathbf{h})^*) \\ &= \text{TF } (F(\mathbf{h})) \circledast \text{TF } (F(\mathbf{h})^*) \end{aligned} \quad (1.27)$$

Sabe-se porém, de (1.24) que:

$$\text{TF} (F(\mathbf{h})) = \rho(\mathbf{r}) \quad (1.28a)$$

$$\text{TF} (F(\mathbf{h})^*) = \text{TF} (F(-\mathbf{h})) = \rho(-\mathbf{r}) \quad (1.28b)$$

Por definição, a convolução de duas funções é dada por:

$$x(t) \otimes h(t) = \int x(\xi) h(t - \xi) d\xi \quad (1.29)$$

então,

$$\begin{aligned} P(\mathbf{u}) &= \rho(\mathbf{r}) \otimes \rho(-\mathbf{r}) \\ &= \int_V \rho(\mathbf{r}) \cdot \rho(\mathbf{u} + \mathbf{r}) d\mathbf{v} \end{aligned} \quad (1.30)$$

Claramente, a função $P(\mathbf{u})$ será nula, a menos que $\rho(\mathbf{r}) \neq 0$ e $\rho(\mathbf{u} + \mathbf{r}) \neq 0$, como a função densidade é atômica, $P(\mathbf{u})$ terá valores máximos quando $\mathbf{r}$ representar uma posição atômica e $\mathbf{u}$ um vetor interatômico. (Figuras 8,9)

Figura 8. (a) Dois átomos; (b) Pico de Patterson entre eles.

Para uma estrutura de N átomos na cela unitária, o mapa de Patterson contará com N^2 picos, sendo que destes, N acumulam-se na origem e representam "auto-distâncias". (Figura

9). A intensidade de cada pico é aproximadamente proporcional aos produtos dos números atômicos dos átomos envolvidos.

Figura 9. Localização dos picos de Patterson

Na interpretação dos mapas de Patterson, o conceito de simetria é de fundamental importância. Até aqui, tem-se comentado apenas sobre a simetria translacional dos cristais representada pela periodicidade de sua função de densidade eletrônica. No entanto, os cristais têm simetrias internas, que geram 230 grupos espaciais de simetria^[15]. Determinadas operações de simetrias cristalinas, como eixos e planos de simetria; eixos helicoidais e planos de deslizamento, se fazem representar no mapa de Patterson, através de uma concentração de picos característica.^[16] Tome-se por exemplo o grupo espacial monoclinico P_m , que tem um plano de simetria perpendicular ao eixo cristalino b . Este elemento de simetria faz com que um átomo localizado em (x, y, z) tenha um correspondente em $(x, -y, z)$. Os vetores interatômicos relativos a este átomo terão a forma: $(x, y, z) - (x, -y, z) = (0, 2y, 0)$, isto é, estarão contidos na reta OyO (figura 10.b). Desta forma, o conhecimento da

simetria pode facilitar a identificação dos picos de Patterson.

Figura 10. (a) Projeção de uma estrutura do grupo P_m no plano ab ;
(b) Concentração de picos de Patterson.

Este método tem sua grande utilidade, em caso de estruturas que contenham alguns poucos átomos pesados. Os picos de Patterson relativos aos átomos pesados distinguem-se dos demais por serem relativamente mais intensos. A identificação dos picos permite a determinação das coordenadas dos átomos.

A localização dos átomos pesados possibilita em alguns casos, a determinação do restante da estrutura através da análise de um mapa de Fourier com fases calculados apenas com estas posições. [17,18,19]

1.3.2. Métodos Diretos

O termo "direto" é usado para designar uma série de métodos que se propõem a determinar fases por meios puramente matemáticos, a partir das intensidades medidas. Como em

todo problema físico, cumpre-se analisar com cuidado as propriedades específicas do sistema em questão e explorá-las matematicamente.

Conforme visto na seção anterior, a densidade eletrônica da cela unitária pode ser expressa como uma soma de Fourier e desta forma, qualquer restrição imposta à densidade eletrônica pode ser traduzida a seus coeficientes de Fourier : os fatores de estrutura. Como estes têm seus módulos medidos experimentalmente, estas restrições recaem basicamente sobre suas fases.

Como condições importantes da densidade eletrônica pode-se citar por exemplo, que ela deve ser uma função positiva, composta de átomos discretos. É comum também podermos considerar átomos "iguais" e pontuais.

Estas condições foram traduzidas matematicamente por Harker e Kasper [20], Karle e Hauptman [21] e Sayre [22] entre outros. Nas seções seguintes, descreve-se alguns dos principais resultados obtidos, e como são implementados no cálculo de fases.

1.3.2.1. Fatores de estrutura normalizados e unitários

Na determinação de estruturas cristalinas, o objetivo é obter apenas as posições atômicas e não a forma de suas distribuições. O átomo pode ser considerado como um ponto geomé

trico, o que significa que o fator de espalhamento atômico não decai com $\sin \theta / \lambda$, assumindo um valor constante igual ao seu número atômico.

A hipótese de átomos pontuais leva à definição dos fatores de estrutura quase normalizados que são descritos pela expressão:

$$\epsilon(\mathbf{h}) = \sigma_2^{-1/2} \sum_{j=1}^N Z_j \exp 2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{x}_j \quad (1.31)$$

onde

$$\sigma_2 = \sum_{j=1}^N Z_j^2 \quad (1.32)$$

O fator de normalização $\sigma_2^{-1/2}$ garante que o valor médio de $|\epsilon(\mathbf{h})|^2$ em todo o espaço recíproco seja um.

No desenvolvimento probabilístico a ser considerado na seção (1.3.2.4), são calculados médias e variâncias. Desta forma, é necessário que diferentes classes de reflexões tenham igual peso estatístico. Neste sentido, foi introduzido por Hauptman e Karle (1953) [23] o fator de estrutura normalizado $E(\mathbf{h})$:

$$E(\mathbf{h}) = \frac{F(\mathbf{h})}{\langle |F(\mathbf{h})|^2 \rangle^{1/2}} \quad (1.33)$$

Esta quantidade permite que informações es-

estruturais conhecidas a priori sejam consideradas no cálculo da $\langle |F(\mathbf{h})|^2 \rangle$ [24]. Quando não se dispõe de nenhuma informação, supõe-se que os átomos estejam uniformemente distribuídos na cela unitária, qualquer posição é igualmente provável, para o cálculo da média em (1.33). Neste caso:

$$E(\mathbf{h}) = \frac{1}{\epsilon_{\mathbf{h}}} \sum_{j=1}^N \phi_j \exp 2\pi i (\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (1.34)$$

onde $\phi_j = \frac{f_j}{\left(\sum_{j=1}^N f_j^2 \right)^{1/2}}$ e $\epsilon_{\mathbf{h}}$ é um fator que leva em consi-

deração a simetria do grupo espacial [25] e garante que todos os tipos de reflexões sejam igualmente considerados:

$$\langle |E(\mathbf{h})|^2 \rangle = 1 \quad (1.35)$$

para todo $\mathbf{h}$.

Note-se que $\langle |E(\mathbf{h})|^2 \rangle$ não depende de $\sin \theta / \lambda$, e nem do tamanho da estrutura.

Uma outra quantidade, usada no desenvolvimento dos métodos diretos, é o fator de estrutura unitário, que difere de $E(\mathbf{h})$ apenas por um fator de escala, sendo definido como: [26]

$$U(\mathbf{h}) = \sigma_1^{-1} \sum_{j=1}^N Z_j \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j^*) \quad (1.36)$$

Verifica-se a condição $|U(\mathbf{h})| \leq 1$

É fácil ver no caso de átomos iguais que

$$E(\mathbf{h}) = \frac{1}{\sqrt{N}} U(\mathbf{h}) \quad (1.37)$$

$$e \quad \langle |U(\mathbf{h})|^2 \rangle = \frac{U^2}{N} \quad (1.38)$$

Ou seja, o valor esperado de $|U(\mathbf{h})|^2$ depende do tamanho da estrutura.

1.3.2.2. Invariantes e semi-invariantes estruturais; definição de origem e enantiomorfo

Na expressão (1.23) que define o fator de estrutura, as fases são escritas em função das coordenadas atômicas, que por sua vez dependem da origem à qual estão referidas. A origem deve ser escolhida convenientemente, de tal forma a explorar a simetria cristalina, fixando um tipo de origem e conseqüentemente, uma forma funcional para o fator de estrutura.

Como exemplo, cita-se o grupo espacial $P\bar{1}$, ^[15] que tem oito centros de simetria por cela unitária.

Se a origem for escolhida sobre um dos centros de simetria, então:

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho(-\mathbf{r}) \quad (1.39)$$

$$e \quad F(\mathbf{h}) = F(-\mathbf{h}) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos(2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (1.40)$$

que é uma função real. As fases se restringem aos valores 0 ou π , que anulam a componente imaginária na expressão (1.23). Se tomados por origem, qualquer um dos centros de simetria determina a mesma forma funcional (1.40). Estes são então ditos equivalentes.

É fácil ver que uma translação, $\Delta \mathbf{r}$ da origem deixa invariantes os módulos dos fatores de estrutura, representando no entanto, uma mudança, em suas fases de $2\pi \Delta \mathbf{r} \cdot \mathbf{h}$. Existem reflexões ou produtos de reflexões, conhecidos como invariantes estruturais que independem da origem, isto é, suas fases não se alteram com a translação da origem. Sendo assim, suas fases são determinadas apenas pela estrutura. Todo produto de fatores de estrutura cujos vetores recíprocos somam zero é uma invariante estrutural. [26]

Uma vez fixado o tipo de origem conveniente, ou a forma funcional dos fatores de estrutura, define-se por semi-invariante estrutural qualquer produto de fatores de estrutura que seja invariante frente a uma mudança entre origens equivalentes.

Em dois trabalhos, Karle e Haptman [28,29] descrevem as translações possíveis e as fases dos semi invariantes, para todos os grupos espaciais centro-simétricos e não centro-simétricos.

Do ponto de vista operacional, não há distinção en

tre origens equivalentes visto que definem a mesma forma funcional para os $F(h)$'s entretanto, apenas a escolha do tipo de origem não a caracteriza univocamente. As origens equivalentes têm vizinhanças direcionais diferentes como pode ser visto na Figura 11, para o grupo $P2$ bidimensional. A menos que seja escolhida uma das origens equivalentes haverá ambiguidades.

Figura 11. Grupo espacial $P2$ bidimensional

Em geral, a escolha da origem fixa as fases, inversamente, a atribuição de valores a um conjunto de fases pode fixar a origem. Hauptman e Karle [28], determinaram as características necessárias para que um grupo de fases fixe uma única origem.

No caso de estruturas não centro-simétricas, além da origem deve-se fixar o enantiomorfo. Ocorre que os fatores de estrutura de cristais enantiomorfos têm o mesmo módulo (se não considerarmos o espalhamento anômalo) e diferem apenas nos sinais das fases. Como só são medidos os módulos, o enantiomorfo deve ser fixado escolhendo-se o sinal de uma fase conveniente. [30] Note que as fases 0 , π ou próximas a estes valores não discriminam o enantiomorfo.

1.3.2.3. Determinante de Karle-Hauptman e equação de Sayre

O primeiro passo em métodos diretos para a determinação de fases, consta de 1948, Harker e Kasper ^[20]. Usando a relação de desigualdade de Cauchy eles derivaram relações de fatores de estrutura, que em determinados casos podem fornecer informações de fases.

Posteriormente, 1950, Karle e Hauptman ^[21] generalizaram em forma de determinantes todas relações de desigualdades existentes, impondo explicitamente a condição de positividade da função de densidade eletrônica:

Considere $\gamma(\mathbf{r})$ uma função arbitrária de coeficientes de Fourier dados por $X(\mathbf{r})$, definida no domínio da célula unitária;

$$\gamma(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{h}} X(\mathbf{r}) \exp -(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.41)$$

Se $F(\mathbf{h})$ é dado por (1.23), constrói-se a forma hermitiana:

$$\sum_{\mathbf{h}} \sum_{\mathbf{k}} X(-\mathbf{h}) F(\mathbf{h} - \mathbf{k}) X(\mathbf{k}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) |\gamma(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{v} \quad (1.42)$$

Expressando o lado esquerdo desta equação em forma matricial:

$$X F X^T = \int_V \rho(\mathbf{r}) |\gamma(\mathbf{h})|^2 d\mathbf{v} \quad (1.43)$$

onde X é o vetor de coeficientes de Fourier de $\gamma(\mathbf{r})$, X^T seu transposto conjugado e F é uma matriz quadrada de elemento geral $F_{\mathbf{h}\mathbf{k}} = F(\mathbf{h} - \mathbf{k})$

$$\text{Se } \rho(\mathbf{r}) \geq 0 \quad \text{então} \quad X F X^T \geq 0$$

Como o vetor X é arbitrário, pode-se mostrar [21]

que esta condição implica em:

$$D_m = \begin{vmatrix} F(\mathbf{0} - \mathbf{0}) & F(\mathbf{0} - \mathbf{h}_1) & \dots & F(\mathbf{0} - \mathbf{h}_n) \\ F(\mathbf{h}_1 - \mathbf{0}) & F(\mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_1) & \dots & F(\mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F(\mathbf{h}_n - \mathbf{0}) & F(\mathbf{h}_n - \mathbf{h}_1) & \dots & F(\mathbf{h}_n - \mathbf{h}_n) \end{vmatrix} \geq 0 \quad (1.44)$$

Este determinante pode ser de qualquer ordem que qualquer conjunto de fator de estrutura pode ocupar a primeira linha do determinante, apenas garantindo que sejam diferentes entre si. Em geral, usa-se o determinante de fatores de estruturas unitários, que são mais eficientes [31], pois removem a dependência decrescente com $\sin \theta/\lambda$ dos F 's.

As desigualdades podem ser escritas em ordem crescente de complexidade, de acordo com a dimensão m . As três primeiras desigualdades genéricas que se pode obter são:

$$|F(\mathbf{0})| \geq 0 \quad (1.45)$$

$$|F(\mathbf{h})| \leq |F(\mathbf{0})| \quad (1.46)$$

$$\left| F(\mathbf{h}) - \frac{F(\mathbf{k}) F(\mathbf{h}-\mathbf{k})}{F(\mathbf{0})} \right| \leq \frac{\left| \begin{array}{cc} F(\mathbf{0}) & F(-\mathbf{k}) \\ F(\mathbf{k}) & F(\mathbf{0}) \end{array} \right|^{1/2} \left| \begin{array}{cc} F(\mathbf{0}) & F(-\mathbf{h}+\mathbf{k}) \\ F(\mathbf{h}-\mathbf{k}) & F(\mathbf{0}) \end{array} \right|^{1/2}}{F(\mathbf{0})} \quad (1.47)$$

As duas primeiras desigualdades apenas confirmam informações já conhecidas (seção 1.1.4). A terceira é um exemplo clássico da utilidade do determinante:

Suponha que sejam conhecidos $F(\mathbf{k})$, $F(\mathbf{h}-\mathbf{k})$ e $|F(\mathbf{h})|$, a desigualdade pode ser reescrita como:

$$||F(\mathbf{h})| - \delta(\mathbf{k}, \mathbf{h}-\mathbf{k})| < r(\mathbf{k}, \mathbf{h}-\mathbf{k}) \quad (1.48)$$

onde

$$\delta(\mathbf{k}, \mathbf{h}-\mathbf{k}) = \frac{F(\mathbf{k}) F(\mathbf{h}-\mathbf{k})}{F(\mathbf{0})}$$

e

$$r(\mathbf{k}, \mathbf{h}-\mathbf{k}) = \frac{\left| \begin{array}{cc} F(\mathbf{0}) & F(-\mathbf{k}) \\ F(\mathbf{k}) & F(\mathbf{0}) \end{array} \right|^{1/2} \left| \begin{array}{cc} F(\mathbf{0}) & F(-\mathbf{h}+\mathbf{k}) \\ F(\mathbf{h}-\mathbf{k}) & F(\mathbf{0}) \end{array} \right|^{1/2}}{F(\mathbf{0})}$$

cuja interpretação geométrica está na Figura 12.

Figura 12: Interpretação de $||F(h)| - \delta| < r$

A fase de $F(h)$, cujo módulo é conhecido está restrita à região do arco AB. Este arco será tão menor quanto menor for o raio r do círculo centrado em δ . De (1.47) vê-se que r será tanto menor quanto maiores forem os valores de $|F(h)|$, $|F(k)|$ e $|F(h-k)|$.

Se ainda, para um mesmo h existem várias contribuições k_i e $h-k_i$, o valor esperado para $F(h)$ é uma média sobre $\delta(k_i, h-k_i)$:

$$F(h) = \langle F(k_i) F(h-k_i) \rangle_{k_i} \quad (1.49)$$

e consequentemente, para $|F|$'s grandes, obtém-se a seguinte relação estatística para as fases:

$$\phi_{\mathbf{h}} \approx \phi_{\mathbf{k}_i} + \phi_{\mathbf{h}-\mathbf{k}_i} \quad (1.50)$$

Em 1952, Sayre^[22] deu o passo seguinte, no desenvolvimento dos métodos diretos. Para a aproximação da estrutura composta de átomos iguais, o que é razoável no caso de materiais orgânicos, ele derivou uma relação exata para fatores de estrutura:.

Se os átomos são considerados iguais e "resolvidos", garantida a positividade de ρ , escreve-se:

$$\rho(\mathbf{r}) \propto \rho^2(\mathbf{r}) \quad (1.51)$$

Esta condição é ilustrada na Figura 13.

Figura 13: Representação de $\rho(\mathbf{r})$ e $\rho^2(\mathbf{r})$ unidimensionais.

$\rho(\mathbf{r})$ é dada pela expressão (1.25), então:

$$\rho^2(\mathbf{r}) = \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{h}'} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) F(\mathbf{h}') \exp(-2\pi i(\mathbf{h}' + \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}) \quad (1.52)$$

Substituindo, $\mathbf{h} \equiv \mathbf{h}' + \mathbf{k}$:

$$\rho^2(\mathbf{r}) = \frac{1}{V^2} \sum_{\mathbf{h}} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) F(\mathbf{h}-\mathbf{k}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.53)$$

Para átomos iguais:

$$F(\mathbf{h}) = f \sum_{j=1}^N \exp 2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (1.54)$$

e

$$G(\mathbf{h}) = g \sum_{j=1}^N \exp 2\pi i(\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (1.55)$$

onde $G(\mathbf{h})$ é a transformada de Fourier de $\rho^2(\mathbf{r})$ e g é o "fator de espalhamento dos átomos ao quadrado". Então:

$$\rho^2(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} G(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (1.56)$$

de (1.54) e (1.55).

$$G(\mathbf{h}) = \frac{g}{f} F(\mathbf{h})$$

Substituindo este valor em (1.56) e igualando a (1.52), obtém-se a equação de Sayre:

$$F(\mathbf{h}) = \frac{1}{V} \frac{f}{g} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) F(\mathbf{h}-\mathbf{k}) \quad (1.58)$$

Esta é uma expressão exata, mas exige um número mui

to grande de termos para ser satisfeita.

Da equação (1.58), pode-se ainda derivar uma relação de fases. Tome-se $|F(\mathbf{h})|^2$,

$$|F(\mathbf{h})|^2 = F(\mathbf{h}) \cdot F(-\mathbf{h}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{g}} \sum_{\mathbf{k}} F(-\mathbf{h}) F(\mathbf{k}) F(\mathbf{h}-\mathbf{k}) \quad (1.59)$$

Se $|F(\mathbf{h})|$ é grande, então $|F(\mathbf{h})|^2$ será grande e positivo, espera-se que os termos mais significativos da soma-tória (1.59) também sejam grandes e positivos, então:

$$\phi(\mathbf{h}) + \phi(\mathbf{k}) + \phi(\mathbf{h}-\mathbf{k}) \approx 0 \quad \text{módulo } 2\pi \quad (1.60)$$

válida para, $|F(\mathbf{k})|$ e $|F(\mathbf{h}-\mathbf{k})|$ grandes.

Esta informação foi obtida anteriormente, a partir das relações de desigualdade (1.50). Porém, mostra-se aqui, mais abrangente no sentido que vale, mesmo se as desigualdades possam ser também satisfeitas para o sinal negativo do produto dos três fatores de estrutura.

Nesta seção, foram obtidos resultados indicativos dos valores de determinados conjuntos de fases, invariantes estruturais, através da imposição de certos vínculos à função densidade eletrônica. Para que estas informações sejam usadas corretamente, é necessária uma medida do seu grau de confiabilidade. Neste sentido, foi desenvolvido um tratamento probabilístico para o problema da fase, cujo sucesso é garantido pelas pequenas dispersões que se apresentam. Na seção seguinte, são

discutidos alguns dos principais resultados deste tratamento probabilístico.

1.3.2.4. Tratamento probabilístico

Em 1953, Hauptman e Karle ^[23] introduziram o tratamento probabilístico como solução do problema de fase. Eles derivaram pela primeira vez a distribuição de probabilidades conjuntas de n fatores de estrutura normalizados - $P(E(h_1), E(h_2) \dots E(h_n))$ - e propuseram uma sistemática para atribuição de fases em estruturas centro-simétricas.

Posteriormente, este tratamento foi desenvolvido para o caso mais geral de estruturas não centro simétricas. ^[32]
[33, 34]

Do ponto de vista probabilístico, o problema cristalográfico é claro: A distribuição $P(E(h_1), \dots, E(h_n))$, envolve n fatores de estrutura normalizados, cada qual sendo uma soma de variáveis aleatórias. Nos experimentos de raios-X, os vetores recíprocos h são conhecidos, enquanto as posições atômicas não. É imediato identificar as coordenadas atômicas como as variáveis aleatórias. No entanto, é possível mostrar ^[35], que probabilisticamente é indiferente tomar as posições atômicas, definidas continuamente na cela unitária, ou os vetores recíprocos h , que tomam valores discretos por todo o espaço recíproco. A escolha

das posições atômicas como variáveis aleatórias, tem a vantagem de facilitar a introdução de informações estruturais nos cálculos dos fatores de estrutura normalizados. [36]

Em seguida, deduz-se a forma geral para a distribuição de probabilidades conjuntas de n fatores de estruturas, no caso centro-simétrico e não centro-simétrico. Serão usadas as aproximações de átomos pontuais e iguais, pois simplificam os cálculos. Os resultados para átomos diferentes são obtidos destes aproximados pelas substituições de um fator multiplicativo. A dedução geral para o caso de átomos diferentes e não pontuais pode ser encontrada no trabalho de Klug de 1958. [33]

No desenvolvimento serão usados resultados básicos da teoria de probabilidades descritos no Apêndice A.

a) Cálculo de $P(E(h_1), E(h_2), \dots, E(h_n))$ - Caso Centro-Simétrico

Seja um grupo espacial centro-simétrico, que gere m posições equivalentes por cela unitária. Escreve-se para o caso de átomos iguais:

$$E(h_r) = N^{-1/2} \sum_{j=1}^{N/m} \frac{\xi_j(h_r)}{\epsilon(h_r)} = N^{1/2} \sum_{j=1}^t \xi'_j(h_r) \quad (1.61)$$

onde $t = N/m$, N é o número de átomos/cela, e ξ' é a parte trigonométrica do fator de estrutura $E(h)$ que envolve a multiplicidade m e a constante $\epsilon(h)$. No grupo espacial $P1$ por exemplo,

$$\xi'_j(\mathbf{h}_r) = 2 \cos(2\pi \mathbf{h}_r \cdot \mathbf{r}_j).$$

A função característica (Apêndice A) associada à distribuição de probabilidades de n fatores de estrutura, $P(E(\mathbf{h}_1), E(\mathbf{h}_2), \dots, E(\mathbf{h}_n))$ é:

$$C(U_1, U_2 \dots U_n) = \langle \exp i(U_1 E(\mathbf{h}_1) + U_2 E(\mathbf{h}_2) + \dots + U_n E(\mathbf{h}_n)) \rangle \quad (1.62)$$

onde U_i são as variáveis do espaço conjugado de Fourier relativas a $E(\mathbf{h}_i)$.

Substituindo (1.61) em (1.62) e reagrupando os termos de acordo com o índice j , obtém-se:

$$C(U_1, U_2 \dots U_n) = \prod_{j=1}^t j C(N^{-1/2} U_1, N^{-1/2} U_2 \dots N^{-1/2} U_n) \quad (1.63)$$

$j C$ é a função característica da contribuição do j -ésimo átomo para $E(\mathbf{h}_1) \cdot E(\mathbf{h}_2) \dots E(\mathbf{h}_n)$.

Cada $j C$ está relacionada a uma função geradora de cumulantes (Apêndice A) definida por:

$$j K(iU_1, iU_2 \dots iU_n) = \log j C(U_1, U_2 \dots U_n) \quad (1.64)$$

Escrevendo $j K$ em função dos cumulantes (A.12) e substituindo $j C$ em (1.63) por (1.64) tem-se:

$$C(U_1, \dots, U_n) = \sum_{j=1}^t \sum_{v_1+v_2+\dots+v_n=1}^{\infty} N^{-(v_1+\dots+v_n)} \cdot \frac{j_{k v_1 v_2 \dots v_n} (iU_1)^{v_1} (iU_2)^{v_2} \dots (iU_n)^{v_n}}{v_1! v_2! \dots v_n!} \quad (1.65)$$

Como a função característica é também uma função geradora de momentos (A.9) ; a relação entre $k_{v_1, v_2, \dots, v_n}$ e $m_{v_1, v_2, \dots, v_n}$ é obtida de (1.64); (A.9) e (A.12) . O cálculo dos momentos está descrito no Apêndice A (A.22) , mas é interessante ressaltar que o próprio cálculo dos momentos prescindem da distribuição de probabilidades, a qual se busca. Como aproximação, para a obtenção dos momentos, supõe-se uma distribuição uniforme das variáveis aleatórias. Esta aproximação só é usada quando não há informação estrutural a priori. Neste caso: [37]

$$m_{10\dots 0} = m_{01\dots 0} = \dots = k_{10\dots 0} = 0 = \text{valor médio} \quad (1.66a)$$

$$m_{20\dots 0} = m_{02\dots 0} = k_{20\dots 0} = \langle \xi^2(h) \rangle = m = \text{variança} \quad (1.66b)$$

A título de simplificação, introduz-se os acumulantes padrão:

$$j_{\lambda v_1, v_2, \dots, v_n} \equiv \frac{j_{k v_1, v_2, \dots, v_n}}{k_{v_1/2}^{20\dots 0} \cdot k_{v_2/2}^{02\dots 0} \dots k_{v_n/2}^{00\dots 2}} =$$

$$= \frac{j_{kv_1, v_2 \dots v_n}}{(m)^{(v_1 + v_2 + \dots)}} \quad (1.67)$$

e

$$j_{\lambda_{20\dots 0}} = j_{\lambda_{02\dots 0}} = \dots = 1$$

Introduzindo os cumulantes padrão e (1.66) em (1.65)

fica:

$$C(U_1, \dots, U_n) = \exp \sum_{j=1}^{\infty} \frac{j_{\lambda_{v_1, v_2 \dots v_n}}}{v_1! v_2! \dots v_n!} \cdot \frac{(iU_1)^{v_1}}{t^{1/2}} \cdot \frac{(iU_2)^{v_2}}{t^{1/2}} \dots \frac{(iU_n)^{v_n}}{t^{1/2}} \quad (1.68)$$

Enfatizando os termos de segunda ordem j_{λ} escreve

se:

$$C(U_1, \dots, U_n) = \exp \left[\frac{1}{2} (U_1^2 + U_2^2 + \dots + U_n^2) + \frac{(2 \sum_{j=1}^{\infty} j_{\lambda_{110\dots}})}{t} U_1 U_2 + \right. \\ \left. + \frac{(2 \sum_{j=1}^{\infty} j_{\lambda_{101\dots}})}{t} U_1 U_3 + \dots \right] \exp \left[\sum_{v=3}^{\infty} \frac{S_v}{t^v} \right] \quad (1.69)$$

onde

$$S_v = \sum_{v_1 + v_2 + \dots + v_n = v} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{j_{\lambda_{v_1 v_2 \dots v_n}} (iU_1)^{v_1} (iU_2)^{v_2} \dots (iU_n)^{v_n}}{v_1! v_2! \dots v_n!} \dots \dots \dots (1.70)$$

e todas as combinações $v_1 + \dots + v_n = v$ são consideradas na $\sum_v$.

Por definição (Apêndice A) a distribuição de probabilidades procurada é a transformada de Fourier de (1.69) e pode ser escrita em forma completa como:

$$P(\mathbf{E}) = \frac{1}{(2\pi)^n} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-i\mathbf{U} \cdot \mathbf{E}^T - \frac{1}{2} \mathbf{U} \boldsymbol{\lambda} \mathbf{U}^T \right] \exp \left[\sum_{v=3}^{\infty} \frac{S_v}{t^{v/2}} \right] d\mathbf{U} \quad (1.71)$$

onde

$$\mathbf{E} = (E(\mathbf{h}_1), E(\mathbf{h}_2) \dots E(\mathbf{h}_n))$$

$$\mathbf{U} = (U_1, U_2, \dots, U_n)$$

e $\boldsymbol{\lambda}$ é a matriz variância covariância^[37] dos n fatores de estrutura normalizados expressa em termos dos cumulantes padrão:

$$\boldsymbol{\lambda} = \begin{bmatrix} 1 & \frac{1}{t} \sum_{j=1}^t j_{\lambda} 110\dots 0 & \dots & \frac{1}{t} \sum_{j=1}^t j_{\lambda} 10\dots 1 \\ \frac{1}{t} \sum_{j=1}^t j_{\lambda} 110\dots & 1 & \dots & \frac{1}{t} \sum_{j=1}^t j_{\lambda} 010\dots 1 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{1}{t} \sum_{j=1}^t j_{\lambda} 10\dots 1 & \frac{1}{t} \sum_{j=1}^t j_{\lambda} 01\dots 1 & \dots & 1 \end{bmatrix} \quad (1.72)$$

Se todos os átomos - j tem a mesma distribuição e são independentes, então λ é a matriz identidade. Ainda nesta hipótese, (1.70) tem a seguinte forma simplificada:

$$S_v = t \sum_{v_1 + \dots + v_n = v} \frac{\lambda^{v_1, v_2, \dots, v_n} (iU_1)^{v_1} (iU_2)^{v_2} \dots (iU_n)^{v_n}}{v_1! v_2! \dots v_n!} \quad (1.73)$$

Substituindo (1.73) e expandindo segunda exponencial da equação (1.71) em série de Taylor:

$$\exp \sum_{v=3} \frac{t S'_v}{t^{v/2}} \sim 1 + \frac{S'_3}{t^{1/2}} + \frac{1}{t} (S'_4 + \frac{1}{2} S'^2_3) + \frac{1}{t^{3/2}} (S'_5 + S'_3 S'_4 + \frac{1}{6} S'^3_3) + \dots \quad (1.74)$$

onde $S'_v = S_v \cdot t$

Esta expressão que consta do integrando de (1.71) é uma expansão em potências de $1/t^{1/2}$. Como $t = N/m$, se N for suficientemente grande, a série decairá rapidamente e apenas os momentos de menor ordem serão necessários.

b) Cálculo de $P(E(h_1), E(h_2) \dots E(h_n))$ - Caso não centro-simétrico

No caso geral de estruturas não centro-simétricas, o fator de estrutura é um número complexo:

$$\begin{aligned}
 E(\mathbf{h}_r) &= N^{-1/2} \sum_{j=1}^t \xi_j(\mathbf{h}_r) = \\
 &= N^{-1/2} \sum_{j=1}^t \psi_j(\mathbf{h}_r) + \eta_j(\mathbf{h}_r) = A(\mathbf{h}_r) + i B(\mathbf{h}_r) \quad (1.75)
 \end{aligned}$$

O objetivo é determinar a distribuição de probabilidades conjunta de n fatores de estrutura, denotada por:

$$P(A(\mathbf{h}_1) \dots A(\mathbf{h}_n), B(\mathbf{h}_1) \dots B(\mathbf{h}_n))$$

cuja função característica é:

$$C(U_1 \dots U_n, v_1 \dots v_n)$$

onde U_i e v_i são as variáveis do espaço conjugado de Fourier de A_i e B_i respectivamente.

Num procedimento análogo ao caso centro-simétrico obtém-se [37]

$$P(\mathbf{E}) = \frac{1}{(2\pi)^{2n}} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-i\mathbf{U} \cdot \mathbf{E}^T - \frac{1}{2} \mathbf{U} \lambda \mathbf{U}^T) \exp \sum_{v=3}^{\infty} \frac{S_v}{t^{v/2}} \quad (1.76)$$

onde

$$\mathbf{E} = (A(\mathbf{h}_1), A(\mathbf{h}_2), \dots, A(\mathbf{h}_n), B(\mathbf{h}_1), \dots, B(\mathbf{h}_n))$$

$$\mathbf{U} = (U_1, U_2, \dots, U_n, v_1, \dots, v_n)$$

$$S_v = \sum_{j=1}^{\infty} \frac{t^{-v/2} j_{\lambda, v_1, v_2, \dots, v_n} (iU_1)^{v_1} (iU_2)^{v_2} \dots (iv_n)^{v_n}}{v_1! v_2! \dots v_n!} \quad (1.77)$$

o fator $2^{-v/2}$ surge porque:

$$\langle \xi^2(\mathbf{h}_r) \rangle = \langle \psi^2(\mathbf{h}_r) \rangle + \langle \eta(\mathbf{h}_r)^2 \rangle = m \quad (1.78a)$$

$$\langle \psi(\mathbf{h}_r)^2 \rangle = \langle \eta(\mathbf{h}_r)^2 \rangle = m/2 \quad (1.78b)$$

No caso de átomos iguais e independentes então:

$$P(E(h_1) \dots E(h_n)) \approx \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-i(U_1 A_1 + \dots + v_n B_n) - \frac{1}{4} (U_1^2 + U_2^2 + \dots + v_n^2) \right] \exp \left[\sum_{v=3}^{\infty} \frac{S'_v}{t^{v/2-1}} \right] dU_1 \dots dv_n \quad (1.79)$$

De forma análoga, expandindo a segunda exponencial em série de Taylor obtém-se uma série em $1/t^{1/2}$ e são válidas as observações feitas para o caso centro-simétrico.

O próximo passo é particularizar as expressões (1.74) e (1.79), para que sejam atingidos resultados mais práticos.

c) Distribuições de $E(-h)$ $E(k)$ $E(h-k)$

Usando a teoria descrita na seção anterior, é possível calcular as distribuições de probabilidades, dos invariantes estruturais mencionados na equação de Sayre e no determinante de Karle e Hauptman de terceira ordem. A teoria possibilita também a utilização de invariantes de ordem superior, que por serem consideravelmente, menos usados na prática não serão mencionados.

c.1) Caso centro-simétrico

Como primeira aproximação, despreza-se os termos, de ordem superior a $(t)^{1/2}$ em (1.74), esta aproximação é bastante razoável para N grande. Identificando E_1 E_2 e E_3 com $E(h)$, $E(k)$ $E(h-k)$ respectivamente escreve-se de (1.71) :

$$P(E_1, E_2, E_3) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[-i \sum_{j=1}^3 U_j E_j - \frac{1}{2} \sum_{j=1}^3 U_j^2 + \frac{S'_3}{t^{1/2}} \right] dU_1 dU_2 dU_3 \quad (1.80)$$

O cálculo de S'_3 e t dependem do grupo espacial. As distribuições de probabilidades de todos os grupos espaciais centro-simétricos são aproximadas à do grupo de menor sime -

tria : $P\bar{1}$.

De acordo com Karle e Hauptmann [23]

$$\frac{S'_3}{t^{1/2}} = - \frac{i}{\sqrt{N}} U_1 U_2 U_3 \quad (1.81)$$

Substituindo este valor em (1.80) e efetuando a integral obtém-se finalmente

$$P(E_1, E_2, E_3) = \frac{1}{(2\pi)^{3/2}} \exp \left[- \frac{1}{2} (E_1^2 + E_2^2 + E_3^2) + \frac{1}{N^{1/2}} E_1 E_2 E_3 \right] \quad (1.82)$$

O espaço de fases de uma distribuição centro-simétrica é limitado a 0 ou π , que equivale ao sinal + ou - do invariante, respectivamente. A probabilidade do produto triblo ser positivo $P_+(E_1 E_2 E_3)$ é derivada de (1.82) usando a propriedade (A.16), descrita no Apêndice e assegurando a normalização tal que

$$P_+ + P_- = 1 \quad (1.83)$$

$$P_+(E_1 E_2 E_3) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\frac{1}{N^{1/2}} |E_1 E_2 E_3| \right] \quad (1.84)$$

Se são conhecidos em módulo e fase dois dos fatores de estrutura, escreve-se usando a propriedade (A.17), a probabilidade do sinal do terceiro:

$$P_+(E_1) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{tgh} \left[\frac{1}{N^{1/2}} (|E_1| E_2 E_3) \right] \quad (1.85)$$

Esta expressão é ilustrada na Figura 14. Para N fixo, P_+ tende a 1 se $|E_1| |E_2| |E_3|$ são grandes e E_2 e E_3 estão em fase.

Figura 14: P_+ como função de $N^{-1/2} |E_1| E_2 E_3$

A distribuição P_+ no caso de átomos pontuais e diferentes é obtida substituindo $(N)^{-1/2}$ por $\sigma_3 \sigma_2^{-3/2}$ em (1.85).^[37] Este fator é definido por (1.32). Esta distribuição foi inicialmente obtida por Cochran e Woolfson^[38], que usaram o teorema do limite central para propor uma distribuição gaussiana, para $P(E_1 E_2 E_3)$.

No processo de determinação de fases, é comum existirem mais de uma indicação para a fase de E_h através de pares $E_{k_i} E_{h-k_i}$. Todas as indicações devem ser consideradas então:

$$P(E(\mathbf{h})) = \prod_{i=1}^i P_i(E_{\mathbf{h}}) \quad (1.86)$$

onde P_j é dada por (1.85) para cada par de reflexões $E_{\mathbf{k}_i}$, $E_{\mathbf{h}-\mathbf{k}_i}$.

Usando a condição de normalização (1.83) tem-se

$$P_+(E_{\mathbf{h}}) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{tgh} \left[\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E_{\mathbf{h}}| \sum_{i=1}^r E_{\mathbf{k}_j} E_{\mathbf{h}-\mathbf{k}_j} \right] \quad (1.87)$$

O uso sistemático do resultado aqui obtidos são descritos na seção (1.3.2.5). Em seguida, faz-se o mesmo tipo de derivação para estruturas não centro-simétricas.

c.2) Caso não centro-simétrico

A derivação da expressão análoga a (1.87) para o caso não centro-simétrico é ligeiramente mais complicada. Usa-se a aproximação de termos até a ordem $1/t^{1/2}$ em (1.79) e o grupo espacial não centro-simétrico de menor simetria - $P1$ - que só conta com a simetria translacional da rede ^[15]. Na cela unitária não existem posições equivalentes e $1/t^{1/2} \approx 1/N^{1/2}$. Os momentos que compõem S_3^* foram calculados por Giacobazzo, G. ^[37] que obteve

$$S'_3 = i(\lambda_{111000} U_1 U_2 U_3 + \lambda_{001110} U_3 v_1 v_2 + \lambda_{010101} U_2 v_1 v_3 + \\ + \lambda_{100011} U_1 v_2 v_3) \quad (1.88)$$

onde $\lambda_{111000} = 1/4$ e os demais valem $-1/4$.

Por simplicidade interpretativa, reescreve-se a distribuição (1.79) em coordenadas polares tomando

$$E_{h_i} = A_{h_i} + iB_{h_i} = R_{h_i} \cos \phi_{h_i} + iR_{h_i} \sin \phi_{h_i} \quad (1.89a)$$

$$U_i = \sqrt{2} \rho_i \cos \theta_i \quad e \quad v_i = \sqrt{2} \rho_i \sin \theta_i \quad (1.89b)$$

Lembrando apenas que

$$P(A,B) dA dB = P(R,\phi) R dR d\phi \quad (1.90a)$$

$$e \quad dU dv = 2\rho d\rho d\theta. \quad (1.90b)$$

Substituindo estes valores em (1.79) tomando termos da ordem $\frac{1}{t^{1/2}}$ em S'_3 , e efetuando a integral:

$$P(\phi_1, \phi_2, \phi_3, R_1, R_2, R_3) \approx \frac{R_1 R_2 R_3}{\pi^3} \exp \left[-R_1^2 - R_2^2 - \right. \\ \left. - R_3^2 + \frac{2 R_1 R_2 R_3}{\sqrt{N}} \cos(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) \right] \quad (1.91)$$

os índices 1, 2 e 3 seguem a mesma convenção do caso não simétrico.

Usando a propriedade (A.17) do apêndice A, tem-se para a fase ϕ_h , se são conhecidos todos os módulos, ϕ_h e ϕ_{h-k} .

$$P(\phi_h | R_h \dots \phi_{h-k}) = \frac{\exp(G_{hk}) \cos \phi_{hk}}{2\pi I_0(G_{hk})} \quad (1.92)$$

onde $G_{hk} = 2 N^{1/2} R_{-h} R_k R_{h-k}$; $\phi_{hk} = -\phi_h + \phi_k + \phi_{h-k}$ e $I_0(G_{hk})$

é a função de Bessel modificada de ordem zero.

A distribuição (1.92) é uma distribuição de Von Mises [39], que nada mais é que uma distribuição gaussiana [35] para variáveis complexas, se suas partes real e imaginária tem igual variância. Uma distribuição de von Mises pode ser denotada por $M(\phi; \theta; G)$ onde ϕ é a variável aleatória, no caso ϕ_h , θ é o valor médio de ϕ , no caso $(\phi_k + \phi_{h-k})$ e G é um parâmetro que mede a concentração da distribuição em torno de seu valor médio, no caso de (1.92) $G = G_{hk}$. A figura 15 mostra a distribuição (1.92) para valores de G_{hk} . Novamente, se existem mais de uma indicações para o valor de ϕ_h , considera-se todas as indicações

$$P(\phi_h | \dots) = \prod_j^r P_j(\phi_h | \dots) \approx A \exp \left[\sum_{j=1}^r G_{hk_j} \cos \phi_{hk_j} \right] \quad (1.93)$$

A constante A garante a normalização $\int_0^{2\pi} P(\phi_h | \dots) = 1$

Usando propriedades trigonométricas, tem-se:

$$\sum_{j=1}^r G_{hk_j} \cos \phi_{hk_j} = \alpha_h \cos(\phi_h - \beta_h) \quad (1.94)$$

onde

$$\alpha_h^2 = \left[\sum_j G_{hk_j} \cos(\phi_{k_j} + \phi_{h-k_j}) \right]^2 + \quad (1.95)$$

$$+ \left[\sum_j G_{hk_j} \sin(\phi_{k_j} + \phi_{h-k_j}) \right]^2 \quad (1.95a)$$

e

$$\text{tg}(\beta_h) = \frac{\sum_j G_{hk_j} \sin(\phi_{k_j} + \phi_{h-k_j})}{\sum_j G_{hk_j} \cos(\phi_{k_j} + \phi_{h-k_j})}$$

e

$$P(\phi_h | \dots) \approx \frac{\exp \alpha_h \cos(\phi_h - \beta_h)}{2\pi I_0(\alpha_h)} \quad (1.96)$$

Esta é novamente uma distribuição de Von Mises onde $M(\phi; \theta; G) = M(\phi_h; \beta_h; \alpha_h)$.

Agora, como critério analítico para a confiabilidade de previsão de (1.96) calcula-se a variância associada à distribuição. Por definição, a variância da distribuição é:

$$V_h = \langle (\phi_h - \langle \phi_h \rangle)^2 \rangle = \langle \phi_h^2 \rangle - \langle \phi_h \rangle^2 = \langle \phi_h^2 \rangle - \beta_h^2 \quad (1.97)$$

$$\langle \phi_h^2 \rangle = [2\pi I_0(\alpha_h)]^{-1} \int_{\beta_h - \pi}^{\beta_h + \pi} \phi_h^2 \exp[\alpha_h \cos(\phi_h - \beta_h)] d\phi_h \quad (1.98)$$

efetuando a integral e a substituindo em (1.97) tem-se: [40]

$$V_h = \frac{\pi^2}{3} + [I_0(\alpha_h)]^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{I_{2n}(\alpha_h)}{n^2} - [I_0(\alpha_h)]^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{I_{2n+1}(\alpha_h)}{(2n+1)^2} \quad (1.99)$$

Figura 15: Distribuição (1.92) para vários valores de G_{hk}

A variância V_h é função somente de α_h . As duas séries de (1.99) convergem com grande rapidez, desta forma uma boa estimativa para o valor de V_h é obtida com poucos termos nas séries. A Figura 16 ilustra a variância com função de

α_h . Como era esperado (Figura 15), quanto menor a variância maior α_h , maior o grau de confiabilidade da estimativa da fase.

Figura 16: $V_h \times \alpha_h$

Observe que necessariamente, o método terá aplicação limitada. As distribuições de probabilidade, perdem gradativamente seu poder, com o aumento do número de átomos na cela unitária, devido à dependência em $1/\sqrt{N}$. Isto também pode ser observado, na variância das indicações, porque a quantidade α_{hk} depende diretamente dos $|E|$'s que também tem a dependência $1/\sqrt{N}$.

Estes resultados são de extrema importância no processo de determinação de fase de estruturas pequenas (até 100 átomos na unidade assimétrica). O método mais usado neste sentido, é descrito na seção que se segue.

1.3.2.5. Método de Multissolução

O método de multissolução,^[41] sistematiza o processo de determinação de fases com base nos resultados obtidos nas seções anteriores.

A idéia básica consiste em atribuir valores numéricos às fases de um conjunto inicial de fatores de estrutura, criteriosamente selecionados e, com o auxílio da fórmula da tangente (1.95b), derivar as fases restantes. Desta forma, são geradas múltiplas soluções para o problema. A consistência das diversas soluções é analisada através de "figuras de mérito", baseadas em propriedades da solução correta, e de mapas de densidade eletrônica. Frequentemente, estes critérios são capazes de determinar univocamente a solução da estrutura molecular.

A seguir, são descritos os principais passos do método de multissolução, cujo "fluxograma" encontra-se na Figura 17 abaixo.

Figura 17 : Fluxograma do método de multissolução.

(1) São calculados os módulos dos fatores de estrutura normalizados a partir das intensidades medidas. Maiores detalhes deste passo, encontra-se na seção (2.3), que descreve os fatores que afetam as intensidades medidas.

(2) Das reflexões medidas, são consideradas apenas as de maior intensidade em número suficiente, para distinguir com clareza as moléculas no mapa de Fourier, se lhes forem atribuídas fases corretas. Isto representa de 6 a 10 reflexões por parâmetro a ser determinado, descontando átomos de hidrogênio.

Estas reflexões são organizadas em ordem decrescente de magnitude. Cada reflexão é seguida de uma lista de relações $\Sigma_2: \phi_{-h} + \phi_k + \phi_{h-k}$ em que participam. Estas relações tomam parte na fórmula da tangente(1.95b) em uma etapa posterior do processo. Ao mesmo tempo em que são definidas as relações Σ_2 , são reconhecidos os casos particulares em que $\phi_{-h} = \phi_k$ e ϕ_{-h} é um semi invariante, de valor de fase restrito. Esta relação particular leva o nome de $\Sigma_1: \phi_{-h} = \phi_k$ e é usada neste estágio do processo para indicar a fase do semi invariante ϕ_{-h} . Por serem semi invariantes, as diversas indicações de suas fases, tem sempre a forma ϕ ou $\phi + \pi$ [42] e a distribuição de probabilidade associada à indicação é: [43]

$$P(\phi_h) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{tgh} \left(\frac{1}{2} \sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E_h| \Sigma_1 \right) \quad (1.100)$$

onde

$$\Sigma_1 = \sum_{\mathbf{k}_i} (|E_{\mathbf{k}_i}|^2 - 1)_{\phi} - \sum_{\mathbf{k}_j} (|E_{\mathbf{k}_j}|^2 - 1)_{\phi+\pi}$$

A primeira soma é sobre as relações que dão indicações ϕ é a segunda $\phi + \pi$. Em geral, não são aceitas de indicações de fases com probabilidades menores que 95%.

As fases determinadas pela relação Σ_1 serão consideradas conhecidas.

(3) O passo seguinte, é selecionar um conjunto inicial de reflexões que, através da fórmula da tangente, determinem um maior número de fases, e com a maior confiabilidade possível. Em outras palavras, encontrar o conjunto de reflexões que estejam envolvidas num maior número de relações Σ_2 e ao mesmo tempo tenham maiores módulos (1.93).

A grandeza que caracteriza este critério de seleção é α_h (1.95a), no entanto o cálculo de α_h não é possível neste estágio, visto que as fases ainda não são conhecidas. O que se faz é tomar um valor aproximado, que não dependa das fases.

$$\alpha_h \approx \sum_j G_{\mathbf{h}\mathbf{k}_j} \frac{I_1(G_{\mathbf{h}\mathbf{k}_j})}{I_0(G_{\mathbf{h}\mathbf{k}_j})} \quad (1.101)$$

onde I_1 e I_0 são funções de Bessel modificadas.

Esta aproximação é obtida substituindo os senos e cossenos da expressão (1.95a) por seus valores médios: [44]

$$\langle \cos(\phi_{k_j} + \phi_{h-k_j}) \rangle = \frac{I_1(G_{hk_j})}{I_0(G_{hk_j})} \quad \text{e} \quad \langle \sin(\phi_{k_j} + \phi_{h-k_j}) \rangle = 0$$

..... (1.102)

As reflexões de α_h mais baixos são eliminados bem como as relações ε_2 que as envolve, conforme mostra o diagrama da Figura 18.

Figura 18 : Diagrama de processos de convergência. [44]

(4) O processo de determinação de fases através da fórmula da tangente (1.95b) tem início com : as fases que definem a origem e enantiomorfo, as indicadas pelas relações ϵ_1 e mais um conjunto de fases atribuídas, cujos valores são permutados de maneira a cobrir uniformemente o diagrama de Argand, desta forma gerando as múltiplas soluções do problema. No caso de estruturas centro-simétricas, as fases só assumem os valores 0 ou π e todas as combinações são testadas, gerando 2^n soluções se n é o número de fases a serem permutadas. O problema é um pouco mais complexo, para estruturas não centro-simétricas, cujas fases podem assumir qualquer valor entre 0 e 2π . No princípio do desenvolvimento dos métodos diretos, eram permutados os valores de $360^\circ/n$ onde $n=1,2,\dots,n$ e n é determinado pela simetria do grupo espacial. Este sistema de atribuição de fases, no entanto mostrou-se muito oneroso do ponto de vista computacional.

Em 1975, White e Woolfson [45] introduziram o chamado método dos "inteiros mágicos" para atribuição de fases, que reduziu consideravelmente o gasto computacional despendido neste passo.

A idéia é escrever várias fases como função de umas poucas variáveis, desta forma no lugar de permutar as várias fases, "varre-se" o espaço destas variáveis, através de permutações semelhantes. Esta redução de dimensão se dá à custa de erros nas representações das fases. P. Main [46] mostrou

que no caso de um número pequeno de fases estes erros são aceitáveis.

O conjunto de n fases ϕ_j são relacionados à uma única variável, x , através de números inteiros, $m_1, m_2 \dots m_n$, conhecido com o inteiros mágicos, pelas equações:

$$\phi_j = m_j x \pmod{1} \quad (1.103)$$

As fases ϕ_j são descritas em ciclos e portanto, restringem-se ao intervalo $[0,1]$. O conjunto de equações (1.103) é aproximadamente satisfeito para algum valor de x também definido em $[0,1]$.

O caso bidimensional permite uma interpretação gráfica que facilita a compreensão do artifício. Sejam duas fases ϕ_1 e ϕ_2 representados por:

$$\phi_1 = m_1 x \quad (1.104a)$$

$$\phi_2 = m_2 x \quad (1.104b)$$

Estas equações são equações paramétricas de uma reta no espaço bidimensional $\phi_1 \times \phi_2$ ilustrada na Figura 19 para o caso de $m_1 = 2$ e $m_2 = 3$.

Figura 19. Representação de $\phi_1 = 2x$ e $\phi_2 = 3x$ no espaço (ϕ_1, ϕ_2)

Um ponto genérico (ϕ_1, ϕ_2) na representação dos inteiros mágicos é aproximado pelo ponto da reta a que mais se aproxima. No exemplo da Figura (1.19) o ponto P é representado por Q tal que $\overline{QP} = (\Delta\phi_1)^2 + (\Delta\phi_2)^2)^{1/2}$ onde $\Delta\phi_1$ e $\Delta\phi_2$ são os erros associados a ϕ_1 e ϕ_2 respectivamente.

Está claro do exemplo, que quanto maiores os inteiros menores os erros, porém, P. Main ^[47] demonstra que o intervalo da permutação da variável comum diminui com a magnitude de m_i consequentemente o número de soluções, aumenta, o que seria antieconômico do ponto de vista computacional.

Usando os critérios:

- a) inteiros pequenos
- b) menor erro quadrático médio nas representações
- c) erros das diversas fases o mais igualitário possível.

[46]
P. Main obteve melhores sequências de inteiros mágicos para qualquer dimensão. Estas sequências são baseadas na série de Fibonacci na qual cada termo é a soma de seus dois antecessores mais próximos de tal forma que as diferenças $\Delta m_i = m_i - m_{i-1}$ com $i = n, n-1, n-2 \dots 1$, seguem esta série e que $2m_1 = m_n + 1$.

(5) Uma vez que foram atribuídos valores numéricos às fases do conjunto inicial, passa-se a determinar novas fases usando a fórmula da tangente (1.95b). Neste estágio ini -

cial, as novas fases são definidas por um número muito pequeno de indicações e é conveniente pesar cada contribuição à fórmula da tangente de acordo com a confiabilidade da indicação.^[48]

(6) Agora que as fases de todos os conjuntos foram calculados, calcula-se "figuras de mérito", baseadas em propriedades que o conjunto correto de fases deve ter, a fim de analisar a consistência de cada conjunto.

Alguns exemplos de figuras de mérito utilizadas são:

(a) Figura de meio absoluto^[42]

A primeira figura de mérito utilizada é

$$Z = \sum_h \alpha_h \quad (1.105)$$

onde α_h é definido por (1.43).

Quanto melhores as indicações de fase, maiores os valores de α e consequentemente de z . No entanto, é necessário estabelecer-se um padrão absoluto de qualidade da solução. Neste sentido, é definida a figura de mérito absoluta:

$$M_{abs} = \frac{Z - Z_{al}}{Z_{es} - Z_{al}} \quad (1.106a)$$

onde $Z_{es} = \sum_h \alpha_{es}$

onde α_{es} é definido por (1.101)

e Z_{al} é o caso extremo da inconsistência dos dados, calculados a partir de valores esperados para distribuições aleatórias.

$$Z_{al} = \sum_h \langle \alpha_h^2 \rangle_{al}^{1/2} = \sum_h \left(\sum_j G_{hk_j}^2 \right)^{1/2} \quad (1.106b)$$

Para soluções incorretas, Z tende a Z_{al} e M_{abs} tende a zero. Quanto mais próxima a solução proposta estiver da verdadeira, mais próximo o valor de M_{abs} estará da unidade.

(b) Figura de mérito ψ_o [42]

$$\psi_o = \sum_h \sum_k E_{k_j} E_{h-k_j} \quad (1.107)$$

onde a soma sobre k_j cobre todas as relações disponíveis e da soma h contam apenas os reflexos com $|E_h|$ pequenos ou nulos. Para o conjunto correto de fases, espera-se que ψ_o seja pequeno. Uma vez que a soma k_j é essencialmente uma seleção das contribuições da equação de Sayre (1.58).

(c) Índice R ^[40]

$$R = \frac{\sum_h |E_o(\mathbf{h})| - |E_c(\mathbf{h})|}{\sum_h |E_o(\mathbf{h})|} \quad (1.108)$$

onde $|E_o(\mathbf{h})|$ são módulos de fatores de estrutura normalizados observado e $|E_c(\mathbf{h})|$ os calculados de acordo com:

$$E_c(\mathbf{h}) = K \sum_j E_{\mathbf{k}_j} E_{\mathbf{h}-\mathbf{k}_j} \quad (1.109)$$

e K é uma constante de normalização que garante:

$$\sum_h |E_o(\mathbf{h})|^2 = \sum_h |E_c(\mathbf{h})|^2 \quad (1.110)$$

A partir desta etapa, são consideradas apenas as soluções de melhores figuras de mérito.

(d) Figura de mérito combinada

Usualmente, usa-se a figura de mérito combinada que é baseada em $Z \psi_o$ e R e é definida por:

$$C = \omega_1 \frac{M - M_{\min}}{M_{\max} - M_{\min}} + \omega_2 \frac{(\psi_o)_{\max} - \psi_o}{(\psi_o)_{\max} - (\psi_o)_{\min}} + \omega_3 \frac{R_{\max} - R}{R_{\max} - R_{\min}}$$

onde ω_1 , ω_2 e ω_3 são pesos considerados na maioria dos casos unitários.

(7) Finalmente, mapas de Fourier das soluções que ainda restam são construídos de tal forma que se possa analisar a consistência da solução do ponto de vista químico e estereo químico. [49]

Em geral, a maioria dos átomos se apresentam no final desta sequência de passos. Os átomos que não aparecem podem ser encontrados por meio de sínteses de Fourier consecutivas. De qualquer forma, as posições atômicas obtidas da interpretação destes mapas são aproximados e devem passar por um estágio de refinamento. Para tanto, utiliza-se o Método de mínimos quadrados, apresentado na próxima seção.

1.4. REFINAMENTO - MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS

O sistema de equações observacionais

$$|F_o(\mathbf{h})| = K |F_c(\mathbf{h})| = K \left| \sum_{j=1} f_j \exp 2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j \right| \quad (1.111)$$

onde $|F_o(\mathbf{h})|$ são valores dos fatores de estrutura obtidos experimentalmente, $|F_c(\mathbf{h})|$ seus valores teóricos dados por (1.23) e K é um fator de escala, é altamente não linear com relação às incógnitas $\mathbf{r}_j$ e também sobredeterminado. Logicamente, não tem solução exata, por este motivo, foram desenvolvidos os métodos de determinação de fases

(seção 1.3), os quais fornecem um modelo aproximado da estrutura.

De posse deste modelo, é possível linearizar o sistema (1.111) desenvolvendo cada equação em série de Taylor e tomando apenas o termo de primeira ordem:

$$K|F_c(\mathbf{h})| \approx K|F_c(\mathbf{h})|_{\{P_{oj}\}} + K \sum_{j=1}^m \left(\frac{\partial F_c(\mathbf{h})}{\partial P_j} \right)_{\{P_{oj}\}} \Delta P_j \quad (1.112)$$

onde m é o número total de parâmetros p_j e p_{oj} seus valores aproximados.

Substituindo (1.111) em (1.112) obtém-se um sistema linear sobredeterminado para os ΔP_j .

Escrevendo este sistema em forma matricial, tem-se:

$$\mathbf{F}_{oh} = [\mathbf{A}]_{nm} \cdot \Delta \mathbf{P}_m \quad (1.113)$$

onde $\mathbf{F}_{oh}$ é o vetor de n valores de $|F_{oh}|$; $\Delta \mathbf{P}_m$ é o vetor de m incógnitas e $[\mathbf{A}]_{nm}$ é a matriz conhecida dos coeficientes. O sistema é tal que $n > m$.

Procura-se a solução que minimize de alguma forma a diferença entre os valores medidos e calculados:

$$\mathbf{d} = \mathbf{F}_{on} - [\mathbf{A}]_{nm} \cdot \Delta \mathbf{P}_m \quad (1.114)$$

Se todos os valores foram medidos com igual precisão, a solução proposta pelo método dos mínimos quadrados é tal que minimiza a função M , dada por:

$$M = \mathbf{d}^T \mathbf{d} \quad (1.115)$$

A condição de minimização: $\frac{\partial M}{\partial \Delta \mathbf{p}} = 0$ impõem como solução:

$$\Delta \mathbf{p} = ([\mathbf{A}]^T [\mathbf{A}])^{-1} [\mathbf{A}]^T \cdot \mathbf{F}_{oh} \quad (1.116)$$

Esta solução foi obtida desprezando-se os termos não lineares da expansão de Taylor. Ela em geral, não representa um mínimo verdadeiro da função M e são necessárias algumas interações até que a solução se estabilize.

Se os diversos valores de $|F_o(h)|$ não foram medidos com a mesma precisão, cada parcela de M é multiplicada por um peso w_h que leva em consideração o erro estatístico de cada medida. [50]

CAPÍTULO II

OBTENÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

2.1. LEI DE BRAGG E CONSTRUÇÃO DE EWALD

No capítulo anterior, foram estudados alguns dos métodos existentes para a solução do problema da fase, com base em medidas experimentais de intensidades difratadas. Neste capítulo, são estudados alguns dos aparatos experimentais de coleta desses dados, e ainda como são obtidos os $|F(\mathbf{h})|$'s partindo deles.

Do ponto de vista experimental é fundamental saber interpretar as direções em que os feixes são difratados, com relação à orientação conhecida do cristal. Neste sentido, é conveniente rever as condições de difração impostas pelas equações de Laue (1.18).

Destas, obtém-se as seguintes relações:

$$\mathbf{S} \cdot \left(\frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{b}}{k} \right) = 0 ; \mathbf{S} \cdot \left(\frac{\mathbf{a}}{h} - \frac{\mathbf{c}}{l} \right) = 0 ; \mathbf{S} \cdot \left(\frac{\mathbf{b}}{k} - \frac{\mathbf{c}}{l} \right) = 0$$

... (2.1)

significando que o vetor $\mathbf{S}$ é perpendicular ao plano definido pelos vetores diferenças em parênteses, indicado pelos índices de Miller ^[51] hkl , conforme pode ser visto na Figura 20.

Figura 20. Relação entre o vetor S e o plano hkl .

A distância deste plano à origem, designada por d_{hkl} é:

$$d_{hkl} = \frac{a}{h} \cdot \frac{S}{|S|} = \frac{1}{|S|} \quad (2.2)$$

Como por construção (página (9)), $|S| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$,

tem-se finalmente que

$$2 d_{hkl} \sin \theta = \lambda \quad (2.3)$$

Esta expressão é conhecida como Lei de Bragg. Ela foi derivada pela primeira vez em 1913 por W.L. Bragg^[52]. Os feixes difratados foram por ele interpretados como "refle-

xões especulares" do feixe incidente, em famílias de planos paralelos imaginários, equiespaçados, de d_{hkl} , de acordo com a Figura 21.

Figura 21: Lei de Bragg

Os feixes refletidos por pontos de um mesmo plano estão sempre em fase, pois não há diferenças de caminhos ópticos. Impondo que as ondas "refletidas" por pontos de planos diferentes, sejam construtivas, para que o feixe difratado seja observado, Bragg obteve (2.3).

Ewald [53] propôs uma construção geométrica simples, interpretando a Lei de Bragg no espaço recíproco - solução das equações de Laue (1.18). Esta construção é de extrema importância, pois permitirá a identificação das direções de difração, relativamente à orientação do cristal. Esta idéia de Ewald, está presente na construção da maioria dos aparelhos de medida de intensidades.

Imagine-se uma esfera de raio $1/\lambda$, de tal forma que a direção do feixe incidente intercepte o centro da esfera

ra e a origem do espaço recíproco, contida na superfície da mesma, conforme mostra a Figura 21 .

Figura 21 . Construção de Ewald

Suponha um ponto P do espaço recíproco intercepte a esfera, neste caso o ângulo $\widehat{OPB}$ (Figura 21) é 90° pois o triângulo OPB está inscrito na esfera e um de seus lados coincide com o diâmetro da mesma. A direção $\overline{PB}$ sendo normal ao vetor $\mathbf{S}$, posição de P, é então paralela à família de planos que "origina" a difração na direção $\mathbf{s}$.

Usando propriedades trigonométricas e a relação (2.2), tem-se:

$$\sin \widehat{OPB} = \sin \theta = \frac{OP}{OB} = \frac{1}{2} \frac{\lambda}{d_{hkl}} \quad (2.4)$$

ou $2 d_{hkl} = \lambda \sin \theta$

que é a própria Lei de Bragg.

Esta derivação é completamente geral e implica que sempre que um ponto recíproco intercepte a esfera - também conhecida como esfera de reflexão ou de Ewald - a condição de Bragg é satisfeita e a reflexão é observada. Uma vez que o propósito desta construção é identificar a direção de reflexão, não há distinção entre as direções R e CP. Pode-se considerar o cristal localizado em C ou em O, é indiferente.

Como o diâmetro da esfera é $2/\lambda$, qualquer ponto recíproco neste raio é um ponto potencial para a difração e pode cruzar a esfera por meio das rotações do cristal.

2.2. EQUIPAMENTOS EXPERIMENTAIS

São vários os tipos de aparelhos ^[54] disponíveis, para a medida de padrões de difração cristalinos. A conveniência do uso de cada equipamento, vai depender das características da amostra e do grau de informação desejada.

No presente trabalho, foram usados dois tipos de montagens. O primeiro, um difratômetro automático, ^[55] capaz de medir intensidade de cada feixe difratado por um monocristal diretamente por meio de um contador de fótons. O outro aparelho, uma câmara fotográfica de Debye-Scherrer ^[54], foi utilizado para determinar o isomorfismo e estabelecer comparação entre duas amostras policristalinas diferentes.

Deve-se ainda destacar o método de Weissenberg ^[54]

que é muito útil, especialmente com desenvolvimento de micro-densitômetros totalmente automáticos. Esse tipo de aparelho é especialmente usado em casos de estruturas que são danificadas pela radiação, pois permitem uma coleta de dados muito mais rápida. Por ser um método fotográfico, é também útil para verificar a qualidade de amostras monocristalinas.

2.2.1. Câmara de Debye-Scherrer - Método do pó

Neste tipo de aparato, a amostra é composta por cristalitos de dimensões da ordem de 2μ , compactados de forma cilíndrica, por exemplo em um capilar de vidro. Como os cristalitos tem orientação aleatória, os vetores recíprocos relativos a cada família de planos característicos do cristal, também são orientados ao acaso, tendo entretanto, módulos fixos pelo espaçamento interplanar. Ou seja, os vetores recíprocos são definidos sobre esferas concêntricas, cada qual de raio $1/d_{hkl}$. As intersecções destes com a esfera de Ewald dão origem a cones de reflexão cujos meios ângulos são dados pela Lei de Bragg (Figura 22).

A câmara de Debye-Scherrer que pode ser vista de forma esquemática na Figura 23, consta de um filme cilíndrico, coaxial à amostra. Esta por sua vez gira em torno de seu eixo, durante todo o experimento. Isto possibilita que um maior número de cristalitos, contribuam para o processo de

difração, impressionando o filme.

Figura 22. Construção de Ewald no método de pó.

Figura 23. Câmara de Debye-Scherrer

As intensidades relativas das linhas registradas no filme, são características do conteúdo atômico de cada conjunto de planos. Os espaçamentos interplanares são calculados a partir da lei de Bragg, conhecendo-se o raio do filme. Des-

ta forma, o padrão de uma fotografia de Debye-Scherrer é característico de cada material.^[56]

Este método é especialmente utilizado para caracterizar componentes de amostras policristalinas ou determinar isomorfismos entre amostras diferentes.

2.2.2. Difratorômetro CAD-4

Descreve-se a partir de agora, o funcionamento do difratorômetro automático CAD-4 da Enraf-Nonius^[55], instalado no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física e Ciência dos Materiais, Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, que foi utilizado na coleta de dados de intensidade das estruturas contidas neste trabalho.

A geometria do CAD-4 mostrada na Figura 24 é tal que o feixe incidente e o difratado a ser medido, estão ambos contidos no chamado plano horizontal. Ressalta também os graus de liberdade do aparelho

O feixe incidente é fixo, enquanto o detector contador de ftons difratados gira em torno do eixo 2θ normal ao plano horizontal. O cristal é montado na cabeça goniométrica e localiza-se no centro do aparelho, intersecção do plano horizontal com o eixo 2θ . Para que possa ser integralmente banhado pela radiação incidente, o cristal deve ter dimensões

aproximadas de 0.3 mm ou menores.

São três os graus de liberdade do goniômetro. A cabeça goniométrica está montada no eixo azimutal ψ , que por sua vez é apoiado no bloco Kappa. Este gira ao redor do eixo K e é montado sobre o bloco ω , sobre a base do aparelho. O eixo ω coincide com o 2θ e faz um ângulo de 50° com o eixo K. Na posição $k = 0^\circ$, o eixo azimutal coincide também com os 2θ e ω .

Figura 24. Difratômetro CAD-4 e seus graus de liberdade.

Define-se um sistema de coordenadas cartesianas (X,Y,Z) fixo à cabeça goniométrica da seguinte maneira: a origem do sistema coincide com o centro do aparelho. Quando os ângulos difratométricos são nulos, o versor $\hat{X}$ é dirigido à fonte de radiação, $\hat{Z}$ é tomado verticalmente e $\hat{Y}$ completa o sistema ortogonal direito, conforme pode ser visto na Figura 24.

A rotação completa do cristal é feita pela operação composta:

$$W(\omega) \cdot K(k) \cdot \phi(\phi)$$

onde as letras maiúsculas indicam operadores de rotação em torno dos eixos difratométricos ω , K e ϕ . As minúsculas indicam os ângulos de rotação. A sequência de operação reflete a montagem dos blocos do aparelho.

Partindo da posição $\omega = k = \phi = 0^\circ$, nota-se que a operação $\phi(\phi)$ é equivalente a rotação $Z(\phi)$; $K(k)$ corresponde a uma rotação imaginária $Y(50^\circ)$, que leva à coincidência os eixos K e Z , em seguida, uma rotação $Z(k)$ e outra $Y(-50^\circ)$; finalmente a operação $W(\omega)$ corresponde a $Z(\omega)$.

O posicionamento para a medida de uma reflexão exige que o vetor **S** da mesma, seja trazido ao plano horizontal. Para tanto, é necessária a determinação da orientação absoluta do sistema de coordenadas recíprocas **a***, **b*** e **c***, no qual ele é escrito (1.20), com relação ao sistema X, Y, Z fixo à cabeça goniométrica, o que é tratado na seção seguinte.

2.2.2.1. Cella unitária, matriz de orientação e coleta de dados

Para a determinação da cella unitária, é necessário

que o difratômetro tenha armazenadas as posições angulares de um certo número (máximo de 25) de reflexões. Estas são obtidas através da varredura automática de uma certa região do espaço recíproco especificada pelo operador.

É construído um conjunto de vetores $\{\mathbf{v}\}$ descritos no sistema de coordenadas XYZ. Este conjunto é composto dos vetores de espalhamento das reflexões armazenadas previamente e ainda de outros vetores, resultados das somas e subtrações dos mesmos.

Deste conjunto são selecionados três vetores para comporem os parâmetros da cela recíproca, seguindo os seguintes critérios:

$\mathbf{a}^* \equiv$ menor vetor da lista

$\mathbf{b}^* \equiv$ o menor e "mais perpendicular" a $\mathbf{a}^*$ possível

$\mathbf{c}^* \equiv$ o menor e "mais perpendicular" a $\mathbf{a}^*$ e $\mathbf{b}^*$ possível.

Tomada esta base, procura-se indexar as demais reflexões usando o processo de mínimos quadrados. Novas recentrações e a substituição de alguns vetores do conjunto inicial, por outros encontrados pelo método tentativo, permitem obter os parâmetros mais acurados, e finalmente a matriz de orientação absoluta procurada.

Processa-se então a medida das intensidades integradas das reflexões, uma a uma. Nas estruturas contidas neste trabalho foi utilizado o modo de varredura $\omega/2\theta$ no qual

tanto o cristal quanto detector giram a uma razão de 1:2.

À medida do perfil das intensidades é dividida em 96 passos, sendo que os primeiros e os últimos 16 passos, são reservados para medidas da radiação do fundo, à direita e à esquerda, conforme mostra a Figura 25.

Figura 25: Perfil da reflexão.

Inicialmente, faz-se uma pré-varredura com velocidade especificada pelo operador, desta calculam-se a intensidade de e seu desvio padrão:

$$I = I_0 - 2(I_D + I_E) \quad (2.5)$$

e

$$\sigma(I) = (I_0 + 4(I_D + I_E))^{1/2} \quad (2.6)$$

onde I_0 é a intensidade medida na região II da Figura e I_E e I_D são as intensidades de fundo medidas expectativamente nas regiões I e III.

De acordo com a razão $I/\sigma(I)$ da pré-varredura, determina-se se a reflexão é considerada observada, não observada ou se é necessária nova medida com velocidade mais baixa. Neste caso, as intensidades e seus desvios padrão são remediados.

2.3. FATORES QUE AFETAM A INTENSIDADE

Conforme foi dito no Capítulo I, os $|F(h)|$ são obtidos das intensidades medidas. Na verdade, existem alguns fatores inerentes ao processo experimental, que afetam as intensidades. São eles os fatores de Lorentz, polarização e absorção. Além disso, para que os valores observados e calculados dos fatores de estrutura sejam comparados, é necessário que estejam descritos na mesma escala, absoluta.

2.3.1. Fator de Polarização

Em experiências com raios-X, os feixes incidentes são não polarizados. Conforme visto na seção (1.1), este fato faz com que a intensidade espalhada seja reduzida de um fator

$$p = \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos^2 2\theta \right) \quad (2.7)$$

que é o fator de polarização.

No caso do difratômetro CAD-4, a radiação incidente é parcialmente polarizada, devido à sua monocromatização por um cristal de grafite, e a forma funcional do fator de polarização é um pouco diferente, levando este efeito em consideração.

2.3.2. Fator de Lorentz

Devido a finitude e imperfeições dos cristais reais, a intensidade do raio difratado, está distribuída ao redor do ângulo de Bragg onde tem seu máximo. Ou seja, o ponto do espaço recíproco tem uma certa dimensão finita, além do que, a própria esfera de Edwald tem uma certa largura, o feixe nunca é perfeitamente monocromático. O tempo necessário para que um ponto do espaço recíproco atravessasse a esfera de reflexão não é constante, ao contrário, varia de acordo com a direção da sua velocidade ao interceptar a esfera (Figura 26). A intensidade medida depende da componente da velocidade normal à superfície da esfera.

Se o ponto recíproco gira com velocidade angular ω ao redor da origem, então sua velocidade escalar será

$$v = \omega |\mathbf{h}| \quad (2.9)$$

e a componente normal à superfície da esfera v será:

$$v = v \cos \theta \quad (2.10)$$

$$v = \omega 2 \sin \theta \cos \theta \quad (2.11)$$

O fator de Lorentz é proporcional ao tempo gasto para o ponto recíproco atravessar a esfera.

$$L = \frac{1}{v} = \frac{1}{\omega 2 \sin \theta \cos \theta} = \frac{1}{\omega \sin 2\theta} \quad (2.12)$$

Figura 26: Intersecção de um ponto recíproco com a esfera de Ewald.

Vale observar que esta expressão é usada no difratômetro CAD-4, mas como o fator depende da forma em que um ponto recíproco é levado a interceptar a esfera de Ewald, o fator de Lorentz é diferente para cada aparelho experimental.

2.3.3. Fator de Absorção

Quando o raio-X interage com a matéria, parte de sua energia é absorvida pelo material. Se a intensidade incidente é I , a fração dI absorvida no processo é proporcional a I e ao caminho percorrido pela onda dentro do material, dx ,

$$- dI = \mu I dx \quad (2.13)$$

A constante de proporcionalidade μ é conhecida como coeficiente linear de absorção, que depende da composição química do material e do comprimento de onda incidente. Os coeficientes de absorção de cada elemento, encontram-se nas Tabelas Internacionais de Cristalografia V.III^[11]. Se o cristal é composto de vários elementos, as contribuições ponderadas de cada elemento devem ser consideradas.

Integrando a equação (2.13), tem-se:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (2.14)$$

onde I_0 é a intensidade incidente.

Define-se como coeficiente de transmissão, a razão:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.15)$$

Como I depende do caminho percorrido (Figura 27), a equação deve ser integrada.

$$\begin{aligned}
 T &= \frac{\int I \, dv}{\int I_0 \, dv} \\
 &= \frac{\int_V e^{-\mu x} \, dv}{V}
 \end{aligned}
 \tag{2.16}$$

onde x é o caminho total percorrido pela onda espalhada em dv e V é o volume total do cristal.

Figura 27: Caminho percorrido dentro do cristal pelo feixe, difratado em determinada direção.

Devido à forma externa do cristal, o fator de transmissão vai variar para cada reflexão. O cálculo de T , analiticamente, nem sempre é possível, por vezes é impossível caracterizar o volume cristalino. Neste caso, existem alternativas empíricas [57][58] consideradas quando a absorção não pode ser desprezada.

Em resumo,

$$|F(h)| = K \sqrt{I_c(h)} \quad (2.17)$$

onde K é um fator de escala e $I_c(h)$ é a intensidade medida, I_m corrigida pelos fatores acima expostos:

$$I_c(h) = \frac{I_m}{L p T} \quad (2.18)$$

2.3.4. Fator de Escala e de Temperatura

Todos os resultados encontrados no Capítulo I, foram obtidos com a suposição dos átomos estarem em repouso dentro do cristal, o que nunca é absolutamente verdadeiro, devido a efeitos térmicos. A temperatura altera a posição dos átomos que por sua vez, afetam as intensidades espalhadas.

As vibrações térmicas fazem com que os raios-X "enxerguem" a densidade eletrônica menos concentrada, provocando um decréscimo das intensidades observadas.

Pode-se mostrar [59], que este efeito deve ser considerado multiplicando o fator de estrutura (1.23), no caso de isotropia vibracional, pelo fator de Debye Waller:

$$\exp - (2\pi^2 \mathbf{h}^T \langle \mathbf{U}^2 \rangle \mathbf{h}) = \exp - \left(B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \quad (2.19)$$

onde B é o fator térmico isotrópico, $\mathbf{h}$ o vetor de espalhamen-

to e $\langle U^2 \rangle$ é o deslocamento quadrático médio do átomo em torno da sua posição de equilíbrio. No caso da vibração anisotrópica, $\langle U^2 \rangle$ é substituído pelo tensor de vibração térmica:^[60]

$$U = \begin{bmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

Esta matriz é tal que quando diagonalizada é escrita como:

$$\begin{bmatrix} \langle U_1^2 \rangle & 0 & 0 \\ 0 & \langle U_2^2 \rangle & 0 \\ 0 & 0 & \langle U_3^2 \rangle \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

onde $\langle U_1^2 \rangle$, $\langle U_2^2 \rangle$ e $\langle U_3^2 \rangle$ são deslocamentos quadráticos médios, ao longo dos eixos cartesianos de um sistema centrado na posição de equilíbrio atômico e orientado nas direções principais do tensor térmico.

No início do processo de resolução de estruturas, só é possível estimar o fator de temperatura isotrópico médio de toda a estrutura, posteriormente, este valor é modificado pelo refinamento pelo método dos mínimos quadrados.

O método proposto por Wilson^[61] permite estimar concomitantemente, os fatores de temperatura médio e o fator de escala absoluto.

Considere $I_c(\mathbf{h})$ as intensidades corrigidas dadas pela expressão (2.18) e I_h as intensidades em escala absoluta, tem-se:

$$\langle I_h \rangle = \frac{\langle I_c(\mathbf{h}) \rangle}{K} \quad (2.22)$$

onde K é o fator de escala

$$\langle I_h \rangle = \langle |F(\mathbf{h})|^2 \rangle \exp \left(-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \quad (2.23)$$

$F(\mathbf{h})$ é dado por (1.23).

Substituindo (2.23) em (2.22) e tomando o logarítmo obtém-se:

$$\log \frac{\langle I_c(\mathbf{h}) \rangle}{\langle |F(\mathbf{h})|^2 \rangle} = -2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} - \log K \quad (2.24)$$

Os valores $\langle |F(\mathbf{h})|^2 \rangle$ são calculados de acordo com (1.23), tomando as posições atômicas como variáveis aleatórias, incluindo na média, informações estruturais prévias se for o caso. [24]

Os valores $\langle I_c(\mathbf{h}) \rangle$ são obtidos de médias estatísticas em cascas esféricas, do espaço recíproco de raio $\frac{\mathbf{h}^T \mathbf{h}}{4} = \frac{|\mathbf{h}|^2}{4} = \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$ e espessura constante.

Desta forma, é possível plotar $\langle I_c(\mathbf{h}) \rangle \times \langle |F(\mathbf{h})|^2 \rangle$ $\frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$, e destes pontos ajustar uma reta pelo método dos

mínimos quadrados, de cujos coeficientes angular e linear ob
tém-se os valores de B e K.

De forma análoga é possível calcular os valores de $|E(\mathbf{h})|^2$, que pode também ser definido como:

$$E_{\mathbf{h}} = \frac{\text{intensidade medida}}{\text{intensidade esperada}} \quad (2.25)$$

onde a intensidade esperada é dada pela curva de Wilson:

$$I_{\mathbf{e}} = \frac{\langle |F(\mathbf{h})|^2 \rangle}{K} \exp \left(-2B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right) \quad (2.26)$$

É comum também, usar ou formar funcionais para ajus
tarem a curva $\frac{\langle I_c(\mathbf{h}) \rangle}{\langle |F(\mathbf{h})|^2 \rangle} \times \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$. Uma alternativa bastan-
te utilizada é dada por e a chamada curva Karle [62]

$$I_{\mathbf{e}} = \langle |F(\mathbf{h})|^2 \rangle \exp \left(a + b \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right)^c \quad (2.27)$$

onde a b e c são parâmetros a serem ajustados.

A boa qualidade dos valores de $|E|$'s é fundamental para o sucesso da determinação de fases. Deve ser assegurado a condição $\langle |E|^2 \rangle = 1$, como função de $\sin \theta / \lambda$. Portanto, é conveniente que os valores de $|E|$'s estejam bem distribuídos em torno de um para todas as faixas de $\sin \theta / \lambda$.

Valores , fora da faixa de 0.75 e 1.3, podem resul-

tar distribuição de probabilidades erradas, comprometendo todo o processo.

CAPÍTULO III

ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPLEXO

|PERRENATO BIS (1,4-DITIANO-1,4-DIÓXIDO) MONO
(μ -1,4-DITIANO-1,4-DIÓXIDO) TRIAQUO HÔLMIO
(III) POLÍMERO)| PERRENATO-1,4-DITIANO-1,4 -
DIÓXIDO

As terras raras - elementos químicos de números atômicos de 57 a 71 - têm as camadas eletrônicas externas completas e diferem entre si por elétrons das camadas mais internas, [63] o que faz com que formem uma família com propriedades químicas bastante semelhantes.

Devido ao efeito de blindagem exercido pelas camadas mais externas, a participação dos elétrons desemparelhados da camada $4f^n$, nas ligações químicas covalentes, não é significativo, as ligações destes elementos caracterizam-se por serem basicamente de natureza iônica.

No sentido de contribuir para o conhecimento da química de coordenação destes elementos, procura-se estudar cristais de compostos de adição entre sais de terras raras com diversos tipos de ligantes.

Alguma informação sobre a coordenação do íon (normalmente de valência +3) [64] pode ser obtida através de análise do espectro de fluorescência do material: o campo eletromagnético cristalino interage com o íon de lantanídeo, podendo desdobrar estados eletrônicos degenerados no íon livre. [65] Técnicas espectroscópicas são capazes de fornecer indicação da simetria de coordenação do íon. Uma descrição precisa da coordenação e do arranjo molecular do composto só é possível com o auxílio da difração dos raios-X.

Neste trabalho, determinou-se a conformação tridimensional de um dos compostos da família de fórmula química geral:

onde Ln^{+3} representa o ion de lantanídeo, no caso Ho^{+3} , n e p são números inteiros a serem determinados com a solução da estrutura, o ligante TDTD tem a seguinte forma e composição:

Os cristais foram preparados no Laboratório de Química Fundamental do Instituto de Química da USP - São Paulo, sob a supervisão do Prof. Geraldo Vicentini. Além da preparação das amostras, foram no mesmo Laboratório, obtidos seus espectros de fluorescência e infra-vermelho.

A seguir, expõe-se os principais passos da determinação da estrutura do composto de $\text{Ho}^{+3}(\text{ReO}_4)_3 \text{ n TDTD p H}_2\text{O}$.

3.1. PARTE EXPERIMENTAL

A amostra cristalina tem coloração bege clara e de uma forma geral; os cristais não apresentam faces bem defini -

das. Do conjunto, foi selecionado um monocristal de forma aproximada a de um paralelepípedo de dimensões 0.18 x 0.28 x 0.28 mm. Este foi colado na ponta de uma agulha de vidro e montado no difratômetro CAD-4 (seção 2.2.2) para que fossem medidas as intensidades difratadas.

As dimensões da cela unitária e a matriz de orientação foram obtidas de acordo com os critérios mencionados na seção(2.2.2.1), a partir de 25 reflexões encontradas por varreduras automáticas do espaço recíproco, ou por inspeções tentativas. A fim de minimizar o erro na determinação dos parâmetros usou-se $\theta > 10^\circ$ e reflexões uniformemente distribuídas no espaço recíproco. Os valores da matriz de orientação e parâmetros recíprocos foram refinados usando o método dos mínimos quadrados, ajustando e indexando as reflexões que não compõem a cela unitária (seção 2.2.2.1).

Os principais dados cristalográficos obtidos são apresentados na Tabela I. Dos parâmetros obtidos e da simetria observada em algumas reflexões, concluiu-se que o sistema cristalino é monoclinico.

Devido ao efeito de decaimento das intensidades difratadas com o ângulo de reflexão, θ (Figura 4) foram medidas apenas as reflexões na faixa de $0^\circ < \theta < 22^\circ$. Utilizou-se o método de varredura $\omega/2\theta$ [55], no qual tanto o detetor, quanto o cristal giram, para que possa ser determinado o perfil de intensidade (Figura 26) de cada reflexão. A

velocidade da pré-varredura (seção 2.2.2.1) foi fixada em $10^{\circ}/\text{min}$. Nos casos em que foram necessárias novas medidas, a velocidade variou entre 2,8 e $10^{\circ}/\text{min}$.

Tabela I: Dados cristalográficos do complexo

Fórmula molecular	$\text{Ho}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4(\text{C}_4\text{H}_8\text{S}_2\text{O}_2) \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$
Peso molecular	1578.5
F(000)	2939.7
Sistema cristalino	monoclínico
a	$17.955(3) \text{ \AA}$
b	$17.100(6) \text{ \AA}$
c	$12.570(3) \text{ \AA}$
β	$92.48(2)$
Volume	$3855(3) \text{ \AA}^3$
z (nº de mol/cela unitária)	4
D_c	2.720 g/cm^3
$\lambda(\text{MoK}\alpha)$	$0.71073 \text{ \AA}$
$\mu(\text{MoK}\alpha)$	114.08 cm^{-1}
Dimensões do cristal	0.18 x 0.28 x 0.28 mm
Grupo espacial	$P2_1/c$ (nº 14)
Nº reflexões independentes	5912
Nº reflexões com $I > 3\sigma(I)$	3050

A radiação utilizada no experimento foi a linha K_{α} do molibidênio ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), monocromatizada por um cristal de grafite.

O espaço da difração de um cristal monoclinico tem no mínimo simetria ^[15] $2/m$, o que faz com que seja necessário medir apenas $1/4$ do volume recíproco total. Tendo em vista o limite máximo de θ , mediu-se reflexões com índices entre: $-13 < h < 13$; $-2 < k < 18$; $0 < l < 19$. A redundância das medidas $-2 < k < 0$ é proposital para que se possa verificar a consistência dos dados, através da comparação de reflexões e equivalentes.

As intensidades medidas (eq. (2.5)) e seus respectivos desvios padrão (eq. (2.6)) foram corrigidas pelos fatores de Lorentz (Seção (2.3.2)) e polarização (Seção (2.3.1)). Foi efetuada também correção por absorção, justificada pelo alto coeficiente de absorção da amostra: $\mu = 114.08 \text{ cm}^{-1}$.

Ao total, foram medidas 5912 reflexões das quais 3050 são independentes e tem intensidades maiores que três vezes seus respectivos desvios padrão: $I > 3\sigma(I)$.

As reflexões (743) e (622) foram usadas como controle de intensidade, sendo remedidas a cada 30 minutos. Não sendo notadas grandes variações (média de 3%) nas intensidades das mesmas, conclui-se que o cristal mantém-se inalterado durante o experimento.

3.2. DETERMINAÇÃO DO GRUPO ESPACIAL DE SIMETRIA

É de grande importância para a otimização da determinação estrutural, o conhecimento das operações de simetria a que estão sujeitos os átomos dentro da cela unitária: a determinação de seu grupo espacial.

Em geral, conta-se com uma noção da densidade esperada para o composto em estudo, o que capacita a determinação da multiplicidade provável do grupo espacial.

A existência de certas operações de simetria cristalina faz com que sejam sistematicamente extintas no padrão de difração determinados tipos de reflexões. Uma investigação das intensidades medidas pode em casos favoráveis indicar o grupo espacial.

Por exemplo, a presença de um plano de deslizamento na direção **a**, que intercepta perpendicularmente o eixo **b** em $1/4$, leva um átomo da posição (x, y, z) à $(x + \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - y, z)$ (Figura 29).

Figura 29. Plano de deslizamento a que corta o eixo b em $1/4$.

O fator de estrutura relativo a estes átomos é:

$$F(\mathbf{h}) = \sum_j f_j \exp 2\pi i \left(2 xh + \frac{1}{2} k + \frac{1}{2} l + 2 z_l \right) \quad (3.31)$$

Neste caso, as reflexões do tipo $h0l$ com l ímpar e $hk0$ com k ímpar, anulam o fator de estrutura e não são observadas no padrão de difração.

Todos os grupos espaciais e as condições de presença das reflexões de cada um deles, encontram-se nas Tabelas Internacionais de Cristalografia Volume 1.^[15]

No caso do composto em questão, considerações sobre o volume e densidade aproximada esperada para compostos deste tipo - $D_m \approx 2.6 \text{ cm}^{-3}$ - levou à suposição de existirem quatro moléculas por cela unitária, $z = 4$. A composição química exata do composto só foi determinada com a resolução da estrutura. Para efeito dos cálculos prévios de densidade usou-se uma fórmula aproximada sugerida pelos preparadores da amostra.

Uma análise dos $|F(\mathbf{h})|$ obtidos, mostrou as seguintes condições para a presença das reflexões.

$0 \leq k \leq 0$, k par

$0 \leq k \leq l$, l par

$h \leq k \leq l$, sem restrições.

Estas condições permitem determinar univocamente o grupo espacial $P2_1/a$.

Devido à convenção cristalográfica, efetuou-se uma

permutação dos índices h e k , e os parâmetros relativos às direções $\mathbf{a}$ e $\mathbf{b}$, dessa forma, obtendo o grupo espacial em forma padrão $P2_1/c$. Algumas informações características deste grupo, encontram-se na Figura 30 .

Figura 30: Grupo espacial $P2_1/c$.

3.3.3.3. Resolução e refinamento da estrutura

O fato de existirem átomos pesados na molécula, motivou a tentativa de solução pelo método de Patterson (Seção 1.3.1). No entanto, uma análise do mapa de Patterson mostra claramente que eles não estão em posição especial. Este fato, aliado ao número relativamente grande de átomos pesados por cela unitária - três de Ho ($Z = 67$) e doze de Re ($Z = 75$) - impossibilitou o prosseguimento nesta direção. Assim, a estrutura foi resolvida pelo método direto de multissolução (Seção 1.3.2.5).

Os fatores de escala e e de temperatura isotrópica média foram determinados segundo o método descrito na seção (2.3.4) usando como ajuste, a curva de Karle^[62]. Obteve-se:

$$K = 1.36$$

$$B = 3.95 \text{ \AA}^2$$

Do conjunto de reflexões equivalentes, foi possível calcular o índice de consistência dos dados - R_e - que serve como indicação da qualidade dos dados e deve ser da ordem do índice de consistência final R (eq. (1.108)).

$$R_e = \frac{\sum_i M_i \left[\sum_{j=1}^M \omega_j (F_m - F_j)^2 \right]^{1/2}}{\sum_i (M_i - 1) \sum_j \omega_j F_j^2} \quad ; \quad (3.2)$$

onde as somatórias em i são feitas sobre todas as reflexões

e em j somente sobre as M reflexões equivalentes; F_m é o valor médio dos fatores de estrutura observados das reflexões equivalentes e w é o peso aplicado a cada valor de F e vale $1/\sigma^2(F)$.

Os dados coletados desta estrutura forneceram em valor $R_e = 0.0322$

Construiu-se um conjunto único de reflexões, tomando os valores médios no caso de reflexões que tem equivalentes geradas pela simetria. Este conjunto compreende 4712 reflexões.

Feito o cálculo dos fatores de estrutura normalizados, de acordo com a Seção (2.3.4), sem para isto ter sido introduzida qualquer informação estrutural, selecionou-se 467 reflexões com $|E(h)| > 1.4$ para tomarem parte no processo de convergência (Seção 1.3.2.5).

Este processo teve início com 4424 relações Σ_2 e 164 relações do tipo quarteto -

$$\phi_h + \phi_k + \phi_l + \phi_{-h-k-l}$$

Como resultado da convergência, foram escolhidas 16 reflexões (Tabela II) para dar início à determinação de fases (Seção 1.3.2.5). Destas a $(3 \ 12 \ 8)$ e $(-3 \ 8 \ 9)$ fixam a origem e tem valores atribuídos de fase igual a 360° ou sinal + do $E(h)$. Sendo a estrutura centro-simétrica, as demais fases devem ter os valores 0 ou π (+ ou -). Todas as combinações foram feitas, gerando 2^{14} soluções.

Para cada combinação, calculou-se as fases restantes do total de 467 valores de $|E(\mathbf{h})|$'s e suas respectivas figuras de mérito (Seção 1.3.2.5). As sete soluções de maiores figuras de mérito são apresentadas na Tabela III.

Tabela II: Conjunto inicial de reflexões e fases possíveis.

nº	h	k	l	E(h)	Fases possíveis
1	-4	2	10	3.882	+ -
2	6	2	0	2.744	+ -
3	-2	4	10	2.838	+ -
4	4	4	0	2.037	+ -
5	-2	2	6	3.235	+ -
6	2	2	0	2.132	+ -
7	-3	12	8	3.092	origem +
8	-3	12	2	2.521	+ -
9	-8	2	10	3.518	+ -
10	2	2	2	2.978	+ -
11	-3	8	9	3.004	origem +
12	-6	2	6	3.731	+ -
13	-3	8	7	2.707	+ -
14	-2	2	2	2.803	+ -
15	1	8	3	2.303	+ -
16	-6	4	10	2.932	+ -

Tabela III: Soluções de maiores figuras de mérito

nº	PARACHOR	M(ABS)	NQT	PERMUTAÇÕES
1	2.732	1.011	-0.316	-+--+++-----
2	2.549	1.011	-0.245	+---+---+---+---+
3	1.860	0.712	-0.164	---+---+---+---+
4	1.800	0.793	-0.082	-+---+---+---+---+
5	1.430	0.793	0.105	+---+---+---+---+
6	1.117	0.712	0.219	+++++---+---+---+
7	1.002	0.729	0.314	---+---+---+---+

Pode ser verificado nesta tabela, que as duas primeiras soluções são distintamente mais consistentes que as demais. Os mapas de densidade (eq. (1.25)) calculados com o conjunto de $E(\mathbf{h})$'s relativos a estas duas soluções foram sistematicamente analisados.

Quando uma parte considerável da estrutura é conhecida, como por exemplo alguns átomos pesados, uma síntese de Fourier dos coeficientes aproximados,

$$F(\mathbf{h}) \approx |F_0(\mathbf{h})| \exp(i \phi_p)$$

pode, em condições favoráveis apresentar picos associados a átomos não localizados. Nesta expressão, $|F_0(\mathbf{h})|$ são módulos observados e ϕ_p são fases aproximadas, calculadas apenas com os átomos localizados. [17,19]

Um outro mapa, muito utilizado quando se deseja lo-

calizar átomos leves e o Mapa de Fourier diferença [18] definido por:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} (\omega |F_o(\mathbf{h})| - |F_p(\mathbf{h})|) \exp i(\phi_p(\mathbf{h}) - 2\pi\mathbf{h}\cdot\mathbf{r})$$

Identificados os picos mais altos, provenientes das soluções 1 e 2, com alguns dos átomos de Ho e Re, fêz-se mapas de Fourier diferença a fim de observar a consistência da solução proposta e localizar os átomos que faltam.

A solução mais consistente foi proveniente do conjunto 2 (Tabela III), com os dois primeiros picos identificados com átomos de Ho e Re (Tabela IV). Muito embora, o elemento Ho tenha número atômico inferior ao Re, foi identificado com o pico mais alto, devido ao padrão de distâncias destes picos aos seus vizinhos próximos ser típico de distâncias de coordenação de lantanídeos : 2.35 Å.

Tabela IV: Identificação dos picos da solução 2.

nº pico	átomo	altura	x/a	y/b	z/c
1	Ho	670	0.00	0.223	0.25
2	Re 1	418	0.23	0.00	0.4

O mapa de Fourier diferença elaborado com estes átomos, com quatro ciclos de refinamento, apresentou um índice

de concordância de 49% . Este mapa apresentado pode ser visto na Tabela V, a seguir.

Tabela V: Picos do mapa de Fourier diferença calculado com as posições do Ho e Re 1.

	ÁTOMO	ALTURA	X/A	Y/B	Z/C	S.O.F.	Elev. da Moléc.
1	HO		0.0024	0.2221	0.2615	1.0000	1 0.51
2	Re1		0.7473	0.4947	0.3829	1.0000	4 0.48
3	Q 1	190.	0.4766	0.2769	0.2368	1.0000	3 1.12
4	Q 2	188.	0.2437	0.5408	0.2790	1.0000	2 0.00
5	Q 3	107.	0.0049	0.2557	0.2889	1.0000	1 0.36
6	Q 4	107.	1.0049	0.2557	0.2889	**0.000	FROM 5
7	Q 5	77.	0.4844	0.2608	0.0606	1.0000	3 0.87
8	Q 6	76.	0.2745	0.4596	0.2605	1.0000	2 1.31
9	Q 7	76.	0.2570	0.5314	0.1188	1.0000	2 0.52

Elaborou-se novo mapa com o restante dos átomos de Re identificados da Tabela V. Neste, a consistência dos cálculos foi de 21%. Uma análise das distâncias atômicas indicou que as posições dos átomos Re1 e Ho deveriam ser **permutados**, e apareceram seis átomos de oxigênio e três de enxôfre.

Mapas posteriores permitiram ser encontrado o restante dos átomos das estruturas com exceção dos de hidrogênio.

Os fatores de temperatura dos átomos mais pesados - Ho e Re - foram refinados anisotropicamente e o índice

de consistência (eq. (1.108) chegou a 9.4%. Procedeu-se a correção para absorção e mais alguns dados de refinamento com os átomos de enxôfre também anisotrópicos.

Por razões de economia computacional, a matriz de refinamento (1.113) foi subdividida em quatro blocos, o que altera pouco o resultado [67] do refinamento, visto que não se espera alta correlação entre os parâmetros a serem refinados.

Os átomos de hidrogênios não puderam ser localizados no mapa, neste o ruído apresentado era da ordem de dois elétrons. As posições dos hidrogênios pertencentes ao grupo TDTD foram calculados geometricamente e montados nos carbonos de origem, no processo de refinamento. Para os hidrogênios, fixou-se o fator de vibração térmica isotrópico em $\bar{u}^2 = 0.05 \text{ \AA}^2$.

Durante todo o processo de refinamento, foram utilizadas 3050 reflexões com $I > 3\sigma(I)$. Cada qual com peso $w = |\sigma^2(F_o) + 0.002 F_o^2|^{-1}$, nos últimos ciclos.

O índice de consistência final ficou em 6.4%. A aplicação dos métodos diretos e o refinamento por mínimos quadrados foram feitos através do sistema de programa SHELX-76 implantados no computador VAX 11/780 do Departamento de Física e Ciências dos Materiais do Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Os fatores de espalhamento utilizados constam do trabalho de Cromer e Waber [68] e os coeficientes de correção por dispersão anômala, foram dados por Cromer e Ibers [69]

Os parâmetros finais da estrutura, coordenadas atômicas e fatores de temperatura, encontram-se nas Tabelas (VI, VII) e (VIII). Os fatores de estrutura observados e calculados constam do apêndice B.

Tabela VI. Coordenadas dos átomos de hidrogênio
da estrutura do $\text{Ho}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4 \text{TDTD} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	BISO
H1(C11)	-0.008(2)	-0.034(2)	-0.153(2)	3.9478(0)
H2(C11)	0.072(2)	0.024(2)	-0.171(2)	3.9478(0)
H1(C12)	0.013(2)	0.136(2)	-0.078(2)	3.9478(0)
H2(C12)	-0.067(2)	0.078(2)	-0.060(2)	3.9478(0)
H1(C21)	0.506(1)	-0.017(2)	-0.156(2)	3.9478(0)
H2(C21)	0.436(1)	-0.089(2)	-0.143(2)	3.9478(0)
H1(C22)	0.505(2)	-0.143(2)	0.010(2)	3.9478(0)
H2(C22)	0.574(2)	-0.071(2)	-0.003(2)	3.9478(0)
H1(C31)	0.313(1)	-0.307(2)	0.124(2)	3.9478(0)
H2(C31)	0.350(1)	-0.220(2)	0.180(2)	3.9478(0)
H1(C32)	0.111(2)	-0.254(2)	0.049(2)	3.9478(0)
H2(C32)	0.179(2)	-0.328(2)	0.055(2)	3.9478(0)
H1(C41)	0.115(2)	0.206(2)	0.073(2)	3.9478(0)
H2(C41)	0.124(2)	0.272(2)	-0.034(2)	3.9478(0)
H1(C42)	0.219(1)	0.256(2)	-0.182(2)	3.9478(0)
H2(C42)	0.286(1)	0.180(2)	-0.188(2)	3.9478(0)
H1(C51)	1.060(2)	0.408(2)	-0.027(2)	3.9478(0)
H2(C51)	1.082(2)	0.403(2)	0.109(2)	3.9478(0)
H1(C52)	1.114(2)	0.546(2)	0.111(2)	3.9478(0)
H2(C52)	1.091(2)	0.551(2)	-0.027(2)	3.9478(0)
H1(C43)	0.181(2)	0.316(2)	0.141(2)	3.9478(0)
H2(C43)	0.245(2)	0.239(2)	0.131(2)	3.9478(0)
H1(C44)	0.340(2)	0.228(2)	-0.013(2)	3.9478(0)
H2(C44)	0.350(2)	0.293(2)	-0.120(2)	3.9478(0)
H1(C33)	0.156(1)	-0.276(2)	-0.127(2)	3.9478(0)
H2(C33)	0.187(1)	-0.184(2)	-0.080(2)	3.9478(0)
H1(C34)	0.329(2)	-0.158(2)	0.001(2)	3.9478(0)
H2(C34)	0.395(2)	-0.234(2)	-0.004(2)	3.9478(0)
H1(C61)	0.460(2)	-0.035(2)	0.585(2)	3.9478(0)
H2(C61)	0.366(2)	-0.003(2)	0.578(2)	3.9478(0)
H1(C62)	0.573(2)	0.135(2)	0.471(2)	3.9478(0)
H2(C62)	0.571(2)	0.040(2)	0.527(2)	3.9478(0)

Tabela VII. Coordenadas dos átomos pesados da estrutura

$\text{Ho}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4 \text{ TDTD} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ e respectivos fatores de vibração térmica equivalentes.

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	BISO
HO	0.2546(1)	-0.0011(1)	0.1108(1)	1.72(4)
O1	0.322(1)	0.095(1)	0.212(1)	2.7(4)
O2	0.333(1)	-0.068(1)	0.248(1)	2.6(4)
O3	0.188(1)	0.022(1)	0.260(2)	3.7(5)
S11	0.0842(4)	-0.0506(5)	-0.0120(6)	2.7(3)
O11	0.132(1)	0.009(1)	0.053(1)	2.4(4)
C11	0.033(2)	0.004(2)	-0.114(2)	2.2(6)
C12	-0.007(2)	0.076(2)	-0.071(2)	2.5(6)
S21	0.4100(4)	0.0253(5)	-0.0446(6)	2.7(3)
O21	0.374(1)	-0.016(1)	0.052(1)	3.3(5)
C21	0.470(1)	-0.046(2)	-0.101(2)	1.5(5)
C22	0.516(2)	-0.085(2)	-0.019(2)	3.9(8)
RE1	1.0043(1)	0.2363(1)	0.2553(1)	2.60(5)
O1(RE1)	0.931(1)	0.290(1)	0.257(2)	4.0(5)
O2(RE1)	1.080(1)	0.289(1)	0.258(2)	4.0(5)
O3(RE1)	0.995(1)	0.180(2)	0.143(2)	7.0(7)
O4(RE1)	1.005(2)	0.177(2)	0.362(2)	8.5(8)
S31	0.2209(4)	-0.2120(4)	0.1464(5)	2.1(3)
O31	0.217(1)	-0.127(1)	0.107(1)	2.9(4)
C31	0.312(1)	-0.244(2)	0.120(2)	2.0(6)
C32	0.169(2)	-0.266(2)	0.043(2)	2.1(6)
S41	0.1974(5)	0.1558(5)	-0.0543(6)	2.7(3)
O41	0.254(1)	0.118(1)	0.027(1)	2.5(4)
C41	0.154(2)	0.233(2)	0.021(2)	2.2(6)
C42	0.255(1)	0.217(2)	-0.136(2)	2.0(6)
RE2	0.4740(1)	0.2796(1)	0.2356(1)	2.70(5)
O1(RE2)	0.393(1)	0.240(1)	0.185(2)	4.8(5)
O2(RE2)	0.475(1)	0.379(1)	0.240(2)	4.9(6)
O3(RE2)	0.543(1)	0.258(2)	0.161(2)	6.7(7)
O4(RE2)	0.499(1)	0.242(1)	0.361(2)	5.2(6)
S51	0.9569(5)	0.4284(5)	0.0740(6)	3.2(3)
O51	0.942(1)	0.479(1)	0.169(2)	3.4(5)
C51	1.051(2)	0.435(2)	0.047(2)	2.5(6)
C52	1.081(2)	0.520(2)	0.045(2)	2.9(7)
S42	0.2687(5)	0.3423(5)	0.0061(6)	3.6(3)
O42	0.216(1)	0.385(1)	-0.067(2)	5.0(6)
C43	0.210(2)	0.279(2)	0.086(2)	2.4(6)
C44	0.311(2)	0.267(2)	-0.069(2)	3.1(7)
RE3	0.2463(1)	-0.0405(1)	-0.2209(1)	2.42(4)
O1(RE3)	0.183(1)	-0.105(1)	-0.265(2)	4.5(5)
O2(RE3)	0.247(1)	-0.036(1)	-0.079(1)	2.8(4)
O3(RE3)	0.326(1)	-0.066(1)	-0.256(2)	5.0(6)
O4(RE3)	0.221(1)	0.047(2)	-0.273(2)	6.0(6)
S32	0.2848(5)	-0.2705(5)	-0.0982(6)	3.2(3)
O32	0.292(1)	-0.357(1)	-0.077(2)	4.2(5)
C33	0.193(1)	-0.247(2)	-0.070(2)	2.4(6)
C34	0.337(2)	-0.220(2)	0.010(2)	2.6(6)
S61	0.4445(5)	0.0770(5)	0.4550(7)	3.5(3)
O61	0.434(1)	0.040(1)	0.342(2)	4.6(5)
C61	0.419(2)	0.001(2)	0.540(2)	3.4(7)
C62	0.540(2)	0.082(2)	0.478(2)	2.8(6)

Tabela VIII. Parâmetros de vibração térmica anisotrópicas
dos átomos de Ho, S e Re.

ATOM	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
HO	0.0312(8)	0.0192(8)	0.0149(7)	0.0004(7)	-0.0002(6)	-0.0012(8)
S11	0.035(5)	0.040(5)	0.027(4)	-0.003(4)	-0.002(4)	0.003(5)
S21	0.036(5)	0.038(6)	0.027(4)	0.007(4)	0.000(4)	0.000(5)
RE1	0.0413(8)	0.0289(8)	0.0288(7)	-0.0022(7)	0.0051(6)	-0.0031(8)
S31	0.039(5)	0.022(5)	0.018(4)	-0.001(4)	0.004(3)	0.002(4)
S41	0.041(5)	0.031(5)	0.028(4)	0.006(4)	-0.003(4)	-0.003(5)
RE2	0.0466(9)	0.0325(9)	0.0237(7)	-0.0016(7)	0.0052(6)	-0.0054(8)
S51	0.055(6)	0.038(6)	0.027(4)	0.006(4)	0.004(4)	-0.003(5)
S42	0.063(7)	0.030(5)	0.045(5)	-0.003(5)	0.012(5)	-0.003(5)
RE3	0.0470(9)	0.0298(8)	0.0149(6)	-0.0003(7)	0.0003(6)	-0.0005(8)
S32	0.049(5)	0.054(6)	0.019(4)	-0.004(4)	0.008(4)	0.001(5)
S61	0.045(6)	0.033(5)	0.053(6)	-0.001(5)	-0.007(5)	0.006(5)

3.4. DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA

O íon Ho^{+3} é coordenado por oito átomos de oxigênio. Destes, dois pertencem a grupos TDTD independentes, em posição geral; outros dois também estão ligados a grupos TDTD, também independente montados em centros de simetria, que fazem pontes entre poliedro de coordenação consecutivos, originando cadeias infinitas ao longo da direção a do cristal, conforme pode ser visto na Figura 31. Um átomo de oxigênio de um dos grupos perrenato (ReO_4) e mais três de moléculas de água independentes, completam a coordenação do lantanídeo.

A estrutura conta ainda com dois grupos perrenatos independentes e outros dois de TDTD também independentes montados em centros de simetria. A fórmula química real é $\text{Ho}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4 \text{ TDTD} \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$.

Claramente, os oxigênios de coordenação configuram um dodecaedro triangular quase perfeito. O íon no centro do poliedro experimenta uma simetria pontual D_{2d} ($\bar{4} 2m$) ressaltada na Figura 32. Teoricamente, poliedros de coordenação 8 são compatíveis com simetrias O_h (cubo), D_{4d} (antiprisma), D_{2d} (dodecaedro), C_{2v} (antiprisma trigonal biencapuçado), D_{6h} (bipirâmide hexagonal). No entanto, é muito comum encontrar configurações intermediárias, poliedros distorcidos.

Figura 31: Projeção dos átomos da cadeia infinita
dos poliedros de coordenação do íon
 H_3O^+ .

Figura 32: Dodecaedro simetria D_{2d} .

Hoard e Silverton^[70] determinaram teoricamente as parâmetros das configurações energeticamente mais estáveis, do decaédricas e antiprismáticas, incluindo no cálculo, termos repulsivos de interação com os ligantes modelo MFP (Tabela IX). Os resultados por eles obtidos distorcem ligeiramente os prismas geometricamente perfeito (Modelo HSM (Tabela IX)).

No caso, o dodecaedro de coordenação é caracterizado por seis parâmetros geométricos indicados na Figura 32. Seus valores teóricos e experimentais constam da Tabela IX, a qual confirma a configuração dodecaédrica.

Os valores experimentais destes parâmetros foram calculados a partir dos dados apresentados nas tabelas X e XI, normalizados pela distância média $Ho^{3+} - O$.

Tabela IX. Parâmetros conformacionais do dodecaedro
(Figura 32).

Modelo HMS	Modelo MFP	Valores experimentais *
$a = m = g = 1.20$	$a = m = 1.17$	$a = 1.2040$
$b = 1.50$	$g = 1.24$	$b = 1.5172$
$\theta_A = 36,9^\circ$	$b = 1.49$	$m = 1.1708$
$\theta_B = 69,5^\circ$	$\theta_A = 35,2^\circ$	$g = 1.2337$
$r_A/r_B = 1.0$	$\theta_B = 73.5^\circ$	$\theta_A = 36.03^\circ$
$\theta^{**} = 90^\circ$	$r_A/r_B = 1.03$	$\theta_B = 72.73^\circ$
	$\theta = 90^\circ$	$r_A/r_B = 1.04$
		$\theta = 89.8^\circ$

* Parâmetros medidos normalizados pela distância média
 $\langle \text{Ho} - \text{O} \rangle = 2.47 \text{ \AA}$

** Ângulo diédrico entre os planos médios
 (041, 01, 02, 031) e (03, 011, 02(Re3) , 021).

Tabela X. Distâncias entre átomos do poliedro de
de coordenação.

HO	-	01	2.38(2)
HO	-	02	2.46(2)
HO	-	03	2.30(2)
HO	-	011	2.29(2)
HO	-	021	2.31(2)
HO	-	031	2.26(2)
HO	-	041	2.29(2)
HO	-	02(RE3)	2.46(2)
01	-	02	2.83(3)
01	-	03	2.80(3)
01	-	021	2.95(3)
01	-	041	2.61(2)
02	-	03	3.03(3)
02	-	021	2.75(3)
02	-	031	2.86(3)
03	-	011	2.76(3)
03	-	031	3.25(3)
03	-	041	3.60(3)
011	-	031	2.85(3)
011	-	041	2.91(3)
011	-	02(RE3)	2.81(2)
021	-	031	3.49(3)
021	-	041	3.15(3)
021	-	02(RE3)	2.78(3)
031	-	02(RE3)	2.88(3)
041	-	02(RE3)	2.95(3)

Tabela XI. Parâmetros angulares (θ_A e θ_B) do poliedro
de coordenação.

01	-	HO	-	D1	36.5(4)
02	-	HO	-	D1	35.1(4)
03	-	HO	-	D1	73.1(5)
021	-	HO	-	D1	70.2(5)
031	-	HO	-	D2	74.0(5)
02(RE3)	-	HO	-	D2	35.1(4)
D2	-	HO	-	011	37.39(2)
D2	-	HO	-	041	73.57(4)

3.5. RESULTADOS ESPECTROSCÓPICOS

Conforme mencionado no início deste capítulo, indicações da simetria de coordenação podem ser obtidas pelo espectro de fluorescência do íon.

O íon coordenado, está submetido a um campo eletromagnético cristalino, característico da simetria da coordenação. A interação deste campo com o íon, levanta parcialmente a degenerescência $(2S + 1)$ dos diversos estados eletrônicos $2S + 1L_J$. A quebra da degenerescência é função da simetria do campo e é calculada com o auxílio da teoria de grupos [65]. As transições permitidas são determinadas pelas regras de seleção.

Desta forma, o espectro de emissão do íon terra rara, retrata as transições ocorridas. As linhas espectrais do íon têm caráter predominante correspondente às transições dipolar elétrica, embora radiação de dipolo magnético estejam também presentes.

Forsberg [71] estudou detalhadamente as transições $5D_0 \longrightarrow 7F_j$ do íon Eu^{+3} sujeito às diversas simetrias cristalograficamente permitidas. Como resultado, ele construiu a Tabela de transição (Tabela XII), na qual os espectroscopistas se baseiam para interpretar os espectros de complexos de terras raras.

O caráter fluorescente não é observado em todos os íons lantanídeos. Notadamente, os íons Eu^{+3} , Sm^{+3} , Tb^{+3} e

Dy^{+3} exibem forte fluorescência. Os cristais não fluorescem - tes devem ser dopados com algum destes íons, a baixa concentra_{ção} de tal forma a garantir que a impureza fluorescente não induza deformações conformacionais.

Devido a não transparência do cristal de Ho^{+3} , a análise espectroscópica foi feita com cristal de Yb^{+3} , dopado com Eu^{+3} . O isomorfismo dos cristais de Yb e Ho foi observada no difratograma de pó (2.2.1) dos mesmos (Figura 33).

Figura 33: Difratograma de pó dos compostos com Ho^{+3} , Lu^{+3} e Yb^{+3} (estes últimos do pados com Eu^{+3}).

Tabela XII. Desdobramentos dos níveis ${}^7F_J$ e atividades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ para o íon Eu(III) em campos ligantes sem centro de simetria.

Simetria	J=0	J=1	J=2	J=3	J=4
	Γ^b DE DM	Γ DE DM	Γ DE DM	Γ DE DM	Γ DE DM
O	A_1 - -	T_1 + +	E - - T_2 - -	A_2 - - T_1 + + T_2 - -	A_1 - - E - - T_1 + + T_2 - -
T_d	A_1 - -	T_1 - -	E - - T_2 + +	A_2 - - T_1 - - T_2 + +	A_1 - - E - - T_1 - - T_2 + +
D_4	A_1 - -	A_2 + + E + +	A_1 - - B_1 - - B_2 - - E + +	A_2 + + B_1 - - B_2 - - $2E$ + +	$2A_1$ - - A_2 + + B_1 - - B_2 - - $2E$ + +
D_3	A_1 - -	A_2 + + E + +	A_1 - - $2E$ + +	A_1 - - $2A_2$ + + $2E$ + +	$2A_1$ - - A_2 + + $3E$ + +
D_{3h}	A_1 - -	A_2 - - E' - -	A_1 - - A_2 - - E' - - E'' - -	A_2 - - E' - - A_1' - - A_2' - - E'' - -	A_1 - - $2E'$ - - A_1' - - A_2' - - E'' - -
D_{2d}	A_1 - -	A_2 + + E + +	A_1 - - B_1 - - B_2 - - E + +	A_2 + + B_1 - - B_2 - - $2E$ + +	$2A_1$ - - A_2 + + B_1 - - B_2 - - $2E$ + +
D_2	A - -	B_1 + + B_2 + + B_3 + +	$2A$ - - B_1 + + B_2 + + B_3 + +	A - - $2B_1$ + + $2B_2$ + + $2B_3$ + +	$3A$ - - $2B_1$ + + $2B_2$ + + $2B_3$ + +
C_{4v}	A_1 - -	A_2 + + E + +	A_1 + + B_1 - - B_2 - - E + +	A_2 - - B_1 - - B_2 - - $2E$ + +	$2A_1$ - - A_2 + + B_1 - - B_2 - - $2E$ + +
C_{3v}	A_1 + +	A_2 - - E - -	A_1 + + $2E$ - -	A_1 + + $2A_2$ - - $2E$ - -	$2A_1$ + + A_2 - - $3E$ - -
C_{3h}	A_1 - -	A' - - E'' - -	A' - - E' + + E'' - -	A' - - E' + + $2A_2'$ - - E'' - -	A' - - $2E'$ + + $2A''$ - - E'' - -
C_{2v}	A_1 + +	A_2 - - B_1 + + B_2 + +	$2A_1$ + + A_2 - - B_1 + + B_2 + +	A_1 + + $2A_2$ - - $2B_1$ + + $2B_2$ + +	$3A_1$ + + $2A_2$ - - $2B_1$ + + $2B_2$ + +
C_4	A + +	A + + E + +	A + + $2B$ - - E + +	A + + $2B$ - - $2E$ + +	$3A$ + + $2B$ - - $2E$ + +
C_3	A + +	A + + E + +	A + + $2E$ + +	$3A$ + + $2E$ + +	$3A$ + + $3E$ + +
C_2	A + +	A + + $2B$ + +	$3A$ + + $2B$ + +	$3A$ + + $4B$ + +	$3A$ + + $4B$ + +
C_1	A' + +	A'' + + $2A'''$ + +	$3A'$ + + $2A''$ + +	$3A'$ + + $2A''$ + +	$3A'$ + + $4A''$ + +
$*D_{4d}$	A' - -	A'' - + $E' + -$	A' - - $E' + -$ G'' - -	A'' - + $E' + -$ E'' - + E''' - +	A' - - B' - - B'' - + $E' + -$ E'' - - E''' - +

a - Transições fortes de caráter dipolo magnético esperadas somente para ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1, {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (J=ímpar) e usualmente fraca para transições de caráter dipolo elétrico.

b - Abreviações e símbolos: Γ representação irredutível, DE, transição permitida por dipolo elétrico; DM, transição permitida por dipolo magnético.

Todos os espectros bem como sua interpretação foram feitos pelos Profs. G. Vicentini e Lea Zinner, do Departamento de Química Fundamental - Universidade de São Paulo, que também prepararam as amostras cristalinas.

O espectro de fluorescência a 77 K encontra-se na Figura 34. Foram observadas as seguintes transições: $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ na faixa de 575 nm; $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ em torno de 590 nm e finalmente uma banda muito forte em 615 nm correspondendo à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Figura 34. Espectro de fluorescência do $\text{Yb}(\text{Re})_4)_3$.
 . 4 TDTD 3 H_2O dopado com európio, a 77 K.

Vê-se da tabela de Forsberg (Tabela XII), que a banda referente à transição para ${}^7F_0$ só é compatível com simetrias C_n, C_{nv}, C_{nh} . O não desdobramento desta banda confirma a não coexistência de duas espécies diferentes, ou seja, o európio experimenta o mesmo tipo de sítio que o átomo de Yb^{+3} . A segunda banda apresenta um desdobramento muito nítido e na terceira, nota-se um desdobramento triplo, sendo a banda central sensivelmente mais forte, podendo representar um estado degenerado. Esta interpretação leva à proposição da simetria C_{2v} para o poliedro de coordenação.

3.6. CONCLUSOES

Problemas de discordâncias entre os resultados espectroscópicos e cristalográficos são relativamente frequentes no estudo de complexos de lantanídeos. São diversas as interpretações encontradas. Uma destas interpretações está relacionada ao efeito da temperatura na resolução de espectros de fluorescência, que é demasiado crítico. Vibrações térmicas podem introduzir distorções dinâmicas na simetria do poliedro, originando variações no espectro. Esta interpretação foi dada por G. Oliva et al. [73] no caso da estrutura do complexo $Eu(ClO_4)_6 \cdot 6 \text{ DPPA}$. Seus resultados cristalográficos indicaram uma simetria de coordenação perfeitamente octaédrica (O_h), enquanto que foram observadas, no espectro de fluorescência, ban

das relativas a transições proibidas: $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. A hipótese é sustentada pela redução da intensidade relativa destas bandas, observadas com o decréscimo da temperatura.

Efeitos de estiramento e contrações das arestas do poliedro, fazem-no passar "suavemente" de uma simetria a outra [74]. Um particular ciclo destas "reações" entre as geometrias ideais do dodecaedro (D_{2d} antiprisma D_{4d} e do prisma trigonal biencapuzado, é mostrado na Figura 35.

Figura 35. Ciclo reações : Dodecaedro antiprisma prisma trigonal biencapuzados.

Desta forma, é possível observar configurações intermediárias, que originam linhas mal interpretadas no espectro. Este é o caso da estrutura do $\text{Ln}(\text{PF}_6)_4 \cdot \text{C}_7\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ ($\text{Ln} = \text{Sm}^{+3}, \text{Er}^{+3}$), resolvida por Castellano e Becker [72].

Os resultados espectrais mostravam características de simetria -

tria D_{2d} , e os cristalográficos indicavam a conformação antiprismática (D_{4d}) para a coordenação do íon. Na verdade, o íon está localizado em uma posição especial de simetria mais baixa: C_2 . Pode-se interpretar, que a simetria local, tenta se ajustar à simetria cristalográfica, conduzindo a um poliedro distorcido, de configuração intermediária

Estas variações espectrais podem ainda serem atribuídas à distorções reais devidas à diferença de ambiente físico em que são realizadas as duas experiências. No caso, esta hipótese poderia ser verificada, por exemplo, se o padrão de difração fosse medido a baixa temperatura. No entanto, não é razoável julgar que esta variação de temperatura fosse capaz de mudar, de forma absoluta, a configuração do poliedro. Deve apenas lhe causar deformações, as quais podem alterar sensivelmente o espectro de fluorescência do íon.

No caso do cristal em questão, o surgimento de linhas proibidas para a simetria de coordenação do dodecaedro, deve-se a algum efeito térmico, uma vez que este se encontra em posição geral, e aparentemente (Tabela IX) é pouco distorcido.

Nos íons trivalentes dos elementos terras-raras, observa-se uma regularidade absoluta no preenchimento dos orbitais 4f, blindados pelos orbitais mais externos- $5p^6, 5s^2$. Estes íons têm configuração geral $[Xe] 4f^r$. Como consequência observa-se a diminuição progressiva dos raios iônicos, dos

lantanídeos, em decorrência do "acréscimo" de sucessivas cargas positivas no núcleo. É a chamada contração lantanídica, a qual afeta diretamente a coordenação destes ions. A diminuição do raio iônico causa um acréscimo da repulsão entre os ligantes da coordenação, tornando a estrutura energeticamente instável. Neste momento, o número de coordenação do ion diminui [78]. Por este motivo, é comum encontrar na série lantanídica de coordenação com determinado ligante, subgrupos, isomorfos. Sendo que o número de coordenação destes grupos decresce com número atômico.

Além do raio iônico, o tipo de coordenação, é determinado também pela forma e tamanho do ligante. [64]

No caso dos compostos de adição $\text{Ln}^{+3}(\text{ReO}_4)_3 \cdot n \text{ TDTD}$ p H_2O , $\text{Ln} = \text{P}_1$, Nd, Eu, Ho, Yb, La, observou-se dois tipos de configuração, uma para o Pr, Nd e Eu e outro para os demais.

O isomorfismo dos compostos da segunda série foi determinado pelo método do pó, sua configuração foi detalhadamente discutida na seção (3.4).

A estrutura dos complexos do primeiro grupo, foram resolvidas por M. Oliveira et al [75]. Os ions têm, como era de se esperar, um número de coordenação nove. O poliedro de coordenação tem a forma de um antiprisma no mono-encapuzado - C_{4v} . De forma similar às primeiras, esta série tem cadeias infinitas de poliedros ligados pelo ligante TDTD.

CAPÍTULO IV

ESTRUTURA MOLECULAR DO COMPOSTO

NATURAL DE FÓRMULA QUÍMICA

2-(3,4-DIMETOXI-5-HIDROXIFENIL)-3,7-

DIOXABICICLO[3,3,0] OCTAN-6-ONA.

Durante o estudo químico de Ormosia flava (Duke)

Rudd, da família Leguminosae do reino vegetal, Nagem, T.J. e Böechat, A.F.B.^[76] isolaram uma substância cristalina, branca (ponto de fusão 145-147°C), denominada Ormosalin.

Segundo Böechat, este produto natural mostrou ser um novo tipo estrutural, que poderia ser originado biogeneticamente pela degradação de uma lignana convencional ou formado pelo acoplamento do álcool cinamílico com o ácido pirúvico, metabólitos comuns no reino vegetal.

Esgotadas todas as possibilidades de previsão estrutural por meios espectroscópicos, foram propostas as estruturas isoméricas: 2-(3,4-dimetoxi-s-hidroxi-fenil)-3,7-dioxabicyclo [3,3,0]octan-6-ona e 2-(3,4-dimetoxi-5-hidroxifenil)3,7-dioxabicyclo 3,3,0 -octan-4-ona^[76], respectivamente as moléculas I e II da figura abaixo.

(I)

(II)

4.1. EXPERIMENTAL

Foi selecionado e montado no difratômetro CAD-4 da Enraf-Nonius (seção 2.2.2), para medida das intensidades difratadas, um monocristal, de forma irregular e dimensões aproximadas de $0.12 \times 0.14 \times 0.30$ mm. Os parâmetros da cela unitária, que constam da tabela XIII e a matriz de orientação do sistema de coordenadas cristalino com relação ao sistema cartesiano fixo à cabeça goniométrica, foram obtidos (seção 2.2.2.1) a partir de 17 reflexões com $6^\circ < \theta < 18^\circ$, obtidos por varredura automática do espaço recíproco, e centradas pelo método dos mínimos quadrados. O baixo poder de difração deste composto orgânico impossibilitou a escolha de reflexões com θ grande ($\theta > 10^\circ$) para a caracterização destes parâmetros.

Através da análise dos parâmetros obtidos e da simetria do espaço recíproco do composto, observou-se que o sistema cristalino é monoclinico. De forma análoga do cristal da estrutura descrita no capítulo anterior, mediu-se $1/4$ do volume recíproco, no limite de $\theta < 25^\circ$. Foram medidas 2410 reflexões com índices de Miller na faixa: $-9 < h < 9$; $0 < k < 17$; $0 < l < 12$. A reflexão (040) foi usada como controle de intensidade, sendo medida a cada 30 min., observou-se uma pequena variação média de sua intensidade, da ordem de 3%. Concluiu-se que o cristal não se alterou durante a coleta de dados.

Utilizou-se a técnica de varredura $\omega/2\theta$. A velocidade imposta na pré-varredura foi de $6.7^\circ/\text{min}$ e na segunda var

redura, variou entre 6.7 e 1.9°/min.

Usou-se a radiação, quase monocromática da linha K_{α} do molibdênio ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

Os fatores de estrutura e seus respectivos desvios padrão foram corrigidos pelos fatores de Lorentz e polarização, definidos na seção (2.3). As intensidades medidas não foram corrigidas pelo fator de absorção, devido ao baixo coeficiente de absorção da amostra - $\mu = 0.07 \text{ mm}^{-1}$ - e devido à forma, bastante irregular do monocristal escolhido.

Com o conhecimento do volume da cela unitária, da fórmula química da molécula e da densidade esperada - tipicamente $D = 1,4 \text{ g/cm}^3$ para compostos orgânicos - foi possível, prever o número de quatro moléculas por cela unitária. Este resultado é de especial importância na determinação do grupo espacial do cristal.

Uma investigação das intensidades medidas, indica que as reflexões de índice: $(h0\ell)$ com $\ell = 2n + 1$ e $(0k0)$ com $k = 2n + 1$ onde n é inteiro, são sistematicamente ausentes do padrão de difração, ou seja, têm intensidade da ordem de grandeza da radiação de fundo. Estas condições caracterizam sem ambiguidade, o grupo espacial centro-simétrico, $P2_1/c$, cujas principais características encontram-se na Figura 30.

As reflexões equivalentes por simetria, determinam um índice de consistência dos dados (eq.(3.2)) de 2%. Das 2410 reflexões medidas, 2285 são independentes. Foram usadas para a

resolução da estrutura, 807 reflexões únicas com $I > 2\sigma(I)$.

Na Tabela XIII abaixo, encontra-se um resumo dos principais dados cristalográficos do composto.

Tabela XIII: Dados cristalográficos da Ormosalin

Fórmula molecular	$C_{14}H_{16}O_6$
Peso molecular	208,3
Sistema cristalino	monoclínico
a	10.7651(4) Å
b	14.619(5) Å
c	8.374(4) Å
β	98.02(3) °
Volume	1305(2) Å ³
z (nº de mol/cela unitária)	4
D_c (densidade calculada)	1.43 g/cm ³
λ (MoK α)	0.71073 Å
μ (MoK α)	0.07 mm ⁻¹
Dimensões do cristal	0.12 x 0.14 x 0.30 mm
Grupo espacial	P2 ₁ /c
Nº de reflexões medidas	2410
Nº de reflexões com $I > 2\sigma(I)$	807

4.2. RESOLUÇÃO DA ESTRUTURA

Por tratar-se de um composto orgânico, só de átomos leves, a estrutura foi resolvida pelo método direto de múltipla solução, descrito na seção (1.3.2.5).

Os fatores de escala e temperatura isotrópica média foram determinados pelo gráfico de Wilson (seção 2.3.4), mostrado na figura 35. Os coeficientes angular e linear da reta - obtida da curva W pelo processo dos mínimos quadrados - forneceram os valores:

$$K = 0.319$$

$$B = 2.9768 \text{ \AA}^2$$

para os fatores de escala e temperatura isotrópico médio, respectivamente. Com estes, foram calculados os valores de $E(h)$ (seção 2.3.4).

Figura35: Gráfico de Wilson da Estrutura $C_{14}H_{16}O_6$ para cálculo de K e B.

As distribuições estatísticas dos valores de $|E_o(\mathbf{h})|^2$ com função de $(\sin \theta/\lambda)$, encontraram-se bem próximas à unidade, confirmando os limites esperados (seção 2.3.4).

Para a derivação de fases pelo método de multissolução (seção 1.3.2.5), foram usadas 280 reflexões de maior $|E_o(\mathbf{h})|$, tendo como condição $|E_o(\mathbf{h})| > 1.4$.

No processo de convergência, mencionado no item (3) da seção (1.3.2.5), o número de relações Σ_2 reduziu-se a 2887, porque foram eliminadas 50 reflexões por terem baixo valor de $\alpha_{\mathbf{h}}$ es (1.101).

De acordo com os critérios da seção (1.3.2.5), as reflexões (7 5 4), (1 2 7) e (2 10 5) foram escolhidos para definir a origem e comporem o conjunto inicial de fase, com o valor atribuído de 360° . Outras quatro reflexões, (8 1 5) (0 2 7), (1 5 -1) e (9 5 1), foram selecionadas para completarem o conjunto, que não encontrou com nenhuma fase determinada por relações do tipo Σ_1 (seção 1.3.2.5). Estas quatro reflexões assumem os valores 360° ou 180° , gerando 16 arranjos de fase diferentes. A partir destes, foram calculadas as fases dos $|E_o(\mathbf{h})|$ restantes, gerando 16 soluções, das quais 10 foram eliminadas pelo baixo valor que suas figuras de mérito apresentavam. Na tabela XIV encontram-se as figuras de mérito das seis soluções não eliminadas.

Nota-se claramente que o arranjo nº 6 destaca - se dos demais, pelo alto valor da figura de mérito combinada [42]

Tabela XIV. Figura de mérito das seis melhores solu-
ções apresentadas

nº	ABS	Ψ_0	R	Combinada
1	1.0526	1.669	17.58	1.6537
2	1.0400	1.430	17.30	2.0052
3	0.9344	1.824	24.44	0.0567
4	0.9208	1.640	24.12	0.3239
5	1.0561	1.367	17.81	2.1848
6	1.0642	1.046	14.91	3.000

Solução nº 6

h	k	ℓ	FASE
8	1	-5	180°
7	5	-4	360°
1	2	7	360°
0	2	7	360°
2	10	5	360°
1	5	-1	180°
9	5	1	360°

$c = 3.00$. Foi então, calculado um mapa de densidade eletrônica como os $|E(h)|$'s desta solução. Neste mapa, foram localizados todos os átomos com exceção dos hidrogênios.

Teve início o processo de refinamento (seção 1.4), das posições atômicas e localização dos átomos de hidrogênio. No cálculo de $|F_c(h)|$ foram usados os fatores de espalhamentos atômicos dados por Cromer e Waber [68] e os coeficientes de dispersão anômala (seção 1.1.2) que constam do trabalho de Cromer e Ibers. [69]

Após quatro ciclos de refinamento pelo método dos mínimos quadrados, com todos os parâmetros térmicos isotrópicos, obteve-se um índice de consistência de 17%. Um mapa de Fourier diferença, neste estágio demonstrou a posição incorreta de um dos átomos de carbono.

Novos ciclos de refinamento permitiram encontrar todos os átomos de hidrogênio. A estes, atribuiu-se valor de temperatura isotrópica de $4.7 \text{ \AA}^2$. Com os átomos de hidrogênio incluídos no cálculo de $F_c(h)$, obteve-se 10% de erro.

Finalmente, foram refinados anisotropicamente todos os átomos à exceção dos hidrogênios. Destes, foram refinados como grupo rígido dos hidrogênios do grupo fenil, que tem geometria muito bem conhecida. Só ciclos finais, foram utilizados pesos não unitários, na função de minimização, neste caso, foram adotados os pesos: $\omega_h = [\sigma^2(F_o) + 0.001 F_o^2]^{-1}$. Os parâmetros finais levaram a um fator de concordância de 5.8%.

A aplicação dos métodos diretos foi feita através do sistema de programas Multan-80.^[77]

Das Tabelas XV, XVI e XVII constam as posições atômicas (coordenadas fracionárias) e fator de temperatura isotrópica equivalente para os átomos de carbono e oxigênio; fator de temperatura anisotrópica para os mesmos, parâmetros relativos aos hidrogênios, respectivamente. Uma tabela dos fatores de estrutura calculados e observados encontra-se no Apêndice C.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA E CONCLUSÕES

A estrutura encontrada para a Ormosalin é mostrada na Figura 36, juntamente com a nomenclatura adotada, vê-se claramente que ela corresponde à hipótese I.

Nesta figura, os átomos são representados por elipsóides de vibração térmica, cujo volume representa 45% da densidade de carga eletrônica total, é interessante notar que os átomos mais livres como por exemplo o O(6) e O(1) são representados por elipsóides mais alongados que os átomos presos por ligações rígidas, significando que tem maior vibração térmica em determinada direção.

As distâncias e ângulos entre átomos ligados constam das Tabelas XVIII e XIX. O desvio médio dos átomos do anel fenílico com relação ao plano que eles determinam, ajustado pelo método dos mínimos quadrados^[50] é de 0.01 Å. As distân -

Tabela XV. Coordenadas atômicas com os desvios padrão e respectivos fatores de temperatura isotrópica para os átomos de carbono e oxigênio da Ormosalin.

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	BISO
C(1)	0.3663(7)	0.5913(5)	0.1124(9)	2.5(3)
C(2)	0.4571(7)	0.5811(5)	0.2476(9)	2.8(3)
C(3)	0.5835(7)	0.5936(5)	0.233(1)	2.7(3)
C(4)	0.6189(7)	0.6188(5)	0.086(1)	2.6(3)
C(5)	0.5291(7)	0.6306(5)	-0.048(1)	2.7(3)
C(6)	0.4026(7)	0.6161(5)	-0.0355(9)	2.7(3)
C(7)	0.7909(8)	0.7170(6)	0.065(1)	4.2(3)
C(8)	0.4839(8)	0.6612(6)	-0.330(1)	3.8(3)
C(9)	0.2271(7)	0.5766(6)	0.117(1)	3.4(3)
C(10)	0.1947(7)	0.5145(6)	0.2542(9)	2.9(3)
C(11)	0.0835(8)	0.4513(6)	0.204(1)	3.7(3)
C(12)	0.0054(8)	0.5659(7)	0.351(1)	3.3(3)
C(13)	0.1450(7)	0.5822(6)	0.3736(9)	3.1(3)
C(14)	0.1733(8)	0.6766(7)	0.316(1)	4.6(4)
O(1)	0.6696(5)	0.5768(4)	0.3666(7)	3.6(2)
O(2)	0.7466(5)	0.6249(4)	0.0786(7)	3.3(2)
O(3)	0.5741(5)	0.6530(4)	-0.1871(6)	3.5(2)
O(4)	0.1656(5)	0.6634(4)	0.1382(8)	5.0(2)
O(5)	-0.0277(5)	0.4955(4)	0.2518(7)	4.1(2)
O(6)	-0.0719(5)	0.6077(4)	0.4079(7)	4.5(2)

Tabela XVI. Parâmetros térmicos anisotrópicos para os átomos de carbono e oxigênio da Ormosalin.

ATOM	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
C(1)	0.029(5)	0.037(5)	0.028(5)	-0.003(4)	0.009(4)	0.003(4)
C(2)	0.041(5)	0.038(6)	0.030(5)	0.007(4)	0.010(5)	-0.001(5)
C(3)	0.030(5)	0.029(5)	0.043(6)	-0.008(4)	0.008(4)	0.004(4)
C(4)	0.029(5)	0.035(5)	0.038(5)	-0.005(4)	0.015(5)	-0.004(4)
C(5)	0.031(5)	0.039(6)	0.034(5)	0.001(4)	0.009(5)	-0.005(4)
C(6)	0.036(5)	0.034(5)	0.031(5)	0.000(4)	0.002(4)	0.003(4)
C(7)	0.040(5)	0.051(6)	0.070(7)	0.000(5)	0.017(5)	-0.006(5)
C(8)	0.051(6)	0.059(6)	0.033(5)	0.002(5)	0.007(5)	-0.012(5)
C(9)	0.031(5)	0.045(6)	0.053(6)	0.004(5)	0.007(4)	0.003(5)
C(10)	0.027(5)	0.045(5)	0.040(5)	0.007(5)	0.008(4)	-0.002(4)
C(11)	0.040(6)	0.049(6)	0.056(6)	0.001(5)	0.015(5)	-0.003(5)
C(12)	0.039(6)	0.051(6)	0.035(5)	0.004(5)	0.008(5)	0.002(5)
C(13)	0.032(5)	0.045(6)	0.040(5)	0.002(5)	0.009(4)	0.006(4)
C(14)	0.063(6)	0.062(7)	0.056(6)	-0.013(6)	0.032(5)	-0.016(6)
O(1)	0.025(3)	0.070(4)	0.039(3)	0.003(3)	-0.001(3)	-0.005(3)
O(2)	0.033(3)	0.040(4)	0.057(4)	0.002(3)	0.016(3)	0.001(3)
O(3)	0.048(4)	0.058(4)	0.033(3)	0.007(3)	0.018(3)	-0.008(3)
O(4)	0.048(4)	0.066(4)	0.078(5)	0.028(4)	0.024(3)	0.013(4)
O(5)	0.034(3)	0.056(4)	0.065(4)	-0.003(4)	0.008(3)	0.000(3)
O(6)	0.034(4)	0.085(5)	0.058(4)	0.000(4)	0.022(3)	0.007(3)

Tabela XVII. Parâmetros posicionais e térmicos dos átomos de hidrogênio da Ormosalin.

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	BISO
H(C2)	0.4376(0)	0.5361(0)	0.3340(0)	4.7374(0)
H(C6)	0.3412(0)	0.6340(0)	-0.1431(0)	4.7374(0)
H(C7)	0.8883(8)	0.7145(6)	0.047(1)	4.7374(0)
H'(C7)	0.7821(8)	0.7546(6)	0.174(1)	4.7374(0)
H''(C7)	0.7369(8)	0.7506(6)	-0.037(1)	4.7374(0)
H(C8)	0.5396(8)	0.6755(6)	-0.425(1)	4.7374(0)
H'(C8)	0.4174(8)	0.7160(6)	-0.324(1)	4.7374(0)
H''(C8)	0.4341(8)	0.5976(6)	-0.355(1)	4.7374(0)
H(C9)	0.1592(0)	0.5518(0)	0.0152(0)	4.7374(0)
H(C10)	0.2710(0)	0.4800(0)	0.3273(0)	4.7374(0)
H(C11)	0.0586(0)	0.4411(0)	0.0954(0)	4.7374(0)
H'(C11)	0.0839(0)	0.4013(0)	0.2805(0)	4.7374(0)
H(C13)	0.1987(0)	0.5569(0)	0.4883(0)	4.7374(0)
H(C14)	0.2614(0)	0.7176(0)	0.3824(0)	4.7374(0)
H'(C14)	0.1867(0)	0.6732(0)	0.2130(0)	4.7374(0)
H(O1)	0.7636(0)	0.5927(0)	0.3542(0)	4.7374(0)

Tabela XV. Distâncias (Å) entre ligações da molécula da Ormosalin.

C(1)	-	C(2)	1.40(1)
C(1)	-	C(6)	1.40(1)
C(1)	-	C(9)	1.52(1)
C(2)	-	C(3)	1.40(1)
C(3)	-	C(4)	1.39(1)
C(3)	-	O(1)	1.37(1)
C(4)	-	C(5)	1.39(1)
C(4)	-	O(2)	1.388(9)
C(5)	-	C(6)	1.40(1)
C(5)	-	O(3)	1.36(1)
C(7)	-	O(2)	1.44(1)
C(8)	-	O(3)	1.44(1)
C(9)	-	C(10)	1.54(1)
C(9)	-	O(4)	1.45(1)
C(10)	-	C(11)	1.52(1)
C(10)	-	C(13)	1.55(1)
C(11)	-	O(5)	1.46(1)
C(12)	-	C(13)	1.51(1)
C(12)	-	O(5)	1.34(1)
C(12)	-	O(6)	1.18(1)
C(13)	-	C(14)	1.51(1)
C(14)	-	O(4)	1.49(1)

Tabela XVI. Ângulos ($^{\circ}$) entre ligações da molécula
 $C_{14}H_{16}O_6$.

C(2)	-	C(1)	-	C(6)	119.7(7)
C(2)	-	C(1)	-	C(9)	123.1(7)
C(6)	-	C(1)	-	C(9)	117.2(7)
C(1)	-	C(2)	-	C(3)	119.7(7)
C(2)	-	C(3)	-	C(4)	120.3(7)
C(2)	-	C(3)	-	O(1)	117.5(7)
C(4)	-	C(3)	-	O(1)	122.2(7)
C(3)	-	C(4)	-	C(5)	120.3(7)
C(3)	-	C(4)	-	O(2)	116.9(7)
C(5)	-	C(4)	-	O(2)	122.6(7)
C(4)	-	C(5)	-	C(6)	119.9(7)
C(4)	-	C(5)	-	O(3)	115.5(7)
C(6)	-	C(5)	-	O(3)	124.6(7)
C(1)	-	C(6)	-	C(5)	120.1(7)
C(1)	-	C(9)	-	C(10)	115.4(6)
C(1)	-	C(9)	-	O(4)	110.3(6)
C(10)	-	C(9)	-	O(4)	105.6(6)
C(9)	-	C(10)	-	C(11)	113.7(6)
C(9)	-	C(10)	-	C(13)	103.8(6)
C(11)	-	C(10)	-	C(13)	103.6(6)
C(10)	-	C(11)	-	O(5)	107.3(6)
C(13)	-	C(12)	-	O(5)	111.9(7)
C(13)	-	C(12)	-	O(6)	127.7(8)
O(5)	-	C(12)	-	O(6)	120.3(8)
C(10)	-	C(13)	-	C(12)	104.2(6)
C(10)	-	C(13)	-	C(14)	105.9(6)
C(12)	-	C(13)	-	C(14)	110.3(7)
C(13)	-	C(14)	-	O(4)	102.4(7)
C(4)	-	O(2)	-	C(7)	113.9(6)
C(5)	-	O(3)	-	C(8)	116.9(6)
C(9)	-	O(4)	-	C(14)	105.8(6)
C(11)	-	O(5)	-	C(12)	110.6(6)

Figura 36. Molécula da Ormosalin

cias interatômicas correspondentes a este grupo estão compativeis com as da literatura: $d = 1.38 \text{ \AA}$.

Os dois anéis , de cinco membros, não são planos e podem ser enquadrados no critério de classificação de Altona e Sundaralingan ^[78] ; especialmente definido para anéis de açucares, ainda que não seja exatamente o caso .

O critério está baseado no conjunto de ângulos de torção dos átomos do grupo. O ângulo de torção é definido a partir da sequência de ligação de quatro átomos, A-B-C-D . As rotações em torno da direção central B-C, caracterizam o ângulo de torção, conforme pode ser visto na Figura 37 abaixo.

Figura 37. Ângulo de torção, θ

Por definição, o ângulo de torção θ é 0° quando os átomos A e D estão elipsados, tem sinal positivo se a ligação de trás (no exemplo, a C-D) está rodada no sentido horário com relação à da frente , na Figura 37, A-B .

Estes anéis de cinco membros, têm duas possibilidades de conformação. Tipo envelope (E), onde quatro átomos estão contidos num plano ou o tipo torcido (T) onde dois átomo

mos adjacentes estão deslocados em direções opostas com relação ao plano definido pelos outros três (Figura 38). Por convenção, os átomos são numerados em ordem crescente no sentido horário, sendo o átomo 0' o átomo central do plano definido pela conformação torcida (Figura 38). Configurações do tipo E são representadas por ${}^nE$ ou ${}_nE$, dependendo se o átomo n está deslocado para cima ou para baixo do plano. Já no tipo T, são dois os átomos deslocados, representados por ${}^nT_m$ ou ${}_mT_n$ dependendo se os átomos tem o mesmo deslocamento com relação ao plano ou se um é mais afastado do deste que o outro, respectivamente.

Figura 38. Configurações envelope (E) e torcida (T).

Altona e Sundaralingan [78] propuseram, a determinação da conformação do anel baseada no parâmetro P calculados a partir dos ângulos de torção do anel e definido por:

$$\operatorname{tg} P = \frac{(\theta_2 + \theta_4) - (\theta_1 + \theta_3)}{2\theta_0(\operatorname{sen} 36^\circ + \operatorname{sen} 72^\circ)} \quad (4.1)$$

onde θ_i são ângulos de torção, de acordo com a convenção da Figura 37.

O valor de P determina a conformação de acordo com a Figura 39.

Figura 39. Conformação do anel de cinco membros de acordo com o parâmetro P.

No caso dos anéis da estrutura da Ormosalin, estes não são de açúcares, e não há convenção para a numeração dos átomos. Foi necessária uma investigação cuidadosa a fim de descobrir qual a numeração que melhor se adapte ao critério. No caso do anel C(10) - C(13) - C(14) - O(4) - C(9), obteve-se $P = 4.2^0$ tomando o átomo C(10) como átomo número 0, indicando uma configuração $^3T_2$. O outro anel é $^3T_4$ sendo O(5) o átomo número 0.

Figura 40. Ângulos de torção dos anéis de cinco membros.

Finalmente, vale ressaltar, que a estrutura conta com uma ponte de hidrogênio entre os átomos O(1)...O(6) de moléculas diferente, relacionadas pela operação de simetria de (x,y,z) e $(x+1, y,z)$

Os parâmetros característicos da ponte são:

O(1) - H(O1) = 1.057(5) Å, H(O1)...O(6) = 1.779(6) Å e

O(1) - H(O1) - O6 = 159.2(3)°. A Figura 41 mostra com estão arranjadas os átomos na cela unitária.

Figura 41. Vista da arquitetura molecular dentro da
cela unitária.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) GONZÁLEZ S.R., PIRO, O.E., AYMÓNINO, R.J. & CASTELLANO, E.E. Phys. Rev. B. 33 (1986).
- (2) CASTELLANO, E.E., OLIVA, G., ZINNER, L.B. & VICENTINI, G., Inorg. Chem. Acta, 110, 77, 1985
- (3) CASTELLANO, E.E. & BECKER, R.W., Acta Cryst. B37, 61 (1981a).
- (4) CASTELLANO, E.E., MAIN, P. & WESTBRACK, E., Acta Cryst. B36, 3063, 1980.
- (5) CASTELLANO, E.E., ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. & CARVAJAL, G. Acta Cryst. B37, 84, 1981.
- (6) COMPTON, H.H. & ALLISON, S.K., X-Rays in Theory and Experiments. D. Van Nostrand Company, Inc., New York (1967).
- (7) COMPTON, A.H., Phys. Rev., 21, 715, 1923; 22, 409 (1923)
- (8) LOPES, J.L. Introdução à teoria atômica da Matéria, Livro Técnico, (1959).
- (9) LEVINE, I.N. Quantum Chemistry. Allyn and Bacon Inc. (1974).
- (10) JAMES, R.W. The Crystalline State - Vol. II . G. Bell and Sons LTD, London, (1950).

- (11) International Tables for X-Rays Crystallography.
The Kynoch Press, Birmingham, V. III, (1974).
- (12) BLUNDELL, T.L. & JOHNSON, L.N., Protein Crystallography
Academic Press, London, (1976).
- (13) PATTERSON, A.L., Phys. Rev. 46, 372, (1934).
- (14) BRIGHAM, E.O., The Fast Fourier Transform, New Jersey,
Prince-Hall, (1974).
- (15) International Tables for X-Rays Crystallography. The
Kynoch Press, Birmingham, V.F. (1962).
- (16) HARKER, D.J., Chem. Phys., 4, 381, (1936).
- (17) SIM, G.A., Acta Cryst., 13, 511, (1960).
- (18) LADD, M.F.C. & PALMER, R.A., Structure Determination by
X-Ray Crystallography. New York, Plenum Press, (1979)
- (19) MAIN, P., Acta Cryst. A35, 779, (1979).
- (20) HARKER, D. & KASPER, J.S., Acta Cryst., 1, 70, (1948).
- (21) KARLE, J. & HAUPTMAN, H., Acta Cryst., 3, 181, (1950).
- (22) SAYRE, D., Acta Cryst., 5, 60, (1952).
- (23) HAUPTMAN, H. & KARLE, J., A.C.A. Monography, n° 3,
Pillsberg, USA, (1953).

- (24) MAIN, P., Recent Developments in the MULTAN System - The Use of Molecular Structure. In: Crystallographic Computing Technique. Copenhagen, Munksgaard, (1976).
- (25) ROGERS, P. The Scaling of intensities. In: Computing Methods in Crystallography. Oxford, Pergamon Press, (1965).
- (26) WOOLFSON, M.M., Direct Methods in Crystallography Oxford University Press, England, (1961).
- (27) HAUPTMAN, H., Crystal Structure Determination, Plenum Press, New York - London, (1972).
- (28) HAUPTMAN, H. & KARLE, J., Acta Cryst., 9, 45, (1956).
- (29) HAUPTMAN, H. & KARLE, J., Acta Cryst., 12, 93, (1959).
- (30) MAIN, P., On Defining The Origin an Enantiomorph. In: Escola Latino Americana de Cristalografia. São Carlos, (1976).
- (31) MAIN, P., Notas Pessoais.
- (32) BERTAUT, S., Acta Cryst., 8, 544, (1955).
- (33) KLUG, A., Acta Cryst., 11, 515, (1958).
- (34) NAGA, S., NITTA, I. & ODA, T., Acta Cryst., 17, 421, (1964).

- (35) GIACOVAZZO, G., Acta Cryst., A33, 5, (1977).
- (36) HEINERMAN, J.J.L., KRABBENDAM, H. & KROON, J. - Acta Cryst., A33, 873, (1977).
- (37) GIACOVAZZO, C., Direct Methods in Cryst. Academic Press, (1980).
- (38) COCHRAN, W. & WOOLFSON, M.M., Acta Cryst., 8, 1 (1955).
- (39) MISES, R., VAN , Phys. Z., 19, 490-500, (1918).
- (40) KARLE, J. & KARLE, I., Acta Cryst. 21, 849, (1966).
- (41) GERMAIN, G. & WOOLFSON, M.M., Acta Cryst. B24, 91 (1968).
- (42) WOOLFSON, M.M. Doing Without Symbols - MULTAN. In: Crystallographic Computing Techniques. Copenhagen, Munksgaard, (1976).
- (43) LESSINGER, L. Multisolution Direct Methods. In: Escola Latino Americana de Cristalografia. São Carlos, (1976).
- (44) GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M.M., Acta Cryst. B26, 274, 1970.
- (45) WHITE, P.S. & WOOLFSON, M.M., Acta Cryst., A31, 53 (1975).

- (46) MAIN, P., Acta Cryst. A33, 750, (1977).
- (47) MAIN, P., Acta Cryst. A34, 31, (1978).
- (48) HULL, S. & IRWIN, M.J., Acta Cryst., A34, 863, (1978).
- (49) MAIN, P. & HULL, S.E., Acta Cryst., A34, 353, (1978).
- (50) ROLLET, J.S., Least-Squares Procedures in crystal
Structure Analysis. In: Crystallographic Computing.
Copenhagen, Munksgaard, (1970).
- (51) PHILLIPS, M.A., An Introduction to Crystallography
Lengmans, (1960).
- (52) BRAGG, W.L., Proc. Cambridge, Phil. Soc., 17, 43, (1913).
- (53) EWALD
- (54) AZAROFF, L.V., Elements of X-Ray Crystallography,
McGraw-Hill, (1968).
- (55) CAD-4 - Operation Manual. Enraf-Nonius, Delft, Holland,
(1977).
- (56) AZAROFF, L.V. & BUEGER, M.J., The Powder Methods in
X-Ray Crystallography. McGraw-Hill Book Company Inc.
(1958).

- (57) CASTELLANO, E.E., "Um novo método para obter a função de transmissão em difratometria de raios-X por monocristal". Tese de Livre-Docência - IFQSC/USP, (1978).
- (58) KOPFMANN, G. & HUBER, R., Acta Cryst., A24, 348, (1967).
- (59) CASTELLANO, E.E. & MAIN, P., Acta Cryst., A41, 156, (1985).
- (60) LIPSON, H. & COCHRAN, W., The Crystalline State. Vol. III. G. Bell and Sons LTD. London, (1968).
- (61) WILSON, A.J.C., Nature, 150, 152, (1942).
- (62) KARLE, J, HAUPTMAN, H. & CHRIST, C.L., Acta Cryst., 11, 757, (1958).
- (63) SINHA, S.P., Complexes of the Rare Earths. Pergamon Press Ltd., (1966).
- (64) KARRAKER, D.G., J. Chem. Ed. V.47, 6, 424, (1970).
- (65) COTTON, F.A., Chemical Application of Group Theory. John Wiley & Sons, Inc., (1963).
- (66) SHELDRICK, G.M. - SHELX-76. A program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England, (1976).
- (67) STOUT, G.H. & JENSEN, L.H., X-Ray Structure Determination. The Maximilian Company, (1968).

- (68) CROMER, D.T. & WABER, J.T., In: Internacional Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, pp. 71-98. Birmingham, Kynoch Press, (1974).
- (69) CROMER, D.T. & IBERS, J.A., In: International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, p. 149. Birmingham, Kynoch Press, (1974).
- (70) HOARD, J.L. & SILVERTON, J.V., Inorg. Chem., 2, 235, (1963).
- (71) FORSBERG, J.H., Coord. Chem. Rev., 10, 195-226, (1973).
- (72) CASTELLANO, E.E. & BECKER, R.W., Acta Cryst. B37, 1998, (1981).
- (73) OLIVA, G., "Introdução aos métodos de determinação de estruturas por difração de raios-X em monocristais : aplicação a alguns complexos de lantanídeos e metais de transição com ligantes orgânicos". Tese de mestrado, IFQSC/USP, (1983).
- (74) LIPPARD, S.J., Eight Coordination Chemistry, In: Progress in Inorganic Chemistry, 8, 109, Interscience, (1967).
- (75) OLIVEIRA, M.A. et al. Lant. and Acta. Res. In press, (1986).

- (76) BOECHAT, A.F.B., Estudos Químicos de Ormosia flava ;
IQ-UFG, (1984).
- (77) MAIN, P., FISKE, S.J., HULL, S.E., LESSINGER, L., GERMAIN,
G., DECLERCQ, J.P. & WOOLFSON, M.M. - MULTAN 80. A
System of Computer Programs for Automatic Solution of
Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data. Uni -
versity of York, England, and Louvain, Belgium.
(1980).
- (78) ALTONA, C. & SUNDARALINGAM, M., J. Am. Chem. Soc., 94,
8205 (1972).

APÊNDICE A

RESULTADOS BÁSICOS DA TEORIA DE PROB
BABILIDADES [37]

Função distribuição de Probabilidades

Função distribuição de probabilidades de uma variável aleatória ξ denota a probabilidade de $\xi \leq x$:

$$F(x) = p(\xi \leq x) \quad (\text{A.1})$$

Seguem as propriedades:

$$F(-\infty) = 0 ; F(+\infty) = 1 ; F(x) \text{ é sempre crescente} \quad (\text{A.2})$$

Define-se a função densidade de probabilidades $P(x)$ como $dF = P(x) dx$ com as seguintes propriedades:

$$F(x) > 0 \quad (\text{A.3a})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} P(x) dx = F(\infty) - F(-\infty) = 1 \quad (\text{A.3b})$$

$$F(x) = \int_{-\infty}^x P(\xi) d\xi \quad (\text{A.3c})$$

Momentos de uma distribuição

O valor médio de um $g(x)$, supõe-se x definido em $[-\infty, \infty]$:

$$\langle g(x) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} g(x) P(x) dx \quad (\text{A.4})$$

Chama-se de momento (mv) de ordem v de uma distribuição ao valor esperado de x^v onde v é inteiro positivo.

$$m_v = \int_{-\infty}^{\infty} x^v P(x) dx \quad (\text{A.5})$$

O momento de primeira ordem nada mais é que o valor médio da distância e o de segunda ordem a variância associada.

Função Característica

A função característica e o valor esperado da função $\exp(iUx)$

$$C(U) = \int_{-\infty}^{\infty} \exp(iUx) P(x) dx = \langle \exp(iUx) \rangle \quad (\text{A.6})$$

$C(U)$ nada mais é que a Transformada de Fourier da função distribuição $P(x)$.

Cumprem-se as seguintes propriedades:

$$C(0) = 1 \quad (\text{A.7})$$

Se a função é derivável e $C^{(v)}(U)$ é sua v -ésima derivada

$$C^{(v)}(U) = i^v \int_{-\infty}^{\infty} x^v \exp(iUx) P(x) dx$$

$$C^{(v)}(0) = i^v \int_{-\infty}^{\infty} x^v P(x) dx = i^v m_v \quad (\text{A.8})$$

Expandindo $C(U)$ em série de Mc Laurin,

$$C(U) = 1 + \sum_{v=1}^{\infty} \frac{m_v}{v!} (iU)^v \quad (\text{A.9})$$

$C(U)$ é então uma função geradora de momentos. Os

momentos por sua vez, são calculados a partir da própria distribuição $P(x)$ no entanto, os de menor ordem têm interpretações físicas específicas e em determinados problemas podem ser estimados por meios alheios à teoria de probabilidades.

Outra grande vantagem da função característica é que ela facilita a determinação da distribuição de probabilidades de uma soma de variáveis aleatórias independentes.

$$\text{Se } x = x_1 + x_2$$

$$\text{então } C(U) = \langle \exp iU (x_1 + x_2) \rangle = \langle \exp iUx_1 \rangle \langle \exp iUx_2 \rangle$$

$$= C_1(U) C_2(U) \quad (\text{A.10})$$

Função Distribuição de cumulantes

É muitas vezes conveniente definir o logaritmo da função característica que é chamada função geradora de cumulantes:

$$k(iU) = \log C(U) \quad (\text{A.11})$$

$$\log C(U) = \sum_v \frac{k_v(iU)^v}{v!} \quad (\text{A.12})$$

A expansão em série de $\log C(U)$ determina relações entre k_v e m_v :

$$k_1 = m_1 \quad (\text{A.13})$$

$$k_2 = m_2 - m_1^2$$

$$k_3 = m_3 - 3 m_1 m_2 + 2 m_1^3$$

Distribuição multivariada

A função distribuição conjunta de n variáveis aleatórias $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ é dada por:

$$F(x_1, x_2, \dots, x_n) = p\{\xi_1 < x_1, \xi_2 < x_2, \dots, \xi_n < x_n\} \quad (\text{A.14})$$

No caso de variáveis aleatórias contínuas seguem-se as propriedades de F .

a) Densidade de probabilidades é dada por:

$$P(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{\partial^n F(x_1, x_2, \dots, x_n)}{\partial x_1 \partial x_2 \dots \partial x_n} \quad (\text{A.15})$$

b) Distribuição de probabilidades marginal

$$P(x_1, x_2, \dots, x_k) = \int \dots \int P(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_{k+1} \dots dx_n \quad (\text{A.16})$$

e a distribuição de probabilidades condicionais de $\xi_1, \dots, \xi_k$

são dadas por $\xi_{k+1} = a_{k+1}, \dots, \xi_n = a_n$

$$\begin{aligned} P(x_1, \dots, x_k | x_{k+1}, \dots, x_n) &= \\ &= \frac{P(x_1, \dots, x_n)}{\int \dots \int P(x_1, \dots, a_{k+1}, \dots, a_n) dx_1 \dots dx_k} \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

c) Valor esperado de $g(x_1, \dots, x_n)$

$$\langle g(x_1, \dots, x_n) \rangle = \int \dots \int g(x_1, \dots, x_n) P(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n \quad (\text{A.18})$$

d) momento multivariado de ordem $v_1 + v_2 + \dots + v_n$

$$m_{v_1, \dots, v_n} = \int \dots \int x_1^{v_1} x_2^{v_2} \dots x_n^{v_n} P(x_1, \dots, x_n) dx_1 \dots dx_n \quad (\text{A.19})$$

e) Função característica

$$\begin{aligned} c(U_1, \dots, U_n) &= \langle \exp i(U_1 x_1 + U_2 x_2 + \dots + U_n x_n) \rangle = \\ &= 1 + \sum_{v_1 + v_2 + \dots + v_n = 1}^{\infty} \frac{m_{v_1, \dots, v_n}}{v_1! \dots v_n!} (iU_1)^{v_1} \dots (iU_n)^{v_n} \end{aligned} \quad (\text{A.20})$$

na soma são incluídas todas as combinações dos índices v_i .

e finalmente

$$\begin{aligned} P(x_1, \dots, x_n) &= \frac{1}{(2\pi)^n} \int \dots \int \exp i(U_1 x_1 + \dots + U_n x_n) \\ &\quad c(U_1, \dots, U_n) dU_1 \dots dU_n \end{aligned} \quad (\text{A.21})$$

Cálculo de momentos conjuntos

Os momentos conjuntos de uma distribuição de fatores de estrutura se as coordenadas atômicas são as variáveis aleatórias:

$$m_{v_1 \dots v_n} = \langle \gamma^{v_1} \dots \gamma^{v_n} \rangle =$$

$$= \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \gamma_1^{v_1} \gamma_2^{v_2} \dots \gamma_n^{v_n} P(x,y,z) dx dy dz \quad (\text{A.22})$$

onde γ_i é a forma trigonométrica do fator de estrutura E_{hi} ou sua parte real e imaginária, P é a distribuição das variáveis independentes x, y, z . No caso de nenhuma informação, a priori considera-se todas as posições igualmente prováveis e $P(x,y,z) = 1$.

APÊNDICE B

TABELA DE FATORES DE ESTRUTURA CALCUL

LADOS E OBSERVADOS PARA O COMPOSTO

HO(REQ4)3 4(S2C402) 3H20

FOBS.>6*SIG(FOBS)

PAGE 1

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

K= 0 L= 0	3 942 907	1 1370 1299 0 1862 1750 -4 1074 1062 14 1324 1339
2 624 420	4 4946 5212	3 1635 1410 K= 1 L= 1 -3 1969 2197 15 775 756
4 7945 7375	5 776 777	5 1381 1547-18 1849 1689 -2 2183 2349 17 743 634
5 1211 1354	6 792 898	6 866 980-16 1268 1453 -1 982 1065 K= 6 L= 1
6 1333 1522	7 1361 1432	7 1089 1174-15 622 597 0 2960 3053-16 2142 1986
8 4110 4578	8 4504 4646	8 852 983-14 1547 1466 2 1953 1939-15 968 771
9 1817 1874	9 766 680	9 970 1003-13 848 970 3 1006 754-12 2146 2164
10 1117 1173	11 1351 1337	10 747 644-12 2595 2890 4 2835 2841-10 668 527
11 1811 1946	12 2875 3027	11 1171 1195-10 529 677 5 1054 1204 -9 1736 1751
12 3186 3517	13 1692 1549	14 656 481 -9 1063 1157 6 617 608 -8 1130 1267
13 1695 1851	14 871 824	K= 10 L= 0 -8 3694 4026 8 2869 2848 -7 1640 1764
14 1415 1520	15 1574 1499	0 1256 1186 -7 536 468 9 1323 1493 -6 1130 1150
15 2452 2388	16 1301 1331	1 1587 1496 -6 1629 1855 10 815 770 -5 3205 3182
16 1551 1664	17 1172 1126	3 1371 1260 -5 1071 1066 12 1058 1056 -4 1498 1553
17 1060 1082	18 1073 963	4 863 838 -4 2645 2765 13 627 533 -3 1653 1704
18 1504 1361	K= 5 L= 0	5 1323 1361 -3 892 899 K= 4 L= 1 -2 2201 2381
K= 1 L= 0	1 3641 3562	6 869 946 -2 3025 3105-18 985 1108 -1 3298 3281
1 623 459	2 1190 1207	7 630 722 -1 661 761-14 1020 959 0 693 656
2 805 917	3 3620 3702	9 960 1015 0 2877 2762-13 698 455 1 1616 1514
3 2020 2167	4 1919 1913	10 1499 1414 1 878 1066-12 660 587 2 2183 2286
4 2060 2233	5 1523 1646	12 832 678 2 2723 2744-11 722 835 3 2845 2890
5 1636 1667	6 1070 984	14 1088 908 3 1171 1233-10 2037 2246 4 1647 1613
6 1524 1596	7 2479 2701	K= 11 L= 0 5 1431 1538 -7 2175 2196 5 1714 1691
7 1702 1960	11 2534 2446	1 905 726 6 1729 1827 -6 2467 2556 6 1259 1240
8 1121 1198	15 1504 1535	2 682 524 7 1030 1103 -5 1529 1710 7 1997 2004
9 1892 2077	K= 6 L= 0	3 1652 1492 8 1697 1773 -4 1693 2021 -8 3415 3468
10 1287 1394	0 2501 2329	6 979 1001 9 802 825 -3 3280 3525 12 2337 2199
11 2042 2155	2 5502 5389	7 1296 1264 12 749 934 -2 1920 1995 16 1723 1683
13 1431 1479	3 865 816	11 654 687 13 753 835 -1 2386 2491 K= 7 L= 1
14 673 845	4 973 878	14 775 547 15 663 576 0 3959 3967-17 767 523
15 971 980	5 453 380	K= 12 L= 0 18 607 642 1 3630 3675-14 1898 2060
17 928 840	6 4577 4688	1 1320 1356 K= 2 L= 1 2 2711 2788-13 937 941
K= 2 L= 0	8 709 827	2 605 491-16 1395 1332 3 3336 3105-12 1075 1044
0 401 124	9 2033 2039	3 2309 2081-12 1461 1466 4 2577 2772-10 3252 3263
1 364 297	10 2030 2256	5 850 903 -9 1011 1130 5 2345 2431 -9 2146 2084
2 5536 5771	13 2074 2038	6 1217 1117 -7 593 684 6 1908 1890 -8 959 968
4 1130 1213	14 1333 1355	7 2044 2144 -6 601 505 7 1374 1301 -6 2826 2789
6 7161 7563	17 1116 1077	11 989 1050 -5 2129 2224 8 809 877 -5 2748 2808
7 1230 1283	K= 7 L= 0	13 1005 860 -4 504 346 10 1391 1441 -3 1344 1428
8 567 580	1 2076 2010	K= 13 L= 0 -3 1141 1093 14 2054 2133 -2 959 1086
9 1335 1388	3 1268 1268	1 627 558 -2 1628 1656 18 1217 1260 -1 1576 1491
10 4720 5161	4 754 878	6 1055 965 -1 1699 1692 K= 5 L= 1 0 2518 2393
11 2002 2052	5 2744 2734	7 770 861 0 407 351-16 1472 1307 1 2128 2015
12 1795 1889	7 1502 1519	9 792 845 1 829 556-13 693 857 2 471 334
13 2053 2201	8 1246 1274	10 1098 1174 2 1467 1485-12 2017 1979 3 925 728
14 2619 2793	9 2653 2827	K= 14 L= 0 3 1552 1587-11 1166 1295 4 2744 2757
15 1484 1537	11 1087 997	0 1322 1359 4 707 672-10 812 956 5 2033 2054
16 1597 1549	12 763 912	1 1492 1300 5 558 498 -8 2888 3081 6 966 991
17 1644 1502	13 2045 1860	3 1001 951 7 1770 1879 -7 1514 1538 7 874 886
18 1759 1642	14 822 804	4 709 717 8 1653 1874 -6 593 535 8 2262 2226
K= 3 L= 0	17 1012 1090	5 1577 1366 9 590 505 -4 1973 2034 9 2734 2699
1 1625 1645	K= 8 L= 0	10 908 904 10 580 548 -3 1443 1444 10 878 839
2 432 487	0 3257 3110	K= 15 L= 0 12 1308 1377 -2 723 713 12 1031 1004
5 2363 2598	1 640 535	1 977 1053 14 776 785 -1 587 723 13 2181 2183
6 538 230	3 809 766	4 841 1041 16 828 853 0 2790 2661 15 824 849
8 1298 1370	4 2380 2393	5 1342 1291 K= 3 L= 1 1 692 679 16 1009 1072
9 3266 3348	5 1062 1132	6 1020 980-18 1596 1377 2 2537 2488 17 1024 1025
10 1061 1004	6 829 813	8 1032 977-16 709 725 3 1669 1572 K= 8 L= 1
11 575 491	7 1953 1841	9 884 865-14 2190 2290 4 685 153-16 843 716
12 942 1071	8 2434 2514	10 899 771-12 1270 1409 5 1199 1200-14 1534 1434
13 2487 2644	10 901 909	K= 16 L= 0-11 1074 1158 6 3097 3108-13 774 735
17 999 1182	11 1136 1196	1 1270 1305-10 2882 3224 7 1876 1827-11 1271 1275
K= 4 L= 0	12 1329 1289	3 1478 1395 -8 1795 1944 8 831 613-10 2837 2847
0 7518 7622	15 819 1136	K= 17 L= 0 -7 2354 2803 9 643 657 -8 1241 1414
1 533 397	16 1058 1030	3 810 873 -6 3266 3678 10 2220 2230 -7 2788 2913
2 1166 1147	K= 9 L= 0	K= 18 L= 0 -5 1120 952 11 1001 1008 -6 2546 2585

HO(RO04)3 4(S2C402) 3H20

FOBS.>6*SIG(FOBS)

PAGE 2

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FOBS & 10*FCALC

-5	1683	1756	-12	822	825	9	1310	1356	-8	4073	4391	-6	1558	1552	5	2197	2227	
-4	3175	3244	-11	928	825	10	1356	1107	-7	1565	1568	-5	770	801	6	1282	1328	
-3	3933	4011	-10	1792	1646	11	1754	1683	-6	3014	3301	-4	3183	3268	7	942	865	
-2	915	1019	-9	1997	2157	K=	14	L=	1	1220	1241	-3	1665	1619	8	2446	2444	
-1	2615	2422	-7	666	542	-10	867	1163	-4	5580	5880	-2	7373	7236	9	2957	2943	
0	2977	2918	-6	1393	1446	-9	1556	1519	-3	2424	2278	-1	1500	1407	11	849	893	
1	3180	3176	-5	2533	2522	-7	1073	1072	-2	3094	3020	0	4187	4164	12	1049	1033	
2	1059	1067	-3	1450	1517	-6	921	1067	-1	795	810	1	1180	1089	13	2302	2318	
3	2572	2270	-2	1395	1372	-5	1392	1509	0	4251	3958	2	7177	7382	16	1384	1154	
4	1873	1457	-1	2608	2459	-3	1335	1223	1	1192	1136	3	2893	3006	17	2006	1780	
5	2916	2834	0	852	778	-2	1108	681	2	3147	3167	4	1214	887	18	834	417	
6	1407	1442	1	2849	2737	-1	1677	1487	3	1283	1208	6	3516	3694	K=	5	L=	
7	1287	1228	2	790	558	1	2144	2130	4	5336	5339	7	2730	2876	-15	1474	1668	
9	1489	1580	3	2119	2178	2	1864	1659	5	602	654	8	643	528	-14	862	915	
10	1228	1396	4	2082	2038	3	2058	1924	6	2896	2939	9	537	163	-11	2286	2422	
14	1976	1861	5	3551	3402	5	1506	1506	7	1931	1962	10	3211	3304	-10	2098	2308	
16	688	540	6	989	965	6	1694	1614	8	2680	2777	11	2757	2864	-7	1320	1499	
K=	9	L=	1	7	1841	1915	7	1196	1218	9	3758	3812	12	939	1064	-6	940	956
-16	1472	1287	8	2544	2556	10	1084	1158	12	1655	1616	13	1250	1257	-4	783	845	
-15	929	920	9	3350	3323	K=	15	L=	1	3361	3508	14	1620	1690	-3	1227	1392	
-12	1632	1531	10	832	784	-10	860	847	14	907	1040	15	2604	2556	-1	533	251	
-11	2151	2224	11	1491	1354	-9	1068	1148	15	1023	892	16	1286	1196	0	1479	1449	
-8	2685	2745	12	1239	1410	-7	940	1116	16	1361	1401	K=	3	L=	2	1261	1208	
-7	2686	2582	13	2313	2284	-6	799	745	17	2500	2401	-18	712	593	2	1816	1759	
-5	1169	1163	K=	12	L=	1	1015	1249	18	866	773	-17	878	906	3	2842	2759	
-4	2405	2331	-14	856	852	-4	989	470	K=	1	L=	2	1766	1991	4	1493	1508	
-3	2999	2938	-13	859	650	-3	1525	1507	-17	839	683	-12	1190	1213	6	599	581	
-2	825	781	-12	994	832	-2	1166	1014	-15	1553	1521	-11	1225	1362	7	3191	3204	
-1	2838	2774	-11	752	518	-1	1974	1875	-14	599	623	-9	2623	2801	8	798	823	
0	1396	1243	-10	904	984	1	1533	1648	-13	1262	1364	-8	1513	1657	10	1038	1004	
1	2858	2874	-7	1251	1463	2	1111	1078	-12	1155	1220	-7	1225	1335	11	2606	2572	
2	2086	2098	-5	2013	2072	3	1695	1730	-11	2719	2815	-6	712	781	12	780	831	
3	4242	4191	-3	2929	2879	4	1504	1493	-10	1892	1922	-5	2970	3168	15	1358	1295	
4	708	194	-2	712	569	5	2061	2082	-9	547	663	-4	2342	2578	K=	6	L=	
5	1066	1166	-1	2304	2120	7	1507	1580	-8	1147	1261	-3	1567	1718	-17	1286	1308	
6	2951	2913	0	508	494	8	1560	1519	-7	3168	3271	-2	787	689	-16	804	880	
7	3824	3819	1	2264	2210	9	1442	1538	-6	1846	1966	-1	1767	1420	-13	1201	1383	
9	879	868	2	974	923	K=	16	L=	1	557	446	0	541	480	-12	1663	2025	
10	3067	3169	3	1755	1658	-8	1158	1323	-3	3052	2955	1	3773	3802	-10	1042	1112	
11	1984	1856	5	1563	1562	-5	1632	1542	-2	593	499	2	2192	2231	-9	2471	2779	
13	1157	1035	6	707	625	-4	2093	2091	-1	1509	1430	4	948	740	-8	2576	2771	
14	1641	1617	7	1674	1720	-3	1519	1433	2	1497	1451	5	2205	2092	-6	1010	1042	
15	1366	1291	8	915	1161	-1	1614	1500	3	2650	2608	6	1253	1213	-5	3120	3144	
K=	10	L=	1	9	1132	1083	0	2222	2165	4	520	575	9	2745	2681	-4	2193	2619
-12	1216	1363	11	879	807	1	1355	1316	5	2042	2104	10	1136	1149	-2	906	1133	
-11	832	831	12	1137	1205	3	956	982	6	1104	1193	13	2229	2146	-1	2037	2190	
-9	1520	1534	K=	13	L=	1	4	1544	1431	7	2018	2035	14	841	866	0	3563	3566
-7	1812	1855	-12	1284	1114	5	1227	1119	8	1328	1413	17	873	968	1	1641	1653	
-6	746	675	-11	1643	1591	7	839	749	9	2429	2520	K=	4	L=	2	1448	1544	
-5	2415	2583	-10	743	549	8	1639	1537	10	822	923	-15	2140	1980	3	3253	3261	
-3	2010	1872	-9	1302	1335	K=	17	L=	1	1986	1969	-13	852	915	4	1960	1991	
-2	1000	921	-8	1614	1652	-5	765	568	12	639	502	-12	750	728	5	1287	913	
-1	3530	3230	-7	2498	2396	-2	780	697	13	1318	1444	-11	2098	2298	6	2620	2604	
1	3124	2991	-6	671	533	-1	869	1085	15	1182	1160	-10	1174	1213	7	2978	3034	
2	1466	1379	-5	2013	1993	0	770	549	18	742	535	-8	2547	2769	8	1714	1729	
3	3129	3125	-4	1145	974	3	1037	923	K=	2	L=	2	1775	1915	9	656	578	
4	682	647	-3	2603	2480	5	1525	1491	-17	2031	1929	-6	1468	1563	10	1933	1980	
5	2437	2462	-2	895	833	6	819	642	-15	1369	1234	-4	5262	5771	11	2472	2479	
6	1018	897	-1	2791	2623	K=	0	L=	2	938	799	-3	1647	1926	12	624	536	
7	1094	1264	1	1991	2046	-17	1598	1589	-13	2480	2394	-2	2658	2828	15	2518	2383	
8	2170	2309	2	1168	1156	-15	1551	1695	-12	1422	1490	-1	986	857	K=	7	L=	
9	792	670	3	2244	2195	-13	1695	1708	-11	1193	1272	0	4787	4772	-13	1014	1078	
12	2010	1982	4	669	541	-12	2249	2385	-10	1616	1594	1	2708	2722	-12	876	915	
K=	11	L=	1	5	1336	1456	-11	1704	1613	-9	1850	1949	2	2851	2917	-10	866	993
-14	1178	1275	6	862	697	-10	817	948	-8	2526	2620	3	1299	1147	-9	1330	1554	
-13	1219	1425	7	1936	1983	-9	1232	1137	-7	457	196	4	5295	5199	-5	2107	2165	

HO(RED4)3 4(S2C4D2) 3H20

FOBS.>6*SIG(FOBS)

PAGE 3

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

-4	1357	1302	-11	829	1096	12	764	646	0	1819	1754	9	1904	1924	-8	1502	1816			
-3	1284	1384	-10	770	754	K=	14	L=	2	1	4238	4108	10	626	521	-7	1008	1133		
-1	1332	1302	-9	2621	2792	-9	1849	1843	2	2861	2692	11	2066	2226	-6	1702	1764			
0	688	561	-8	2448	2426	-6	1012	1132	3	3630	3601	12	2014	1990	-5	3637	3992			
1	2555	2611	-6	686	655	-5	2862	2931	4	2623	2697	13	763	804	-3	1540	1648			
2	1346	1349	-5	3812	3922	-4	721	636	5	3943	3973	14	1184	933	-2	2704	2926			
3	1496	1549	-4	1817	1781	-2	1634	1603	6	2324	2362	15	1914	1681	-1	3540	3734			
4	992	967	-3	752	709	-1	3146	3229	7	2293	2309	16	1596	1435	0	795	853			
5	1988	1919	-2	733	579	0	1136	1053	8	1272	1304	17	1365	1207	1	1132	1023			
7	1210	1214	-1	3642	3716	1	675	440	9	3805	3872	K=	4	L=	3	2	2348	2320		
8	873	769	0	1498	1467	2	1538	1512	10	2191	2146	-13	909	939	3	3794	3908			
9	2209	2284	1	1979	1924	3	2736	2811	11	1836	1841	-17	1204	817	4	2971	2900			
13	1876	1842	3	3578	3673	4	1574	1539	12	788	669	-14	2052	2011	5	1515	1439			
14	617	473	4	2572	2356	5	664	420	13	1371	1295	-13	802	728	6	1603	1546			
17	1028	885	5	948	573	6	850	897	14	980	1006	-11	1537	1723	7	1891	1927			
K=	8	L=	2	7	2789	2754	7	2384	2310	15	1815	1710	-10	1125	1427	8	2401	2441		
-16	609	162	8	2785	2738	8	1400	1374	16	697	703	-8	1524	1614	10	861	811			
-15	1710	1722	11	1053	1107	9	891	840	17	989	905	-7	2644	2857	12	2326	2224			
-14	1459	1396	12	1419	1297	10	705	453	K=	2	L=	3	-6	1211	1354	13	724	712		
-11	2685	2878	15	780	825	11	1009	996	-16	644	392	-5	523	471	16	1840	1694			
-10	1691	2000	K=	11	L=	2	K=	15	L=	2	-10	576	560	-4	1357	1381	K=	7	L=	3
-9	763	1038	-11	824	761	-9	1359	1254	-9	542	735	-3	2581	2509	-17	816	682			
-7	2899	2884	-10	1011	929	-8	1032	1066	-5	2547	2502	-2	671	647	-16	1226	1006			
-6	2466	2511	-7	1439	1365	-4	767	692	-4	687	675	0	2650	2447	-15	1290	1342			
-5	814	869	-2	638	449	2	1142	1030	-3	1057	1085	1	1864	1828	-14	994	831			
-4	836	821	2	847	871	3	759	451	-2	2540	2456	2	1191	1146	-12	758	484			
-3	2468	2565	3	814	681	5	1277	1489	-1	2931	2824	3	606	610	-11	2213	2578			
-2	4125	4219	6	1525	1584	6	1257	1227	0	1210	1139	4	1444	1427	-10	1054	1199			
-1	878	797	7	908	1009	9	1722	1672	1	1591	1551	5	2022	2006	-8	640	594			
1	3655	3628	8	1060	1020	K=	16	L=	2	2	2841	2703	6	637	698	-7	2622	3075		
2	3825	3895	10	953	875	-8	983	985	3	2429	2448	7	735	249	-6	1196	1199			
3	558	587	K=	12	L=	2	-7	2121	2067	4	2191	2087	9	1886	1866	-3	2237	2391		
4	783	819	-13	1020	1219	-6	770	648	5	997	880	10	1974	1894	-2	677	557			
5	3001	2985	-11	1836	1901	-4	1218	1310	6	786	883	14	1566	1444	-1	1159	1003			
6	2115	2010	-10	2201	2265	-3	2474	2420	7	625	636	K=	5	L=	3	0	981	931		
7	824	858	-9	862	887	-1	1059	607	8	793	821	-17	1032	1075	1	516	270			
9	2511	2504	-8	1157	1152	0	1350	1360	9	754	754	-16	876	672	3	2231	2199			
10	1465	1413	-7	2823	2977	1	2349	2171	11	544	502	-13	1697	1753	4	2588	2654			
12	720	334	-6	2188	2277	4	1110	1004	12	925	948	-12	1897	2019	5	1715	1595			
13	1885	1928	-4	2068	2283	5	1766	1790	13	708	754	-10	846	859	6	915	809			
14	923	800	-3	3652	3676	7	911	691	16	958	978	-9	2783	3120	7	2341	2341			
K=	9	L=	2	-2	1688	1761	K=	17	L=	2	K=	3	L=	3	-8	2476	2782	8	2546	2487
-12	697	664	-1	897	150	-5	742	468	-18	858	559	-7	1125	1166	10	658	568			
-11	968	1026	0	2580	2439	-3	1548	1531	-17	1294	1168	-6	712	633	11	1029	1095			
-7	1337	1342	1	3459	3314	-1	1303	1258	-15	2080	2024	-5	1786	1963	12	2033	1970			
-5	1386	1411	2	1137	1049	0	758	577	-14	1479	1473	-4	1576	1553	15	670	428			
-4	616	749	4	1379	1301	3	1759	1678	-13	1113	1024	-3	1975	2092	16	971	885			
-3	1240	1117	5	2277	2289	4	1021	813	-11	2703	2849	-2	1761	1418	K=	8	L=	3		
-2	744	793	6	1163	1139	K=	1	L=	3	-10	1785	2132	-1	1532	1291	-15	738	678		
-1	1249	1196	7	1096	1172	-17	1292	1267	-9	1727	1825	0	731	520	-14	1558	1709			
0	425	335	9	1778	1868	-16	1090	903	-8	565	394	1	2831	2864	-11	1349	1375			
1	1055	1006	10	1583	1508	-15	1602	1485	-7	3206	3359	2	3572	3543	-9	967	1124			
2	700	808	11	1492	1294	-14	1208	1237	-6	1713	1708	3	1678	1631	-7	2440	2799			
3	1614	1504	13	1556	1418	-13	1673	1490	-5	1633	1782	4	1682	1641	-6	1099	1249			
4	556	444	K=	13	L=	2	-12	1059	1089	-4	1593	1457	5	2195	2252	-5	1474	1608		
5	1156	1032	-10	961	938	-11	1968	1879	-3	3561	3416	6	3951	4042	-4	903	866			
6	863	775	-7	998	908	-10	1789	1725	-2	2018	1923	7	1365	1390	-3	3800	3971			
7	1158	1178	-6	931	948	-9	3447	3453	-1	3054	3001	9	2405	2553	-2	1010	1135			
9	952	1133	-3	1010	1068	-8	2123	2036	0	1240	1253	10	2409	2255	-1	2461	2624			
11	833	640	3	1027	885	-7	3129	3158	1	2277	2251	13	1262	1226	0	2282	2339			
13	1027	904	4	767	773	-6	1383	1323	3	4191	4129	14	1412	1275	1	4284	4134			
15	1053	705	5	1064	1001	-5	4122	4112	4	2971	2951	15	957	805	2	516	329			
K=	10	L=	2	6	975	1022	-4	3295	3135	5	1340	1336	K=	6	L=	3	3	2503	2523	
-15	850	763	7	686	499	-3	4392	4328	6	916	729	-16	1082	1005	4	1593	1461			
-13	1357	1588	9	907	723	-2	2913	2772	7	3411	3378	-12	1165	1153	5	1878	1914			
-12	1764	1794	10	926	830	-1	4543	4434	8	2345	2430	-9	1856	1959	6	1944	1850			

HO(REQ4)3 4(S2C402) 3H20 FOBS.>6*SIG(FOBS)

PAGE 4

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

7	787	960	-11	1012	1094	-8	1877	1765	-1	2101	1899	8	883	713	-6	746	704		
9	722	775	-9	1128	1170	-7	2894	2880	0	3073	2972	9	1084	1229	-5	982	965		
10	2398	2389	-7	1953	2138	-6	3239	3225	1	3828	3556	10	1917	1838	-4	916	889		
13	544	366	-6	1015	768	-5	1354	1309	2	4309	4214	11	1975	1952	-3	806	886		
14	1939	1755	-5	1603	1417	-4	2556	2722	3	998	992	13	1839	1867	-2	1240	1222		
15	769	726	-3	2292	2406	-3	2427	2247	4	3390	3386	15	1713	1574	-1	1172	875		
K=	9	L=	3	-1	2568	2554	-2	5405	5360	5	2141	2148	17	1014	985	0	1336	1292	
-14	1476	1472	1	3179	3027	-1	1015	851	6	2012	2027	K=	5	L=	4	1	2096	2085	
-12	874	1046	3	2365	2307	0	5624	5391	8	1711	1923	-15	1005	936	2	1610	1525		
-11	905	786	4	1221	1030	1	933	979	9	1938	1997	-14	1061	1251	4	1683	1566		
-10	2267	2459	5	1885	1857	2	3435	3535	10	571	614	-11	1823	2085	5	2726	2558		
-9	800	1172	7	675	622	3	1523	1566	11	1807	1781	-10	1501	1595	6	1326	1448		
-8	1064	1066	8	1090	923	4	1180	1199	12	781	573	-8	1240	1246	7	536	514		
-7	869	940	9	601	705	5	801	634	13	1467	1474	-7	2848	2988	8	595	466		
-6	965	1272	10	1170	1025	6	2693	2611	15	1369	1328	-6	2154	2137	9	1300	1337		
-5	989	882	K=	13	L=	3	7	2824	2903	17	1680	1576	-5	887	907	13	942	997	
-4	691	634	-10	840	928	10	983	1032	K=	3	L=	4	-4	665	286	16	797	483	
1	2134	2108	-5	839	865	11	3741	3755	-17	869	847	-3	2146	2135	K=	8	L=	4	
2	1583	1417	-2	589	474	12	1088	1123	-15	1060	838	-2	964	1064	-14	1437	1598		
4	1563	1466	3	902	920	13	1471	1293	-13	1385	1369	-1	3359	3233	-13	891	827		
5	1663	1660	6	2426	2375	15	2371	2332	-12	1501	1429	0	1424	1276	-10	2156	2371		
6	2831	2789	7	702	817	17	817	720	-11	932	748	1	559	104	-9	1507	1514		
8	1835	1752	10	1635	1532	K=	1	L=	4	-10	831	724	2	559	440	-7	1119	1302	
9	1461	1425	K=	14	L=	3	-15	1657	1682	-9	973	745	3	2141	2248	-6	2892	3398	
10	1874	1887	-11	1175	1226	-14	1315	1195	-8	2147	2118	4	1782	1779	-5	2167	2431		
11	759	665	-10	1089	1116	-13	1143	1082	-7	648	593	6	879	731	-3	1257	1279		
14	1403	1311	-7	1621	1662	-12	853	777	-6	625	171	7	2377	2391	-2	4080	4116		
K=	10	L=	3	-6	850	882	-11	2472	2419	-4	1634	1510	8	1087	1086	-1	1648	1702	
-14	1155	947	-5	1058	1184	-10	1520	1516	-2	1815	1774	10	751	693	0	1231	1223		
-12	957	1116	-3	2434	2485	-9	2160	2103	-1	1291	1275	11	2482	2402	1	1171	1152		
-9	1822	1919	-2	874	1005	-8	987	1046	0	1277	1215	12	1269	1129	2	3619	3535		
-8	950	969	-1	1325	1257	-7	1699	1684	1	2525	2455	13	759	755	3	574	390		
-7	1538	1609	0	802	781	-6	1711	1662	2	2264	2226	15	1420	1286	4	678	685		
-6	1139	979	1	1988	1949	-5	2432	2278	3	466	265	K=	6	L=	4	5	1712	1642	
-5	3308	3609	3	1113	1083	-4	1215	1149	4	778	806	-16	1337	1078	6	3547	3516		
-3	1908	2089	4	708	596	-3	624	646	5	3012	3123	-15	1532	1782	7	1233	1186		
-2	1560	1657	5	1904	1845	-1	705	569	6	2214	2176	-12	2082	2256	9	733	631		
-1	3058	3020	6	1065	878	0	1066	1004	7	971	1048	-11	1687	1891	10	2444	2391		
0	808	791	7	920	828	1	3046	2929	8	614	618	-8	2569	2693	11	757	934		
1	1030	946	8	636	514	2	1284	1269	9	2650	2790	-7	1520	1590	12	996	786		
2	1260	1376	9	952	1040	3	1938	1956	10	720	709	-6	1513	1520	13	1049	910		
3	2948	2858	10	1509	1422	4	1259	1302	11	882	836	-4	3003	3113	14	1782	1566		
4	1549	1504	K=	15	L=	3	5	2178	2255	13	1931	1764	-3	1526	1416	15	847	531	
5	1468	1490	-8	839	643	6	1936	1889	15	716	609	-2	1814	1996	K=	9	L=	4	
7	2223	2200	0	820	624	7	2630	2706	17	759	624	0	4586	4421	-12	861	815		
8	1514	1527	K=	16	L=	3	8	787	875	K=	4	L=	4	1	2586	2481	-8	1081	1153
9	797	766	-7	1116	922	9	1343	1371	-17	2402	2260	2	1293	1146	-6	985	1210		
11	790	897	-5	930	1141	10	757	751	-14	1372	1516	3	1416	1397	-4	776	704		
12	1717	1631	-4	1088	1053	11	2273	2296	-13	2027	2336	4	4029	3990	-2	925	1049		
14	919	768	-1	1215	1246	12	614	647	-12	1077	1034	5	2075	1907	0	1124	1098		
K=	11	L=	3	0	1273	1194	14	632	441	-10	2487	2637	6	637	514	1	601	560	
-12	1532	1352	1	1028	794	15	1186	1020	-9	2504	2752	7	996	852	2	860	824		
-11	1284	1424	3	1428	1339	K=	2	L=	4	-8	968	1013	8	2572	2566	3	564	436	
-8	1646	1675	4	1303	1363	-16	898	713	-6	3894	3792	9	2250	2131	5	1440	1385		
-7	1232	1254	7	919	1039	-15	2948	2846	-5	2650	2694	11	1038	998	6	1120	1111		
-6	877	865	K=	17	L=	3	-12	1781	1666	-4	788	848	12	1962	1956	7	1657	1651	
-4	697	457	-3	754	832	-11	2726	2782	-3	701	615	13	1078	1063	11	1489	1416		
0	953	905	-1	1118	1017	-10	1150	1071	-2	5570	5642	15	835	714	K=	10	L=	4	
1	778	713	K=	0	L=	4	-9	1369	1358	-1	3645	3427	16	1313	1083	-12	1591	1900	
2	1433	1526	-17	2949	2613	-8	3264	3349	0	1498	1518	K=	7	L=	4	-11	668	459	
4	994	951	-16	779	182	-7	3219	3133	1	662	214	-16	667	536	-9	1244	1303		
5	1177	1118	-14	1009	848	-6	2734	2833	2	3954	3994	-14	918	925	-8	2177	2548		
6	1084	1114	-13	3172	3139	-5	1735	1639	3	1714	1735	-13	1162	1224	-7	857	927		
8	1408	1326	-12	2031	2038	-4	3883	3714	5	1374	1198	-12	1088	1230	-6	1754	1847		
12	1806	1751	-10	1774	1692	-3	2844	2757	6	2795	2750	-9	1432	1577	-5	1908	1795		
K=	12	L=	3	-9	3818	3832	-2	4817	4614	7	1178	1290	-6	1505	1702	-4	2604	2921	

HO(REQ4)3 4(S2C402) 3H20 FORS.>6SIG(FORS)

PAGE 5

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FORS & 10*FCALC

-3	1094	1271	2	2769	2683	-4	865	841	0	2444	2289	-3	3524	3623	0	2033	2043
-2	2267	2373	3	1185	1188	-2	1912	1779	1	2327	2179	-1	642	321	1	1402	1404
-1	1936	1898	4	1860	1968	-1	1519	1545	4	3440	3342	0	551	504	2	3416	3266
0	3219	3254	5	663	415	1	475	419	5	3320	3303	1	3328	3219	3	882	780
1	2101	1973	6	1785	1833	2	1870	1839	8	2641	2641	2	567	434	5	913	1000
2	2113	2095	8	2281	2310	3	686	633	9	1647	1572	4	641	664	6	3192	3309
3	1955	1828	10	798	869	5	772	716	10	659	489	5	3149	3141	7	697	689
4	3222	3287	K= 15	L= 4	6	489	585	12	1677	1650	6	1651	1668	10	2206	2184	
5	934	807	-9	927	816	7	1061	966	13	1238	1189	9	1021	1148	K= 12	L= 5	
6	1591	1697	-8	1095	1231	8	562	556	14	779	480	10	2172	2267	-12	912	1027
7	937	885	-5	1268	1240	11	503	409	15	773	614	11	770	635	-11	849	863
8	3145	3199	-4	821	844	12	773	748	16	885	830	14	1993	1869	-9	1259	1405
10	1124	1264	-1	710	514	16	758	730	K= 6	L= 5	15	860	555	-7	1600	1999	
11	1040	1040	1	1604	1573	K= 3	L= 5	-16	892	1008	K= 9	L= 5	-5	2360	2502		
12	2856	2652	2	1138	1081	-12	903	713	-14	817	555	-15	721	701	-3	1763	2022
14	962	833	5	1507	1430	-11	1925	1943	-13	1134	1452	-14	2176	2231	-1	2051	2077
K= 11	L= 4	6	869	1057	-8	1658	1603	-12	778	852	-13	738	616	1	1098	901	
-6	799	683	K= 16	L= 4	-7	1668	1951	-9	2335	2572	-11	839	1027	2	698	685	
-3	960	1054	-5	1015	1011	-5	1386	1374	-6	1025	961	-10	2312	2798	3	1815	1822
0	824	734	-4	2215	2165	-4	1719	1564	-5	3579	3644	-9	808	776	5	1022	978
2	721	645	-1	1405	1371	-3	649	629	-4	1101	1005	-7	927	866	7	1400	1390
4	1061	995	0	2366	2220	-2	1645	1523	-2	2411	2305	-6	2695	2919	8	797	777
7	735	632	1	864	739	-1	1413	1381	-1	4636	4591	-5	779	708	10	1403	1301
8	1378	1315	2	894	923	0	617	379	0	603	554	-4	1526	1530	K= 13	L= 5	
11	876	695	3	776	757	1	1084	1035	1	812	615	-2	1397	1478	-11	1020	1068
12	1194	882	4	1456	1464	2	924	834	2	2593	2559	0	2955	2896	-10	2363	2532
K= 12	L= 4	5	792	611	3	2259	2253	3	2552	2577	2	535	71	-8	1280	1347	
-10	1327	1558	6	1117	1214	4	1047	1116	4	1376	1398	3	1413	1431	-6	1912	2362
-9	973	1010	K= 17	L= 4	5	1794	1736	7	1600	1578	4	3445	3602	-4	1653	1888	
-3	1205	1366	-1	728	498	6	794	946	8	2211	2241	5	845	989	-2	1669	1724
-7	1121	1125	0	642	619	7	3204	3144	11	887	809	7	1444	1443	0	2587	2606
-6	1538	1723	K= 1	L= 5	8	1070	1059	12	1782	1671	8	2914	3045	2	1445	1479	
-5	1194	1247	-15	721	499	9	846	882	13	871	596	9	686	652	4	2940	2984
-4	1675	1791	-14	715	642	10	1417	1462	16	1705	1426	10	562	273	6	1458	1245
-3	1524	1553	-13	786	766	11	2361	2253	K= 7	L= 5	12	2352	2274	8	2633	2635	
-2	1423	1561	-12	662	617	13	1711	1548	-16	1336	1490	K= 10	L= 5	K= 14	L= 5		
-1	811	679	-10	684	758	14	924	733	-15	737	550	-14	798	628	-9	948	910
0	2174	2212	-7	1001	1025	15	1076	900	-13	946	1049	-12	935	889	-7	2040	1767
1	1471	1468	-5	2814	2718	K= 4	L= 5	-12	2483	2675	-9	1861	1928	-5	960	839	
2	1687	1817	-4	425	143	-13	777	548	-11	1032	1207	-7	1030	1154	-3	1540	1486
4	1735	1784	-3	2016	1986	-11	700	830	-9	1538	1661	-6	761	632	-2	886	813
5	1833	1670	-2	411	312	-7	2742	2758	-8	2807	2912	-5	2744	2863	-1	1166	1351
6	2827	2816	-1	2127	1903	-5	1114	1076	-7	670	707	-4	915	887	1	1784	1869
7	730	635	0	634	551	-4	1719	1647	-6	1416	1363	-3	1850	1961	2	1265	1257
8	1067	1247	1	3100	2883	-3	3141	2996	-5	584	371	-2	1559	1747	3	1366	1320
9	755	777	3	1227	1271	-2	918	693	-4	2216	2342	-1	4079	4101	5	918	952
10	2409	2453	4	1793	1760	-1	932	802	-2	2829	2878	0	856	864	6	1255	1281
K= 13	L= 4	5	2524	2404	0	2338	2152	-1	1035	978	1	3232	3167	7	849	749	
-11	1076	1130	7	2546	2493	1	2495	2601	0	2184	2123	2	734	895	K= 15	L= 5	
-10	780	648	8	960	941	2	1471	1470	1	1073	929	3	2533	2577	-6	1415	1401
-9	856	793	9	1190	1234	3	1163	1186	2	3227	3149	4	1386	1388	-4	1474	1684
-7	830	876	11	1868	1914	4	1273	1274	3	1285	1317	5	1535	1380	-2	1753	1888
3	934	926	13	2224	2051	5	2486	2527	6	3449	3401	6	856	875	0	1375	1429
4	1431	1342	15	1152	1122	6	2141	2088	7	981	940	7	689	815	2	1943	2105
5	760	697	16	692	447	10	1911	1803	8	815	730	8	1533	1628	4	941	731
8	1125	1199	17	1155	1013	11	1744	1683	10	2430	2410	12	1233	1362	6	1705	1768
K= 14	L= 4	K= 2	L= 5	14	1740	1727	11	1130	1175	K= 11	L= 5	K= 16	L= 5				
-8	976	1373	-16	598	505	K= 5	L= 5	14	1109	918	-13	807	712	-5	1840	1778	
-6	2067	2031	-15	791	556	-14	1928	1803	K= 8	L= 5	-12	2334	2581	-4	1052	1115	
-5	1920	2079	-13	812	783	-10	1818	1842	-14	824	956	-10	851	1001	-1	1989	1978
-4	1504	1480	-12	796	901	-9	894	809	-11	1652	1707	-9	1054	1311	0	1239	1266
-3	904	938	-10	1130	1030	-6	1725	1703	-10	1075	1114	-8	2736	3040	1	906	526
-2	2459	2677	-9	1692	1580	-5	2095	2134	-9	994	1161	-6	1966	2112	3	1867	1894
-1	1849	1989	-8	725	804	-4	764	911	-7	3322	3446	-5	1322	1335	4	1092	853
0	1505	1438	-6	1414	1378	-2	1365	1206	-5	2194	2346	-4	2548	2675	K= 0	L= 6	
1	1164	1177	-5	2059	1960	-1	1651	1482	-4	1101	961	-2	2766	2840	-17	2780	2450

HO(RED4)3 4(S2C402) 3H20

FOBS.>6*SIG(FOBS)

PAGE 6

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FOBS & 10*FCALC

-16	1503	1382	1	4180	3986	-6	2088	1973	0	2007	1969	-10	881	646	K=	3	L=	7	
-13	2521	2373	2	4862	4703	-4	1778	1649	1	674	671	-5	834	684	-14	1526	1332		
-12	2263	1935	3	1930	1930	-2	1554	1543	2	704	644	0	1026	1015	-13	2291	2260		
-11	1141	1213	5	3742	3666	-1	804	868	3	1802	1814	1	676	551	-11	1336	1326		
-10	1637	1713	6	2178	2215	0	2032	2022	4	1376	1412	3	731	694	-10	1708	1749		
-9	2075	2007	7	1205	1386	1	601	458	5	574	364	4	1060	1096	-9	1777	1791		
-8	3162	3040	9	3594	3635	2	1787	1793	6	650	630	8	1153	1000	-8	1038	976		
-7	2866	2829	10	1231	1697	3	2496	2470	7	1614	1552	K=	14	L=	6	-7	1098	1043	
-6	3345	3240	12	650	543	4	1917	1969	8	1010	1045	-5	1220	1201	-6	1743	1512		
-5	4094	3812	13	3722	3635	5	611	570	10	1149	1178	-3	1048	1033	-5	2008	1797		
-4	5220	5063	14	1095	1037	6	560	494	11	1557	1479	0	732	716	-4	1021	1098		
-3	3715	3396	16	726	568	7	2555	2499	12	665	624	1	947	956	-3	1006	1054		
-2	1485	1533	K=	3	L=	6	8	1689	1695	14	1003	1019	5	1099	932	-2	1127	1182	
-1	4311	4124	-16	893	973	11	1580	1757	K=	9	L=	6	K=	15	L=	6	-1	549	373
0	6946	6531	-13	1316	1484	14	993	1050	-10	886	865	-6	727	518	0	1963	1950		
1	2736	2662	-12	1870	1781	15	1410	1181	-8	1027	1113	-4	1091	897	1	2100	2065		
2	471	333	-11	917	854	K=	6	L=	6	-7	1019	946	2	1130	989	4	1834	1932	
3	4633	4553	-9	2223	2150	-15	1074	1325	-6	700	598	4	925	995	5	1422	1497		
4	5235	5202	-8	2141	2228	-14	1674	1861	-5	1064	1021	5	974	1030	7	834	818		
5	2101	2118	-7	853	936	-11	1470	1537	-4	1320	1461	K=	16	L=	6	8	1412	1541	
7	4377	4311	-6	908	809	-10	2320	2437	-3	851	746	-1	977	1129	K=	4	L=	7	
8	2086	2213	-5	1670	1640	-7	2013	2090	-2	721	834	K=	1	L=	7	-11	1567	1675	
11	3584	3613	-4	1625	1602	-6	2968	2969	-1	865	996	-16	1488	1357	-7	2906	2805		
14	1232	1089	-3	1744	1643	-4	2137	2064	0	776	714	-15	539	410	-3	4070	3968		
15	3062	2857	-2	1452	1386	-3	3564	3492	1	799	706	-14	1388	1210	-1	715	642		
16	778	570	-1	939	788	-2	3164	3104	2	1776	1582	-13	1149	966	0	965	827		
K=	1	L=	6	0	727	627	-1	897	579	3	1435	1412	-12	1791	1675	1	3330	3247	
-17	829	626	1	3382	3259	0	1899	1787	6	1514	1623	-11	1328	1292	3	1544	1609		
-15	1176	1059	2	2808	2740	1	3324	3194	7	913	1048	-10	1216	1233	4	737	753		
-14	921	845	3	1478	1526	2	2739	2603	9	715	674	-8	2503	2386	5	2152	2085		
-13	1389	1356	5	2224	2183	4	1222	1192	10	1311	1371	-7	1308	1179	6	1178	1152		
-12	899	892	6	1571	1579	5	2270	2144	K=	10	L=	6	-6	1155	1124	7	1020	1148	
-11	1038	956	7	1595	1487	6	2199	2175	-10	1119	1229	-5	1347	1273	9	1711	1677		
-10	1163	1126	9	2182	2307	9	2069	2043	-9	864	1014	-4	1648	1567	10	1245	1211		
-9	890	1021	10	608	539	13	2244	2061	-7	865	1036	-3	1312	1200	14	1143	1123		
-8	1408	1345	12	615	553	K=	7	L=	6	-6	1182	1414	-2	2107	2065	15	911	778	
-7	1009	896	13	1492	1375	-12	974	1020	-5	1231	1392	-1	1027	945	K=	5	L=	7	
-6	1024	1003	K=	4	L=	6	-10	1436	1469	-4	834	603	0	1077	1046	-15	1535	1304	
-3	507	462	-16	1413	1271	-9	936	1015	-3	1408	1492	1	1692	1583	-12	1342	1502		
-1	2012	1933	-13	2483	2441	-8	1602	1658	-1	1216	1362	2	2161	2154	-11	1947	1957		
0	1418	1291	-12	2220	2033	-6	990	993	1	1075	922	3	1304	1358	-8	1386	1494		
1	1107	1096	-10	1064	838	-5	1009	1151	3	747	693	4	504	561	-7	1850	1875		
3	2681	2694	-9	1754	1859	-4	1871	1986	4	913	1030	6	1591	1604	-6	919	696		
4	2619	2614	-8	3873	3716	-3	1009	968	5	1512	1511	7	1580	1698	-5	1391	1348		
5	2133	2130	-6	1133	1071	-2	1017	990	6	951	960	8	671	677	-3	1508	1624		
6	481	147	-5	2259	2299	0	1372	1298	8	1076	1024	9	523	397	-2	635	650		
7	2718	2876	-4	4955	4788	1	1661	1663	9	1264	1258	13	769	658	-1	2410	2264		
8	2666	2765	-3	1966	1899	2	2172	2220	11	717	435	K=	2	L=	7	0	556	596	
9	1313	1349	-2	932	873	3	586	326	K=	11	L=	6	-15	736	315	1	1075	930	
11	2176	2216	-1	2861	2760	4	1518	1477	-10	829	795	-9	1496	1427	2	618	664		
14	769	639	0	4279	4207	5	1512	1593	-9	874	864	-8	482	404	3	2114	2194		
15	894	933	1	1371	1517	6	1839	1796	-4	966	1155	-5	2300	2150	4	1306	1275		
K=	2	L=	6	2	1147	1143	8	1065	1061	0	1167	1046	-4	990	1008	6	1229	1253	
-15	2467	2302	3	4052	3897	9	2087	2101	3	858	912	-2	1045	1018	7	1898	1969		
-14	2388	2288	4	3342	3214	10	955	974	4	1244	1284	-1	1382	1379	8	1512	1610		
-11	3712	3688	5	1513	1590	12	738	709	7	711	727	0	602	529	11	1124	1224		
-10	4336	4138	7	4060	4106	13	1187	1239	K=	12	L=	6	1	829	798	12	1143	1114	
-9	1897	1886	8	2167	2213	K=	8	L=	6	-7	1151	1466	2	659	435	13	1140	1075	
-7	3317	3342	11	3664	3533	-12	1263	1265	-5	1117	1375	3	1523	1408	K=	6	L=	7	
-6	4999	4629	12	1077	1158	-11	880	1012	-3	1536	1627	4	695	700	-15	1079	838		
-5	4014	3812	15	2437	2366	-10	1123	950	-1	1441	1401	6	572	489	-13	1435	1462		
-4	1982	1776	K=	5	L=	6	-9	1177	1133	1	1621	1663	7	902	928	-11	897	590	
-3	3045	2858	-16	990	794	-8	1716	1664	3	1019	1193	8	943	915	-9	2946	2994		
-2	6128	5988	-15	933	944	-5	1458	1427	6	959	1003	9	1290	1324	-6	801	847		
-1	2667	2568	-14	1042	1066	-4	2013	2077	10	1249	1273	12	855	825	-5	4063	3886		
0	1259	1158	-10	1972	1905	-1	1484	1520	K=	13	L=	6	13	698	871	-2	1121	1098	

HO(RED4)3 4(S2C402) 3H20   FOBS.>6*SIG(FOBS)   PAGE

COLUMNS GIVE VALUES OF H ,   10*FOBS & 10*FCALC

-1	3346	3268	11	1378	1353	0	993	863	1	622	505	-2	1147	1130	-12	1256	10
1	640	339	12	1277	1527	1	1008	994	2	4467	4233	-1	1656	1713	-8	824	7
3	3326	3291	K= 10	L= 7	2	1442	1312	3	843	774	0	2755	2577	-6	962	11	
4	1143	1167	-12	825	570	K= 0	L= 8	4	582	329	1	1193	1057	-2	1281	12	
7	1309	1343	-9	2120	2549	-15	1372	1150	5	1685	1743	2	2279	2187	0	713	6
8	1532	1543	-7	1409	1304	-14	945	833	6	2289	2381	3	1149	1336	2	1139	12
9	1294	1240	-5	3171	3316	-13	1157	952	7	1262	1379	4	2913	2866	6	1046	10
12	1413	1363	-3	1380	1311	-12	2370	2281	8	806	831	5	646	560	10	865	4
13	1257	1158	-1	2544	2530	-11	1285	1042	9	2508	2535	6	2156	2145	K= 10	L=	
K= 7	L= 7	1	741	518	-10	1291	1170	10	1109	1226	7	1609	1635	-9	2432	25	
-14	1053	814	3	2297	2250	-9	1469	1385	11	666	845	8	1518	1463	-5	2273	23
-13	1662	1555	7	940	1023	-8	4291	3974	12	1273	1251	9	743	716	-3	707	7
-12	1305	1216	8	876	936	-7	709	744	13	1860	1881	10	1112	1168	-2	1165	12
-10	774	761	10	937	848	-6	2246	2168	14	1152	1111	11	1591	1487	-1	2606	27
-9	1687	1707	K= 11	L= 7	-4	5305	5257	K= 3	L= 8	K= 6	L= 8	1	1032	9			
-8	1361	1408	-9	1641	2002	-3	1397	1445	-15	916	915	-13	1645	1502	2	1698	16
-7	1019	1003	-8	1592	1708	-2	1904	1886	-13	978	796	-10	1945	2067	3	2718	28
-5	2133	2219	-7	910	872	-1	1478	1378	-12	1375	1257	-9	1613	1664	5	1255	14
-4	765	879	-5	1204	1386	0	4756	4514	-11	846	801	-8	1050	1075	6	1304	15
-3	1760	1740	-4	1394	1433	1	881	694	-8	1830	1805	-6	3126	2969	7	1809	18
-1	1759	1669	-3	1332	1350	3	2691	2636	-4	1378	1383	-5	1404	1433	9	1054	10
0	1879	1773	-2	1305	1394	4	3224	3324	-2	870	733	-4	716	516	10	1348	13
1	2329	2369	-1	1082	1253	7	2169	2112	-1	623	441	-3	842	800	K= 11	L=	
2	1885	1895	1	1658	1743	8	1964	2005	0	712	532	-2	2928	2849	-6	710	6
4	1993	2089	2	2335	2355	10	894	1097	1	1388	1375	-1	1341	1394	0	949	9
5	2230	2363	3	1329	1203	11	2328	2327	2	913	983	0	740	776	4	868	8
6	1854	1866	5	2302	2361	12	1983	1961	3	1815	1858	2	2193	2250	8	1217	13
8	864	760	6	2514	2569	13	1453	1298	5	2041	1936	3	1606	1513	K= 12	L=	
9	1433	1425	9	1641	1714	14	1267	1269	6	1766	1883	6	1864	1958	-8	862	11
10	1397	1388	10	2150	2137	K= 1	L= 8	7	1641	1704	7	1210	1257	-7	2947	30	
11	772	603	K= 12	L= 7	-15	888	724	9	1522	1484	10	1909	1934	-6	986	6	
13	1065	1021	-9	1404	1415	-14	1004	871	10	1366	1364	11	1123	1035	-5	997	9
K= 8	L= 7	-7	1186	1440	-13	1335	1160	12	1001	939	12	702	310	-4	857	8	
-12	777	854	-5	1276	1304	-12	805	824	13	1202	1104	13	803	621	-3	3391	36
-11	1587	1834	-3	1875	2035	-11	839	686	K= 4	L= 8	K= 7	L= 8	-2	802	8		
-7	2835	2834	-1	1606	1527	-10	1412	1466	-14	1014	818	-12	1150	1132	-1	1194	11
-5	968	1024	0	735	232	-9	1643	1551	-12	1629	1567	-8	1726	1617	1	2629	26
-4	941	1076	1	2217	2161	-6	1440	1303	-11	1261	1247	-6	1281	1336	2	861	6
-3	3914	3992	3	863	952	-4	869	891	-10	1273	1212	-5	726	694	3	1144	11
-1	1668	1320	4	931	1015	-3	848	785	-8	2509	2360	-4	1760	1748	4	1192	10
0	1676	1744	5	1088	1143	-2	507	489	-7	704	661	-2	1666	1674	5	1684	18
1	3464	3477	6	951	1066	-1	2087	2089	-6	1925	1859	0	1723	1678	7	838	8
2	704	515	8	1106	1029	0	1889	1890	-4	3816	3837	2	1342	1265	K= 13	L=	
5	1761	1725	K= 13	L= 7	1	1708	1587	-2	1535	1539	4	1231	1259	0	1038	9	
6	1888	1811	-7	1234	1416	3	2243	2226	-1	1234	1173	5	1565	1581	4	1337	13
8	763	676	-6	895	1015	4	1618	1571	0	3578	3615	6	1367	1400	K= 14	L=	
9	1306	1393	-5	916	1168	5	2061	2045	1	628	623	8	1214	1254	-1	2322	24
10	1612	1771	-4	1067	1100	6	668	750	2	657	308	9	857	997	0	938	8
11	893	1011	-3	1913	2071	7	1741	1753	3	1151	1255	10	986	861	2	896	9
K= 9	L= 7	-1	1890	1829	9	1711	1809	4	3318	3334	12	1210	1086	K= 1	L=		
-11	1987	1911	0	1880	1910	11	1201	1069	5	1241	1304	K= 8	L= 8	-14	1442	13	
-10	1365	1388	1	1459	1387	13	836	882	7	1028	820	-12	1085	1306	-12	2186	20
-7	2062	2056	3	1875	1934	K= 2	L= 8	8	1814	1711	-11	1607	1695	-10	2509	233	
-4	1713	1811	4	2115	2261	-15	1462	1247	9	1595	1524	-8	1678	1851	-8	1877	18
-3	1291	1389	5	1000	1110	-14	1570	1536	10	852	851	-7	2297	2338	-7	652	5
-2	1228	1086	7	1212	1298	-13	950	711	11	1254	1266	-5	861	750	-6	3208	30
-1	1912	2080	8	1910	1874	-12	1132	1020	12	1089	1087	-4	2439	2518	-5	822	6
0	2778	2719	K= 14	L= 7	-10	2301	2153	13	1326	1205	-3	2415	2525	-4	2625	263	
1	603	495	-5	999	1244	-8	2324	2287	K= 5	L= 8	-1	613	408	-2	2718	274	
2	894	1174	-3	1886	2066	-7	554	439	-14	1265	1193	0	1776	1836	0	3135	30
3	2790	2882	-2	845	709	-6	3224	3107	-10	1662	1645	1	2213	2223	1	526	4
4	3237	3304	-1	987	795	-4	2457	2285	-9	743	716	4	2255	2347	2	2700	26
5	1009	1135	1	1926	1979	-3	726	693	-7	843	736	5	2100	2266	3	987	10
7	2075	2159	5	1405	1550	-2	4415	4361	-6	1509	1302	8	1293	1439	4	3150	32
8	2630	2744	6	785	678	-1	653	424	-4	1228	1266	9	1543	1624	6	3078	30
9	824	893	K= 15	L= 7	0	2155	2098	-3	725	659	K= 9	L= 8	8	1987	205		

HO(RE04)3 4(S2C402) 3H20

FOBS.>6*SIG(FOBS)

PAGE 8

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

10	2837	2727	12	1292	1174	4	1275	1220	-8	1135	1048	-7	1644	1604	K=	4	L=	11	
12	1778	1672	K=	6	L=	9	6	1277	1257	-5	1038	1054	-6	1686	1772	-10	786	771	
K=	2	L=	9	-9	2135	2098	K=	12	L=	9	-2	1181	1179	-3	1625	1738	-7	1472	1652
-13	859	672	-8	866	918	-5	1269	1259	-1	1530	1517	-2	1814	1867	-6	960	1000		
-12	602	128	-5	2848	2860	-3	1360	1591	0	726	765	1	2180	2274	-3	2449	2528		
-9	898	910	-3	927	917	-1	1256	1364	1	988	973	2	1686	1818	0	663	645		
-5	1718	1715	-2	510	254	0	653	467	2	2243	2187	3	1112	1059	1	1854	1815		
-2	560	560	-1	3221	3285	1	1329	1305	3	1166	1260	5	1829	1835	2	555	156		
-1	2134	2151	0	592	552	3	1019	989	4	1320	1295	6	956	1057	4	719	646		
1	652	397	2	601	393	5	836	876	6	1760	1694	7	907	845	5	692	810		
3	1370	1403	3	1790	1874	K=	13	L=	9	7	1346	1218	K=	9	L=	10	8	968	870
5	832	776	5	1095	1191	0	1024	841	8	986	1076	-8	657	507	K=	5	L=	11	
7	1078	1036	6	849	893	K=	0	L=	10	9	1049	1230	-7	705	568	-9	1086	1082	
11	701	413	7	1677	1537	-10	3337	3276	11	1093	908	-6	689	774	-3	1072	1018		
13	810	673	8	985	909	-9	1165	1032	K=	4	L=	10	-2	818	1060	-2	1015	962	
K=	3	L=	9	9	1278	1337	-7	1565	1592	-10	2606	2574	0	670	568	1	1360	1428	
-14	1857	1734	10	915	960	-6	4163	4148	-8	708	728	1	842	619	2	1409	1479		
-12	1025	1182	11	935	1085	-5	1329	1269	-6	3180	3160	2	1100	1114	5	1694	1711		
-11	1033	1055	K=	7	L=	9	-4	627	648	-2	3241	3369	6	1303	1360	6	1559	1562	
-10	2732	2594	-11	855	989	-3	866	845	0	902	801	K=	10	L=	10	K=	6	L=	11
-8	1794	1661	-10	1664	1582	-2	4321	4369	1	655	453	-5	2186	2451	-9	1852	1916		
-6	2918	2970	-8	805	983	0	1582	1543	2	2601	2598	-1	2068	2222	-7	864	1101		
-4	3342	3292	-7	1143	854	1	656	579	3	773	638	0	688	695	-6	687	489		
-2	2240	2383	-6	907	1014	2	3337	3350	5	1338	1267	1	922	891	-5	2366	2506		
0	3847	3786	-4	1988	2119	5	1967	2003	6	1147	1110	3	2085	2001	-4	1208	1021		
2	1851	1699	-1	1032	748	6	1524	1687	7	802	986	4	1152	1082	-1	1991	2196		
4	3759	3850	0	1505	1594	7	1980	2028	9	1484	1408	K=	11	L=	10	0	840	791	
5	697	670	1	710	611	8	888	877	K=	5	L=	10	0	844	781	1	999	866	
6	1435	1321	3	753	826	9	1559	1700	-10	1508	1418	K=	1	L=	11	3	2090	2209	
8	2171	2353	4	2158	2131	11	1258	1276	-8	1141	1149	-9	657	574	5	977	1107		
9	567	655	5	844	962	K=	1	L=	10	-7	724	764	-8	796	782	6	885	998	
10	1148	1133	8	1719	1850	-11	867	861	-6	1970	1955	-7	729	647	7	1001	1153		
12	1557	1512	9	888	661	-10	1243	1263	-4	1192	1284	-6	548	556	K=	7	L=	11	
K=	4	L=	9	K=	8	L=	9	-6	999	928	-3	756	831	-4	811	873	-7	1369	1326
-12	768	735	-11	1540	1799	-3	930	976	-2	1346	1398	-3	1339	1351	-5	1381	1426		
-11	1463	1473	-7	3140	3314	-1	1157	1150	0	1111	1118	-2	1087	1175	-3	774	704		
-7	3131	3115	-3	3319	3366	0	711	716	1	1472	1450	0	784	901	-2	1383	1409		
-4	732	793	-1	965	706	1	1850	1841	2	819	669	1	770	685	-1	2057	2063		
-3	2662	2712	1	3180	3266	2	608	475	3	1256	1167	2	1735	1800	0	888	842		
-2	1072	1146	5	2134	2173	3	1866	1860	4	934	987	3	882	847	2	1925	2071		
-1	581	433	6	1054	851	4	938	972	5	1874	2002	4	602	543	3	1864	1967		
0	832	703	8	907	920	5	1920	1959	7	636	531	5	640	899	6	1249	1676		
1	1877	1986	K=	9	L=	9	6	687	529	8	805	823	6	1432	1485	K=	8	L=	11
5	1582	1724	-10	733	471	7	1363	1463	K=	6	L=	10	7	666	651	-7	1990	2033	
6	829	1067	-2	1111	1100	8	692	682	-9	894	826	8	1015	1017	-6	1030	893		
7	1098	1088	0	777	811	9	761	918	-8	2275	2303	K=	2	L=	11	-5	954	1051	
8	793	854	2	2361	2411	11	858	838	-5	938	891	-9	1152	1093	-3	2341	2415		
10	997	977	3	979	885	K=	2	L=	10	-4	2527	2799	-5	1291	1374	-2	866	807	
11	1354	1214	6	1733	1797	-12	2788	2606	-1	822	1062	-4	598	624	-1	816	801		
K=	5	L=	9	7	962	777	-11	694	739	0	2058	2129	0	756	854	1	1268	1440	
-13	1047	1000	K=	10	L=	9	-8	3774	3714	3	1564	1680	3	610	600	K=	9	L=	11
-12	2016	1879	-9	1542	1619	-6	1069	1216	4	1991	2137	5	797	617	-5	1490	1586		
-9	918	779	-7	1111	1213	-4	4559	4482	7	2021	2121	6	592	522	-4	1470	1657		
-8	1640	1506	-5	2013	2248	-2	790	927	8	957	1229	7	621	554	-3	1308	1542		
-6	744	904	-4	644	742	0	3084	3137	K=	7	L=	10	9	776	840	-1	831	981	
-5	750	447	-3	1218	1474	1	1673	1743	-8	1006	946	K=	3	L=	11	0	1672	1719	
-4	1130	1251	-2	823	670	4	2567	2513	-4	888	829	-7	948	1065	1	2151	2105		
-2	1705	1898	-1	2422	2419	5	1159	1243	-2	999	959	-4	649	258	3	684	452		
-1	1033	935	1	769	743	7	524	543	-1	862	985	-3	1004	900	K=	10	L=	11	
1	939	794	3	1201	1217	8	1043	1085	0	1381	1364	-2	719	643	-1	1759	1876		
2	3032	3141	7	939	938	9	1362	1462	2	1254	1307	-1	1029	1189	K=	0	L=	12	
3	1221	1164	8	1074	1067	10	666	616	4	1487	1566	0	870	932	-8	985	1008		
5	605	425	K=	11	L=	9	11	1364	1400	6	1221	1196	3	1369	1491	-7	1779	1904	
6	3007	3068	-4	728	843	K=	3	L=	10	8	1220	1010	4	1243	1081	-6	3181	3311	
8	850	828	0	1057	971	-12	1153	1294	9	947	753	7	988	1107	-5	1555	1396		
10	2436	2284	2	963	1069	-11	952	787	K=	8	L=	10	8	1600	1466	-4	772	800	

H0(RE04)3 4(S2C402) 3H20 FOBS.>6*SIG(FOBS)

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FOBS & 10*FCALC

```

-3 1757 1744 K= 6 L= 12
-2 2611 2923 -4 1324 1491
-1 2690 2767 -3 1749 1802
 1 1207 1187 0 1609 1779
 2 2403 2384 1 1911 1885
 3 3062 3206 4 1014 1067
 5 1224 1249 K= 7 L= 12
 6 1498 1339 -2 948 1052
 7 2545 2541 -1 951 1041
K= 1 L= 12 0 1010 918
-3 1091 1125 2 894 993
-2 782 687 K= 1 L= 13
-1 1101 1302 -4 656 513
 1 1426 1515 -3 1469 1493
 2 798 783 -1 1386 1457
 3 1097 1086 0 767 633
 4 709 616 1 1046 1022
 5 1367 1425 K= 2 L= 13
 7 778 821 -1 1035 1066
K= 2 L= 12
-8 2433 2598
-7 1969 1932
-6 843 623
-5 1789 2026
-4 2841 3019
-3 2357 2391
-2 811 699
-1 1896 2000
 0 2651 2842
 1 2011 2244
 3 1199 1310
 4 1394 1585
 5 3116 3173
 6 1038 1039
K= 3 L= 12
-8 814 886
-6 954 709
-5 936 920
-4 952 682
-2 1206 1313
-1 1453 1448
 0 595 568
 1 1170 1075
 2 1301 1466
 3 2047 2215
 5 912 936
K= 4 L= 12
-7 1258 1384
-6 2237 2368
-5 949 1179
-3 862 1094
-2 1827 2095
-1 1654 1659
 1 784 450
 2 1775 1923
 3 1787 1914
 6 1126 1388
K= 5 L= 12
-4 805 682
-3 1615 1664
-2 920 786
 0 928 960
 1 1123 1259
 2 1082 990
 4 1536 1469
 5 846 781

```

HO(RE04)3 4(S2C402) 3H20

FOBS<6*SIG(FOBS)

PAGE 1

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FOBS & 10*FCALC

K=	0	L=	0	9	371	102	13	328	206	11	335	66	-3	466	783	-14	478	192				
1	168	203	10	372	408	15	342	501	12	119	436	1	754	966	-11	313	302					
3	292	174	12	619	598	17	389	15	13	396	70	2	552	527	-7	479	506					
7	380	518	13	671	382	18	384	49	15	324	103	4	330	439	-3	422	261					
K=	1	L=	0	K=	12	L=	0	K=	3	L=	1	K=	9	L=	1	K=	0	L=	2	13	200	100
12	320	509	0	295	124	-17	434	146	-14	395	179	-18	360	537	14	596	637					
16	240	414	4	432	42	-15	202	279	-13	384	217	-16	384	394	16	369	95					
18	637	210	8	206	291	-13	361	199	-10	287	142	-14	443	187	17	229	105					
K=	2	L=	0	9	530	220	-9	352	372	-9	294	141	10	328	106	K=	7	L=	2	7	679	592
3	255	148	10	579	508	1	238	141	-6	193	377	11	349	304	-17	255	568					
5	381	410	12	258	485	7	403	425	8	315	144	K=	1	L=	2	232	79	-15	328	47		
K=	3	L=	0	14	395	383	11	151	151	12	626	433	-18	232	79	-15	328	47				
3	164	351	K=	13	L=	0	14	358	300	16	364	122	-16	502	437	-14	298	87				
4	464	631	2	485	290	15	304	447	K=	10	L=	1	-5	454	105	-11	379	106				
7	385	183	3	484	555	16	169	212	-15	421	339	0	392	81	-8	357	568					
14	394	59	4	602	654	17	373	386	-14	445	389	1	132	159	-7	369	375					
15	381	237	5	373	474	18	104	137	-13	297	283	14	476	233	-6	341	221					
16	412	56	8	306	688	K=	4	L=	1	-10	618	492	16	389	141	-2	336	163				
18	407	276	11	461	514	-17	680	736	-8	536	468	17	330	125	6	266	227					
K=	4	L=	0	12	296	305	-16	391	106	-4	485	427	K=	2	L=	2	10	142	99			
10	513	644	13	396	215	-15	577	335	0	323	87	-18	233	157	11	426	527					
K=	5	L=	0	K=	14	L=	0	-9	485	416	10	248	69	-16	373	359	12	294	77			
8	246	287	2	525	388	-8	299	187	11	116	106	5	179	218	15	446	466					
9	280	519	6	378	161	9	321	125	13	397	59	17	280	285	16	451	219					
10	424	117	7	404	521	11	334	244	14	490	492	18	568	429	K=	8	L=	2	324	437		
12	407	350	8	390	285	12	116	220	15	406	28	K=	3	L=	2	-13	349	200				
13	356	343	9	592	600	13	610	567	K=	11	L=	1	-16	652	643	-12	361	138				
14	364	196	11	617	200	15	240	205	-8	319	586	-15	553	466	-8	327	331					
16	327	59	K=	15	L=	0	16	395	291	-4	304	168	-14	383	72	0	496	355				
17	308	199	2	252	193	17	423	61	14	444	459	-10	317	60	8	105	224					
18	413	36	3	93	75	K=	5	L=	1	K=	12	L=	1	3	57	152	11	622	539			
K=	6	L=	0	7	420	360	-18	481	431	-9	687	704	7	266	142	15	383	468				
1	268	124	K=	16	L=	0	-17	396	134	-8	554	565	8	263	186	16	9	L=	2	480	446	
7	549	564	0	614	743	-15	268	353	-6	358	173	11	513	452	K=	9	L=	2	440	553		
11	566	607	2	575	574	-14	403	580	-4	333	26	12	361	288	-16	408	301					
12	366	374	4	292	293	-9	494	605	4	101	79	15	365	314	-15	402	239					
15	245	355	5	420	428	-5	159	128	10	675	626	16	387	239	-14	591	670					
16	428	453	6	552	461	12	647	756	13	421	221	18	407	361	-13	588	726					
K=	7	L=	0	7	690	833	13	371	66	K=	13	L=	1	K=	4	L=	2	-10	514	459		
2	147	59	8	340	414	16	387	56	-13	724	729	-18	444	733	-9	611	586					
6	281	63	K=	17	L=	0	18	650	544	0	352	121	-17	626	612	-8	550	435				
10	358	47	1	434	420	K=	6	L=	1	8	111	192	-16	380	246	-6	185	446				
15	281	406	2	337	285	-17	314	403	12	409	173	-14	463	711	8	284	528					
16	370	26	4	411	151	-14	492	306	K=	14	L=	1	-9	540	377	10	455	449				
K=	8	L=	0	5	399	94	-13	504	585	-11	448	601	-5	382	497	12	10	L=	2	361	383	
2	511	448	6	667	529	-11	342	65	-8	389	432	10	335	255	14	459	381					
9	149	158	K=	1	L=	1	9	586	910	-4	333	293	14	122	144	K=	10	L=	2	322	505	
13	284	101	-17	322	493	10	549	327	0	299	48	15	408	501	-14	326	101					
14	131	190	-11	229	201	11	374	532	4	394	200	K=	5	L=	2	-7	299	213				
K=	9	L=	0	4	374	336	13	389	109	8	312	152	-18	671	465	2	364	188				
2	299	190	10	339	632	14	174	382	9	583	625	-17	378	263	6	629	471					
4	293	149	11	298	78	15	451	330	11	784	777	-16	628	533	9	419	304					
12	211	402	14	437	627	17	368	394	K=	15	L=	1	-13	197	103	10	653	575				
13	256	320	16	491	20	K=	7	L=	1	-8	254	335	-12	331	233	13	333	20				
15	499	964	17	121	26	-16	425	359	0	355	701	-9	543	571	14	450	183					
16	467	347	K=	2	L=	1	-15	305	279	6	289	371	-8	98	180	K=	11	L=	2	306	271	
K=	10	L=	0	-18	353	15	-11	336	75	10	238	27	-5	89	228	-14	330	182				
2	466	573	-17	246	129	-7	314	51	K=	16	L=	1	-2	208	241	-13	341	225				
8	208	395	-15	367	196	-4	146	230	-7	489	666	5	220	369	-12	450	507					
11	207	401	-14	375	161	11	353	413	-6	403	47	9	318	117	-9	641	331					
13	647	825	-13	278	93	14	618	159	-2	83	254	13	355	137	-8	732	857					
15	364	150	-11	177	246	K=	8	L=	1	2	578	140	14	556	91	-6	572	660				
K=	11	L=	0	-10	453	269	-15	361	448	6	388	175	14	639	658	-5	496	507				
4	252	82	-8	375	274	-12	333	27	K=	17	L=	1	17	342	103	-4	306	271				
5	479	418	6	220	402	-9	189	438	-6	779	774	K=	6	L=	2	-3	330	182				
8	391	358	11	586	626	8	334	323	-4	700	753	-15	586	592	-1	341	225					

HO(REQ4)3 4(S2C402) 3H20

FOBS<6*SIG(FOBS)

PAGE 2

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FOBS & 10*FCALC

0	305	175-17	231	252-10	684	898	0	320	167-14	327	208-10	214	511
1	366	125-15	416	271-8	395	565	1	397	41-13	406	141-9	732	986
4	622	630-14	272	70-8	451	228	2	664	939-7	200	415-7	376	75
5	169	231-13	94	70-11	391	341	4	354	141-14	556	456-5	338	289
9	501	119-12	359	135-12	185	417	5	525	486-16	634	370-3	294	428
11	233	220-11	276	158-16	557	328	8	391	362-K=	3-L=	4-1	573	138
12	403	211-8	310	147-K=	9-L=	3-9	311	236-16	649	588-4	305	86	
13	617	324-7	269	340-15	395	220	11	418	426-14	389	108-8	142	189
14	186	343-6	368	123-13	672	857	12	358	209-5	390	643-9	348	178
K=	12	L=	2	10	299	78-3	493	502	K=	14	L=	3-3	328
12	452	87-14	338	74-2	334	276-9	198	388	12	339	45-12	267	30
-5	394	442-15	509	138-1	606	804-8	331	238	14	609	753-13	168	55
3	507	212-17	177	224-0	297	230-4	294	248	16	617	560-14	500	192
8	348	73-18	390	53-3	285	236-2	385	322	K=	4	L=	4-15	674
12	374	381-K=	3-L=	3-7	491	215-K=	15-L=	3-16	395	40-K=	10-L=	4	
K=	13	L=	2-16	380	34-12	164	393-9	348	209-15	392	121-14	536	66
12	385	428-12	357	139-13	502	504-7	329	425-11	527	393-13	417	478	
11	806	845-2	388	330-15	406	32-6	227	430-7	361	317-10	179	517	
-9	381	79-K=	4-L=	3-K=	10-L=	3-5	594	153-4	409	528-9	368	119	
-8	609	570-16	403	228-15	134	48-4	426	156-12	355	93-13	390	62	
-5	205	382-15	664	667-13	453	750-3	369	94-14	724	950-K=	11-L=	4	
-4	155	434-12	630	665-11	542	452-2	565	67-16	728	606-14	614	616	
-2	355	188-9	211	220-10	658	730-1	625	538-K=	5-L=	4-13	411	199	
-1	361	330-1	275	157-4	354	96-1	203	422-17	370	302-12	466	462	
0	452	363-8	294	99-6	308	223-2	458	437-16	221	180-11	419	137	
1	359	234-11	322	52-10	292	506-3	286	257-13	402	460-10	591	632	
2	523	581-12	513	370-13	346	137-4	186	497-12	444	539-9	225	450	
8	674	734-13	422	366-K=	11-L=	3-5	203	600-9	374	199-8	434	649	
11	570	467-15	584	469-14	236	256-6	387	296-5	239	192-7	671	387	
K=	14	L=	2-16	128	174-13	307	59-7	394	155-9	332	186-5	402	285
11	468	845-17	680	348-10	531	588-8	606	702-14	591	602-4	409	140	
10	430	764-K=	5-L=	3-9	268	301-9	387	171-16	432	362-2	382	180	
-8	637	723-15	361	460-5	393	124-K=	16-L=	3-K=	6-L=	4-1	256	99	
-7	606	647-14	343	350-3	329	134-6	429	159-17	264	246-1	345	120	
-3	418	491-11	316	629-2	274	247-3	636	702-14	330	299-3	300	132	
K=	15	L=	2-8	241	154-1	296	35-2	419	159-13	681	913-5	340	173
10	458	370-11	392	553-3	310	82-2	571	319-10	507	100-6	498	119	
-7	612	428-12	356	104-7	588	535-5	349	544-9	269	555-9	316	426	
-6	363	52-16	413	420-9	539	450-6	419	175-5	456	89-10	255	117	
-5	400	525-17	442	407-10	621	548-K=	17-L=	3-1	190	54-13	333	105	
-3	231	278-K=	6-L=	3-11	382	163-4	372	30-10	594	615-K=	12-L=	4	
-2	111	205-17	343	273-13	399	244-2	378	55-14	608	527-13	464	243	
-1	332	465-15	689	540-14	398	133-0	365	32-K=	7-L=	4-12	786	1158	
0	525	564-14	404	173-K=	12-L=	3-1	450	581-15	588	74-11	563	597	
1	282	619-13	556	622-13	560	262-2	424	305-11	388	223-3	610	461	
4	347	79-11	357	381-12	312	124-3	706	739-10	613	576-11	365	331	
7	397	183-10	457	86-10	765	973-4	420	73-7	383	390-12	730	846	
8	529	474-4	320	299-8	317	266-K=	0-L=	4-3	424	394-K=	13-L=	4	
K=	16	L=	2-9	328	376-4	508	449-18	415	81-10	180	204-12	382	662
-5	397	264-11	329	70-2	594	361-15	290	440-11	320	398-8	252	485	
-2	384	54-14	397	177-0	303	272-11	684	800-12	610	481-6	409	93	
2	404	319-15	396	323-2	332	64-8	243	609-14	409	353-5	386	266	
3	586	295-17	237	128-6	381	450-9	373	252-15	394	45-4	525	495	
6	400	290-K=	7-L=	3-11	368	176-14	395	251-K=	8-L=	4-3	340	134	
8	394	75-13	402	405-12	635	629-16	401	111-16	351	35-2	382	8	
K=	17	L=	2-9	622	705-13	363	353-K=	1-L=	4-15	413	211-1	422	511
-4	181	186-5	446	516-K=	13-L=	3-18	631	407-12	123	176-0	369	241	
-2	590	707-4	347	378-12	480	518-17	457	414-11	365	242-1	374	33	
1	306	371-2	462	485-11	472	164-16	265	36-8	354	32-2	188	272	
2	432	316-9	477	259-9	737	988-2	258	103-4	468	519-6	646	852	
5	404	84-13	371	132-8	186	164-13	382	415-8	258	174-7	646	716	
K=	1	L=	3-14	401	92-7	363	125-16	290	46-K=	9-L=	4-9	358	432
18	505	72-K=	8-L=	3-6	666	779-17	381	164-15	353	327-10	598	371	
18	276	575-16	131	369-4	428	308-K=	2-L=	4-14	774	787-11	651	612	
K=	2	L=	3-13	176	251-3	341	246-18	448	184-13	224	285-K=	14-L=	4
18	423	209-12	355	118-1	239	260-17	133	82-11	329	87-10	868	826	

HO(RED4)3 4(S2C402) 3H20

FOBS<6*SIG(FOBS)

PAGE 3

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FOBS & 10*FCALC

-9	722	745	-9	336	144	11	399	376	K=	0	L=	6	-5	490	528	9	164	481		
-7	488	947	-8	201	214	13	322	161	-15	426	4	3	242	158	10	398	195			
7	428	250	-6	386	546	14	472	564	-14	395	249	7	319	118	11	405	141			
9	176	309	7	472	467	K=	10	L=	5	6	90	116	8	99	384	K=	12	L=	6	
K=	15	L=	4	8	278	232	-13	715	952	9	378	253	10	351	617	-11	203	545		
-7	248	34	9	286	447	-11	419	603	10	658	1026	11	352	63	-10	573	318			
-6	430	139	12	507	82	-10	398	78	12	391	502	12	365	40	-9	729	862			
-3	150	472	13	373	39	-8	662	557	13	415	123	14	403	85	-8	419	318			
-2	758	910	15	675	804	9	192	104	K=	1	L=	6	15	251	105	-6	455	479		
0	388	242	16	340	257	10	601	637	-16	401	250	K=	7	L=	6	-4	432	125		
3	237	176	K=	5	L=	5	11	387	135	-5	119	117	-15	137	273	-2	429	348		
4	339	329	-16	418	141	13	430	363	-4	362	236	-14	474	525	0	651	151			
7	362	37	-15	713	729	K=	11	L=	5	-2	146	224	-13	302	514	2	381	323		
8	405	241	-13	558	633	-11	357	237	2	208	93	-11	431	349	4	402	110			
K=	16	L=	4	-12	428	214	-7	383	161	10	360	363	-7	486	453	5	556	682		
-6	388	577	-11	212	301	-3	429	264	12	592	673	-1	225	281	7	329	138			
-3	798	824	-8	364	74	-1	413	419	13	517	553	7	99	68	8	170	193			
-2	313	504	-7	147	134	4	522	335	16	296	433	11	295	80	9	210	138			
K=	17	L=	4	-3	441	361	8	384	26	K=	2	L=	6	14	327	274	K=	13	L=	6
-2	760	708	2	477	421	9	546	426	-17	298	348	K=	8	L=	6	-9	733	461		
1	474	498	3	142	85	11	612	474	-16	604	198	-14	419	174	-8	748	713			
2	328	15	6	305	116	12	553	367	-13	472	634	-13	839	1041	-7	607	82			
K=	1	L=	5	7	181	178	K=	12	L=	5	-12	296	83	-7	740	777	-6	476	694	
-17	232	277	11	298	540	-10	439	366	-8	319	294	-6	382	614	-4	212	66			
-16	271	36	K=	6	L=	5	-8	647	709	4	342	269	-3	208	290	-3	597	270		
-11	393	283	-15	393	620	-6	395	44	8	208	368	-2	349	323	-2	435	204			
-9	481	384	-11	535	153	-4	424	335	11	477	218	9	599	299	-1	456	65			
-8	186	83	-10	542	302	-2	387	391	15	347	31	13	149	35	2	341	382			
-6	239	47	-8	108	394	0	632	104	K=	3	L=	6	K=	9	L=	6	5	401	224	
2	277	156	-7	238	330	4	190	329	-15	188	668	-14	460	578	6	368	243			
6	277	151	-3	533	477	6	711	788	-14	407	89	-13	414	106	7	539	578			
10	319	154	5	419	457	9	675	735	-10	607	800	-12	710	786	9	394	192			
12	327	475	6	509	588	11	405	353	4	440	420	-11	624	404	K=	14	L=	6		
14	241	61	9	329	251	K=	13	L=	5	8	326	117	-9	612	216	-8	337	151		
K=	2	L=	5	10	340	19	-9	431	19	11	371	512	4	563	534	-7	584	636		
-17	273	54	14	416	165	-7	614	750	14	308	409	5	299	307	-6	462	127			
-14	284	58	15	600	147	-5	256	280	15	348	96	8	341	479	-4	470	420			
-11	279	264	K=	7	L=	5	-3	140	90	16	454	542	11	528	507	-2	657	792		
-7	460	167	-14	392	368	-1	448	339	K=	4	L=	6	12	536	244	-1	897	872		
-3	335	366	-10	577	244	1	271	237	-15	236	122	13	419	209	2	577	501			
0	147	37	-3	545	599	3	370	155	-14	190	197	K=	10	L=	6	3	361	188		
4	290	166	4	200	143	5	377	187	-11	513	380	-13	470	721	4	323	55			
9	361	158	5	304	112	7	117	412	-7	688	1009	-12	311	127	6	390	206			
10	299	152	9	353	82	9	271	251	6	202	286	-11	413	295	7	398	34			
13	355	73	12	252	281	10	367	277	9	370	495	-8	432	77	K=	15	L=	6		
14	477	11	13	550	677	K=	14	L=	5	10	397	420	-2	452	495	-5	712	171		
15	423	290	15	692	559	-8	400	430	13	640	666	0	358	318	-3	467	264			
17	376	362	K=	8	L=	5	-6	777	775	14	315	341	2	307	218	-2	450	598		
K=	3	L=	5	-15	502	737	-4	146	182	K=	5	L=	6	7	359	96	-1	493	203	
-17	429	34	-13	432	377	0	420	224	-13	717	427	10	201	500	0	297	360			
-16	698	624	-12	258	84	4	564	417	-12	354	449	12	300	589	1	616	757			
-15	352	437	-8	416	506	8	176	184	-11	452	648	K=	11	L=	6	3	125	262		
-14	387	204	-6	288	355	9	743	736	-9	373	86	-12	200	425	K=	16	L=	6		
-13	387	154	-2	479	537	K=	15	L=	5	-8	424	460	-11	730	779	0	351	103		
-10	517	376	3	468	252	-7	424	43	-7	400	251	-8	409	158	K=	1	L=	7		
-9	250	295	7	354	276	-5	332	401	-5	279	118	-7	698	702	-9	337	323			
-6	254	162	8	350	354	-3	419	129	-3	296	68	-6	440	385	5	285	295			
12	281	76	12	326	295	-1	480	584	9	349	80	-5	331	308	10	431	703			
16	383	414	13	572	228	1	339	215	10	348	431	-3	387	231	11	394	508			
K=	4	L=	5	K=	9	L=	5	3	373	155	12	585	596	-2	658	695	12	272	345	
-17	682	403	-12	321	442	5	172	232	13	358	91	-1	415	129	14	380	90			
-16	323	120	-8	637	711	7	399	146	K=	6	L=	6	1	109	476	15	368	177		
-15	320	432	-3	498	479	K=	16	L=	5	-13	448	343	2	541	253	K=	2	L=	7	
-14	340	417	-1	377	176	-3	635	609	-12	412	282	5	328	114	-16	442	202			
-12	300	11	1	384	289	-2	587	355	-9	392	32	6	109	218	-14	175	277			
-10	459	197	6	294	348	2	125	238	-8	601	495	8	657	785	-13	471	469			

HO(RED4)3 4(S2C402) 3H20

FOBS<6*SIG(FOBS)

PAGE 4

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

-12	384	125	14	583	398	K=	14	L=	7	K=	7	L=	8	7	470	586	2	406	61
-11	455	409	K=	7	L=	7	-6	486	418	-13	449	233	9	428	386	3	374	336	
-10	270	270	-11	368	372	-4	480	217	-11	225	584	K=	12	L=	8	4	554	517	
-7	314	202	-6	397	424	0	215	387	-10	758	836	0	553	287	9	641	633		
-6	296	245	-2	605	523	2	669	594	-9	405	224	6	430	73	12	244	318		
-3	295	233	3	523	466	3	562	359	-7	379	124	K=	13	L=	8	K=	5	L=	9
5	182	61	7	328	214	4	445	303	-3	349	297	-6	489	522	-11	306	121		
10	468	401	12	289	306	K=	15	L=	7	-1	379	220	-5	202	188	-10	588	555	
11	241	350	K=	8	L=	7	-3	908	1033	1	410	407	-4	664	589	-7	246	50	
14	292	119	-14	447	357	-2	946	1139	3	372	538	-3	381	226	-3	300	219		
15	517	381	-13	405	23	-1	875	1065	7	373	302	-2	373	313	0	508	282		
K=	3	L=	7	-10	439	358	K=	0	L=	8	11	267	90	-1	312	388	4	571	556
-16	344	257	-9	381	624	-5	214	408	K=	8	L=	8	1	427	336	7	338	373	
-15	676	506	-8	408	233	2	187	284	-10	393	130	2	338	509	9	393	66		
-12	370	159	-6	421	513	5	504	601	-9	808	999	3	363	673	11	415	299		
2	252	31	-2	290	127	6	311	377	-6	495	141	5	420	456	K=	6	L=	9	
3	268	83	3	344	129	9	596	496	-2	549	393	K=	14	L=	8	-12	384	438	
6	162	373	4	144	39	K=	1	L=	8	2	360	360	-3	588	664	-11	421	101	
9	612	597	7	575	675	-8	234	207	3	577	616	-2	702	532	-10	416	208		
10	349	187	12	393	494	-7	310	226	6	366	393	1	600	418	-7	512	543		
11	219	261	13	419	329	-5	346	276	7	348	67	K=	1	L=	9	-6	368	161	
12	368	571	K=	9	L=	7	2	228	181	10	617	367	-13	297	50	-4	657	822	
13	691	714	-13	462	128	8	324	237	11	405	142	-11	406	320	1	178	43		
14	241	269	-12	466	610	10	376	483	12	466	689	-9	270	299	4	363	202		
15	404	208	-9	398	65	12	433	388	K=	9	L=	8	-3	299	278	K=	7	L=	9
K=	4	L=	7	-8	257	50	14	571	346	-11	444	366	-1	340	372	-12	406	74	
-15	497	648	-6	687	810	K=	2	L=	8	-10	449	424	5	340	202	-9	573	541	
-14	445	391	-5	683	833	-11	113	238	-9	431	203	7	273	70	-5	348	41		
-13	286	299	6	376	65	-9	589	482	-7	389	78	9	396	191	-3	508	273		
-12	385	88	10	392	119	-5	214	280	-5	504	117	11	260	273	-2	258	253		
-10	357	140	K=	10	L=	7	K=	3	L=	8	-4	574	652	13	123	150	2	211	116
-9	389	266	-11	206	357	-14	423	286	-3	331	201	K=	2	L=	9	6	644	501	
-8	338	211	-10	401	39	-10	360	352	-1	464	329	-14	349	49	7	430	436		
-6	320	248	-8	426	55	-9	353	136	1	336	216	-11	408	244	10	417	432		
-5	315	31	-6	429	48	-7	322	158	3	373	112	-10	198	203	11	337	82		
-4	294	136	-4	668	199	-6	573	377	4	369	447	-8	423	463	K=	8	L=	9	
-2	271	67	-2	406	458	-5	550	384	5	161	119	-7	301	169	-10	358	230		
2	351	287	0	485	59	-3	264	513	7	397	468	-6	232	223	-9	734	545		
8	334	113	2	335	333	4	326	365	8	709	755	-4	517	217	-8	399	67		
11	459	580	4	301	203	8	358	184	9	545	417	-3	219	34	-6	419	506		
12	612	396	5	412	525	11	392	291	11	413	327	0	334	102	-5	588	418		
13	388	103	6	92	269	14	431	423	K=	10	L=	8	2	251	55	-4	361	44	
K=	5	L=	7	9	391	259	K=	4	L=	8	-11	693	782	4	268	285	-2	626	469
-14	397	75	11	360	285	-13	436	253	-10	785	809	6	352	40	0	374	33		
-13	415	145	K=	11	L=	7	-9	345	289	-8	435	303	8	267	354	2	152	407	
-10	400	136	-11	434	422	-5	351	393	-7	464	395	9	579	650	3	270	546		
-9	359	463	-10	482	301	-3	302	150	-6	660	801	10	323	491	4	507	411		
-4	214	178	-6	766	852	6	142	164	-4	407	293	12	603	350	7	407	511		
5	614	611	0	355	104	K=	5	L=	8	0	481	330	K=	3	L=	9	272	201	
9	378	457	4	423	24	-13	427	461	4	117	500	-13	374	158	10	809	929		
10	340	676	7	700	956	-12	463	389	8	397	63	-9	157	355	K=	9	L=	9	
14	427	46	8	169	19	-11	471	522	K=	11	L=	8	-7	390	336	-9	688	988	
K=	6	L=	7	K=	12	L=	7	-8	683	827	-10	447	547	-5	311	222	-8	399	526
-14	389	194	-10	303	396	-5	348	57	-9	453	278	-3	385	570	-7	409	108		
-12	486	450	-8	155	491	12	195	411	-8	437	124	-1	298	57	-6	295	326		
-10	411	288	-6	287	24	13	440	167	-7	448	447	1	464	369	-5	371	153		
-8	416	401	-4	364	58	K=	6	L=	8	-5	623	61	3	305	238	-4	605	233	
-7	423	447	-2	389	72	-14	856	1082	-4	404	407	7	582	604	-3	542	459		
-4	169	296	2	585	557	-12	436	611	-3	242	296	11	418	360	-1	327	535		
-3	325	112	7	399	352	-11	417	136	-2	364	240	K=	4	L=	9	1	575	624	
0	182	47	9	214	518	-7	509	593	-1	162	448	-13	152	431	4	674	960		
2	395	361	K=	13	L=	7	1	483	467	1	195	340	-10	375	230	5	506	601	
5	269	93	-3	467	276	4	231	432	2	373	233	-9	362	26	8	667	656		
6	445	283	-2	644	617	5	180	79	3	527	457	-8	334	220	9	415	35		
10	639	630	2	201	237	8	576	739	5	266	118	-6	549	535	K=	10	L=	9	
11	395	249	6	418	323	9	590	640	6	358	194	-5	349	26	-8	433	351		

HO(REQ4)3 4(S2C402) 3H20

FOBS<6*SIG(FOBS)

PAGE 5

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

-6	404	17	-11	447	176	-2	551	143	-2	253	148	K=	3	L=	13	
0	321	350	-9	313	513	2	313	26	2	529	423	-2	494	554		
2	405	51	-7	337	53	5	443	976	4	99	198	-1	449	588		
4	660	696	-5	551	602	K=	11	L=	10	K=	7	L=	11	0	213	187
5	375	374	-4	283	528	-5	337	80	-8	123	527					
6	697	1030	-3	376	71	-4	215	633	-6	563	378					
K=	11	L=	9	-1	540	500	-3	372	113	-4	395	194				
-8	433	149	4	410	145	-2	121	61	1	672	483					
-7	477	771	8	263	198	-1	359	156	4	572	537					
-6	417	348	10	676	758	1	354	410	5	651	823					
-5	416	91	11	329	369	2	642	723	K=	8	L=	11				
-3	360	396	K=	5	L=	10	3	398	104	-4	393	257				
-2	555	454	-11	409	111	K=	1	L=	11	0	379	185				
-1	594	595	-9	736	916	-11	397	184	2	388	43					
1	592	538	-5	346	499	-10	400	114	3	561	334					
3	441	472	-1	512	247	-5	116	94	4	695	877					
5	643	537	6	348	362	-1	354	410	5	325	637					
7	389	129	9	591	741	9	609	579	K=	9	L=	11				
K=	12	L=	9	10	662	669	K=	2	L=	11	-2	422	102			
-6	466	195	K=	6	L=	10	-10	525	393	2	363	471				
-4	412	41	-11	437	170	-8	288	340	K=	0	L=	12				
-2	274	385	-10	249	406	-7	600	526	0	540	357					
2	432	402	-7	233	451	-6	229	14	4	397	69					
4	566	546	-6	300	384	-3	352	137	K=	1	L=	12				
K=	13	L=	9	-3	106	212	-2	271	238	-8	403	214				
-2	425	74	-2	188	504	-1	566	686	-7	533	459					
-1	309	266	1	341	20	1	352	211	-6	240	202					
1	443	279	2	538	389	2	249	218	-5	357	473					
K=	0	L=	10	5	365	173	4	323	154	-4	233	71				
-12	622	302	6	262	40	8	244	331	0	355	204					
-11	441	587	9	398	332	K=	3	L=	11	6	322	334				
-8	419	285	10	352	571	-10	651	560	K=	2	L=	12				
-1	183	213	K=	7	L=	10	-9	400	293	2	341	296				
3	339	513	-10	443	397	-8	392	204	K=	3	L=	12				
4	378	164	-9	418	211	-6	280	87	-7	436	563					
10	704	727	-7	415	438	-5	436	491	-3	478	55					
K=	1	L=	10	-6	492	681	1	375	83	4	637	722				
-12	290	255	-5	643	567	2	406	319	6	701	935					
-9	346	435	-3	329	209	5	601	569	K=	4	L=	12				
-8	369	47	1	91	157	6	360	140	-4	726	847					
-7	254	243	3	406	421	9	703	689	0	176	267					
-5	263	242	5	348	472	K=	4	L=	11	4	401	110				
-4	592	479	7	618	578	-9	242	141	5	346	190					
-2	276	130	K=	8	L=	10	-8	291	87	K=	5	L=	12			
10	355	80	-9	372	52	-5	339	195	-6	663	746					
K=	2	L=	10	-8	428	422	-4	404	325	-5	377	219				
-10	334	406	-5	262	360	-2	414	471	-1	382	217					
-9	437	340	-4	397	62	-1	318	17	3	400	129					
-7	538	321	-1	600	754	3	634	373	K=	6	L=	12				
-5	370	239	0	368	70	6	430	429	-5	421	405					
-3	319	155	4	569	291	7	663	716	-2	456	787					
-1	243	184	8	432	51	K=	5	L=	11	-1	317	527				
2	334	410	K=	9	L=	10	-8	371	137	2	243	351				
3	539	96	-5	383	225	-7	688	526	3	386	496					
6	319	390	-4	599	537	-6	398	234	K=	7	L=	12				
K=	3	L=	10	-3	259	659	-5	584	612	-3	440	462				
-10	655	507	-1	623	724	-4	227	465	1	406	82					
-9	398	102	3	202	179	-1	406	378	K=	1	L=	13				
-7	647	778	4	335	614	0	410	262	-2	355	47					
-6	586	269	5	398	333	3	479	382	2	231	62					
-4	333	197	7	215	189	4	581	518	K=	2	L=	13				
-3	575	731	K=	10	L=	10	7	412	473	-3	532	377				
5	703	780	-7	405	504	8	431	264	-2	403	381					
10	521	444	-6	355	228	K=	6	L=	11	0	385	266				
K=	4	L=	10	-4	764	839	-8	743	863	1	432	273				
-12	426	435	-3	349	387	-3	160	48	2	493	537					

C14 H16 06

FOBS>4*SIG(FOBS)

PAGE 1

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

K=	0	L=	0	6	211	230	-8	297	309	0	324	319	K=	14	L=	1	-2	324	350	
1	234	247	8	107	84	-7	323	323	1	172	162	-4	116	109	-1	586	600			
2	292	274	9	128	141	-5	159	156	2	223	216	0	93	107	0	422	424			
3	452	445	K=	9	L=	0	-4	161	168	3	116	106	1	80	70	1	218	238		
5	577	588	1	177	169	-3	168	152	4	145	141	2	96	61	2	388	381			
K=	1	L=	0	4	133	146	-2	115	131	5	134	119	3	118	96	6	80	75		
1	133	137	5	128	132	-1	288	302	6	77	98	K=	15	L=	1	7	171	174		
2	402	387	6	75	71	0	613	634	7	121	126	-1	85	54	8	266	264			
3	106	117	9	171	181	1	296	293	9	180	180	4	106	96	9	215	229			
4	341	355	K=	10	L=	0	2	243	259	10	83	74	K=	0	L=	2	K=	4	L=	2
5	510	509	0	142	157	3	233	221	K=	8	L=	1	-12	101	85	-9	130	161		
7	204	191	3	144	140	4	65	106	-9	112	84	-11	130	139	-8	75	75			
8	149	152	4	68	81	5	294	303	-8	108	103	-9	172	186	-7	81	106			
K=	2	L=	0	5	150	147	7	107	103	-6	202	179	-6	171	179	-5	114	121		
0	818	849	K=	11	L=	0	8	113	137	-5	129	133	-5	133	157	-4	104	110		
1	445	485	1	156	139	K=	4	L=	1	-4	135	134	-4	206	182	-3	426	407		
2	378	419	2	161	160	-9	205	205	-2	456	467	-3	627	630	-2	161	159			
3	594	597	9	109	116	-8	218	216	-1	314	305	-2	714	674	-1	434	417			
5	80	66	K=	12	L=	0	-7	68	63	0	516	512	0	670	659	0	458	423		
9	100	95	0	169	185	-6	126	117	1	238	248	1	336	353	1	171	153			
K=	3	L=	0	6	193	176	-4	86	79	2	67	62	2	358	372	4	143	146		
2	194	218	K=	13	L=	0	-3	264	259	3	228	231	3	311	330	7	248	261		
3	318	319	1	169	177	-2	627	621	4	118	106	4	285	262	8	196	204			
4	648	602	4	109	83	-1	1011	981	6	105	91	5	199	204	K=	5	L=	2		
5	210	190	K=	14	L=	0	0	656	659	K=	9	L=	1	6	114	114	-10	158	135	
6	97	95	4	114	127	1	345	349	-6	85	79	7	395	387	-6	196	195			
7	78	52	K=	15	L=	0	3	89	123	-4	118	102	8	407	422	-5	176	174		
9	140	149	2	84	67	4	149	151	-3	157	153	K=	1	L=	2	-4	138	154		
K=	4	L=	0	K=	1	L=	1	5	158	140	-2	147	157	-12	92	83	-2	144	148	
0	1284	1235	-10	129	129	6	111	116	-1	475	468	-10	137	133	-1	312	320			
1	976	944	-7	146	123	8	132	120	0	216	217	-5	262	237	0	313	311			
2	227	219	-6	395	384	9	136	121	3	257	266	-4	120	76	1	114	115			
3	117	139	-5	185	173	K=	5	L=	1	5	230	229	-3	540	516	2	180	204		
4	334	335	-4	619	621	-11	127	129	6	114	98	-2	98	93	3	137	133			
6	251	250	-3	160	153	-9	161	168	8	230	219	-1	71	95	4	134	124			
9	125	126	-2	270	296	-8	172	179	K=	10	L=	1	0	86	100	6	218	226		
10	112	109	-1	200	186	-7	71	89	-7	122	99	1	431	421	8	151	150			
12	102	102	0	407	419	-6	194	177	-4	62	26	2	669	646	K=	6	L=	2		
K=	5	L=	0	1	862	875	-5	286	291	-3	150	155	4	204	196	-9	85	103		
2	322	328	2	715	709	-4	140	159	-2	126	130	5	98	81	-8	241	239			
3	71	73	3	116	115	-3	153	138	-1	197	196	7	231	237	-6	266	266			
4	227	219	4	552	535	-1	871	866	0	230	226	8	261	258	-5	193	189			
5	360	363	5	373	366	0	155	150	1	200	228	9	172	166	-4	440	415			
K=	6	L=	0	6	131	117	1	219	229	3	144	148	10	94	97	-3	169	157		
0	319	306	7	80	56	2	120	112	6	162	158	K=	2	L=	2	-2	248	248		
1	165	156	8	229	249	6	129	115	7	79	69	-9	144	132	-1	368	359			
2	112	126	10	128	113	7	67	67	9	91	114	-8	143	143	0	336	326			
3	390	407	12	87	66	8	200	209	K=	11	L=	1	-6	143	162	1	153	148		
4	230	214	K=	2	L=	1	9	267	291	-5	80	65	-5	115	109	2	86	97		
5	107	106	-11	117	102	K=	6	L=	1	-4	193	165	-3	266	264	3	113	107		
6	198	200	-10	115	131	-10	93	80	-1	80	97	-2	148	176	4	266	259			
7	100	106	-9	138	145	-7	78	98	0	186	192	0	568	572	5	164	163			
8	101	99	-5	530	528	-6	334	333	3	231	234	1	570	576	8	171	165			
9	167	158	-4	502	481	-4	160	151	4	97	92	2	171	171	K=	7	L=	2		
K=	7	L=	0	-3	146	167	-2	241	228	5	150	146	4	409	398	-9	124	102		
1	372	375	-2	587	619	-1	149	158	K=	12	L=	1	5	124	131	-6	226	216		
2	227	243	-1	318	331	1	136	137	-6	104	87	6	142	154	-5	317	308			
3	124	125	0	1013	1015	2	259	252	-3	163	153	8	195	208	-4	209	181			
4	85	94	1	319	343	3	363	338	-1	123	112	K=	3	L=	2	-3	153	150		
7	118	108	2	552	552	5	184	188	0	93	110	-10	148	158	-2	108	89			
10	97	77	3	180	172	9	225	210	1	76	59	-9	76	83	-1	168	161			
K=	8	L=	0	4	182	173	K=	7	L=	1	K=	13	L=	1	-8	122	136	2	149	139
0	115	118	6	357	347	-9	234	255	-1	153	163	-6	297	297	3	168	156			
1	123	141	9	148	133	-7	232	224	0	73	90	-5	359	336	4	158	158			
3	147	150	K=	3	L=	1	-5	204	195	3	80	66	-4	193	189	8	182	189		
4	111	102	-10	77	87	-4	275	261	4	142	150	-3	182	183	K=	8	L=	2		

C14 H16 06

FORS>4*SIG(FORS)

PAGE 2

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FORS & 10*FCALC

-7	108	118	-3	102	132	7	326	333	-8	114	124	-2	106	109	-9	101	152		
-6	184	186	-2	384	359	8	94	105	-5	233	215	0	209	208	-8	278	270		
-5	79	103	-1	515	537	K=	8	L=	3	-3	175	173	1	148	169	-4	164		
-4	86	83	0	687	685	-8	88	79	-2	92	87	2	91	72	-3	236	249		
-2	220	226	1	356	345	-7	188	204	-1	176	172	6	190	192	0	153	145		
-1	442	453	2	460	460	-6	141	128	0	158	137	K=	9	L=	4	1	101		
0	240	235	3	578	562	-5	80	95	2	179	172	-7	166	160	3	122	134		
2	158	157	4	330	319	-2	321	319	3	159	155	-6	285	289	4	190	165		
3	205	198	5	113	120	-1	221	221	4	218	210	1	111	100	6	150	165		
5	76	68	6	106	110	0	121	120	K=	3	L=	4	107	113	K=	5	L=		
7	99	90	7	226	239	7	166	180	-8	212	225	K=	10	L=	4	-8	261		
K=	9	L=	2	252	252	K=	9	L=	3	-4	145	154	-5	186	164	-7	290		
-6	158	182	9	87	86	-7	107	108	-3	186	187	-4	101	104	-3	125	111		
-2	114	117	K=	3	L=	3	-6	239	254	2	243	260	0	82	86	-2	145		
-1	175	201	-9	135	129	-2	114	105	3	161	147	3	123	134	0	66	75		
0	74	73	-6	171	170	-1	173	190	4	163	160	7	89	82	1	144	141		
1	103	97	-5	412	425	0	101	103	7	106	111	K=	11	L=	4	4	95		
3	110	105	-3	231	219	1	146	160	K=	4	L=	4	-4	110	114	K=	6	L=	
5	75	96	-2	159	144	3	153	168	-8	189	192	-2	208	212	-7	127	146		
K=	10	L=	2	218	207	4	126	139	-7	297	312	1	119	114	-3	218	228		
-4	75	66	1	119	117	K=	10	L=	3	-6	154	136	7	119	81	1	142		
-1	98	111	4	273	257	-7	87	53	-5	106	103	K=	12	L=	4	K=	7	L=	
4	201	205	6	138	135	-6	216	231	-4	123	132	1	85	107	-4	81	105		
K=	11	L=	2	233	229	-2	93	102	-2	407	409	6	139	137	-2	130	132		
-5	102	98	3	151	148	K=	11	L=	3	-1	457	464	K=	13	L=	4	0	76	
-3	113	107	K=	4	L=	3	-6	110	123	0	470	468	0	79	77	4	85	113	
0	88	87	-7	111	91	-1	161	188	1	157	170	2	100	71	5	101	96		
1	111	103	-5	102	94	6	123	88	2	131	136	K=	15	L=	4	K=	8	L=	
2	78	87	-3	191	185	7	118	119	3	110	113	1	101	73	-4	147	158		
3	170	182	-2	454	441	8	98	101	4	113	102	K=	1	L=	5	-3	104	112	
K=	12	L=	2	380	366	K=	12	L=	3	6	126	116	-8	478	483	7	78	56	
-5	117	112	0	175	160	-3	129	112	K=	5	L=	4	-7	255	262	K=	9	L=	
-2	205	218	1	115	140	K=	13	L=	3	-7	382	393	-6	299	287	-5	103	96	
-1	301	299	2	245	250	-8	108	106	-6	234	231	-5	179	188	-3	106	122		
0	307	310	3	271	271	-6	189	170	-4	142	138	-4	139	142	1	86	82		
2	119	114	4	100	97	-1	164	168	-2	146	154	-3	93	92	K=	10	L=		
5	106	106	5	136	149	K=	15	L=	3	-1	87	77	-2	152	157	-2	113	125	
K=	13	L=	2	140	153	-2	98	86	0	77	59	1	152	164	0	107	101		
-2	207	202	8	184	183	K=	0	L=	4	1	125	130	2	280	256	1	284	293	
K=	14	L=	2	K=	5	L=	3	-12	104	99	2	128	157	3	114	111	2	297	
-2	149	154	-5	291	292	-8	209	208	5	152	163	4	125	118	4	84	52		
3	91	61	-4	431	451	-7	309	324	K=	6	L=	4	K=	2	L=	5	6	113	
K=	16	L=	2	-3	134	136	-6	196	203	-7	118	120	-8	115	126	K=	13	L=	
-1	173	171	-2	191	178	-4	405	376	-6	184	164	-6	240	251	-2	104	88		
K=	1	L=	3	0	123	129	-3	185	187	-4	86	78	-4	115	102	K=	14	L=	
-10	182	168	3	232	227	-2	750	686	-3	125	136	-3	206	214	1	151	152		
-9	215	222	4	259	254	-1	416	404	-1	214	225	0	115	108	2	161	177		
-8	254	246	5	104	135	0	397	398	0	276	272	1	296	272	K=	0	L=		
-7	168	158	7	94	74	1	175	174	1	269	261	3	249	244	-7	195	187		
-6	292	286	K=	6	L=	3	2	125	127	2	127	153	6	189	185	-1	278	287	
-5	186	191	-10	173	178	3	104	85	3	364	359	7	77	89	0	168	203		
-3	102	81	-6	152	146	5	188	177	5	129	144	K=	3	L=	5	1	145		
-2	154	156	-3	77	85	6	112	132	K=	7	L=	4	-9	231	240	2	77		
-1	335	310	0	92	98	8	97	97	-8	194	190	-8	162	172	3	120	118		
0	281	284	2	307	303	K=	1	L=	4	-2	201	205	-7	149	155	5	148		
1	277	271	4	119	120	-9	112	123	-1	83	83	-6	224	223	6	238	252		
3	71	82	8	92	92	-6	115	114	0	114	121	-5	178	189	K=	1	L=		
4	175	154	9	111	129	-5	114	113	2	122	123	-4	196	199	-6	70	51		
6	161	191	K=	7	L=	3	-4	220	226	3	68	73	-3	141	150	-5	124	100	
8	83	90	-7	87	76	-2	162	145	4	113	116	-2	84	81	-3	126	111		
9	128	124	-6	186	187	-1	128	107	8	87	80	-1	354	338	-2	121	152		
11	82	67	-4	215	224	0	198	186	K=	8	L=	4	0	65	76	0	90	97	
K=	2	L=	3	-2	121	141	2	377	365	-8	137	135	1	181	183	1	228	225	
-10	123	140	-1	254	229	4	115	106	-7	186	184	2	148	153	K=	2	L=		
-5	171	178	0	147	149	5	218	212	-5	136	164	4	161	162	-5	81	107		
-4	151	159	3	148	179	K=	2	L=	4	-3	134	134	K=	4	L=	5	-3	86	105

C14 H16 06

FORS>4*SIG(FORS)

PAGE

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FORS & 10*FCALC

0	198	196	2	227	230	-6	86	64
2	207	227	K=	3	L= 7	K=	5	L= 9
K=	3	L= 6	-8	85	71	-5	114	131
-8	127	127	-6	88	60	K=	6	L= 9
-7	244	272	-4	192	202	0	96	98
-6	98	85	-1	217	203			
-5	156	152	K=	4	L= 7			
-4	84	95	-8	97	101			
1	109	111	-7	141	97			
3	126	111	-2	178	199			
K=	4	L= 6	0	152	153			
-10	89	99	4	136	138			
-8	129	133	K=	5	L= 7			
-7	137	130	-8	83	111			
-5	163	149	-7	124	113			
1	171	153	0	139	132			
6	189	175	K=	6	L= 7			
K=	5	L= 6	-6	75	65			
-10	144	131	0	158	169			
-8	86	88	2	170	163			
-7	165	185	K=	7	L= 7			
-6	128	128	-5	111	107			
0	188	183	-4	87	78			
1	215	199	-1	150	147			
K=	6	L= 6	K=	8	L= 7			
-8	173	151	-2	105	108			
-2	120	104	K=	9	L= 7			
-7	153	175	-4	103	89			
-1	148	129	1	94	80			
0	135	150	K=	0	L= 8			
1	258	268	-4	143	134			
2	264	259	-2	119	117			
3	161	159	-1	118	98			
4	132	117	0	74	71			
K=	7	L= 6	3	108	108			
-8	138	119	6	113	128			
-7	144	147	K=	1	L= 8			
-5	113	132	-5	149	170			
-4	91	77	1	163	141			
-3	134	137	K=	2	L= 8			
1	162	166	-6	94	63			
K=	8	L= 6	-1	79	40			
-7	104	107	0	204	207			
-3	110	110	K=	3	L= 8			
0	196	215	-5	178	166			
K=	9	L= 6	-4	85	91			
-8	105	122	-3	107	127			
0	120	126	0	140	150			
2	148	127	1	163	161			
K=	10	L= 6	K=	4	L= 8			
-5	145	134	-4	117	112			
0	194	200	0	68	57			
1	99	78	K=	5	L= 8			
2	131	151	-6	107	121			
K=	11	L= 6	-2	95	134			
-3	96	103	K=	6	L= 8			
K=	1	L= 7	-1	162	169			
-5	97	89	0	185	168			
-4	109	110	K=	7	L= 8			
0	209	210	0	150	116			
3	111	114	4	87	31			
K=	2	L= 7	K=	8	L= 8			
-4	146	137	0	82	70			
-3	84	49	K=	10	L= 8			
0	400	425	0	75	102			
1	389	402	K=	3	L= 9			

C14 H16 06

FOBS<4*SIG(FOBS)

PAGE 4

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

8	62	18	K=	10	L=	6	-1	36	76	-2	65	47	2	23	0	-7	51	32
K=	5	4	-3	5	55	55	3	4	32	0	38	56	4	5	10	-6	4	6
-9	82	-7	25	56	4	4	4	4	20	1	3	41	5	75	43	-5	42	20
-5	73	-6	54	13	5	4	4	4	28	2	4	32	N=	1	8	-4	4	35
-4	3	-4	3	6	6	87	79	3	3	4	62	9	-8	4	45	-3	4	57
-3	40	-3	61	113	7	3	9	4	7	5	4	3	-7	64	7	-2	23	18
-2	77	-2	4	2	K=	3	L=	7	5	61	50	-6	33	32	1	89	109	
-1	28	-1	82	43	-9	96	91	6	85	70	-4	45	106	2	2	77	54	
0	71	3	83	81	-7	52	34	K=	8	L=	7	-3	74	107	3	3	3	
1	3	1	3	24	-5	4	21	-8	3	5	-2	22	35	4	62	38		
2	65	20	50	11	-3	3	19	-7	50	37	-1	39	12	K=	7	L=	8	
3	39	26	K=	11	L=	6	7	-6	62	29	0	69	83	-6	36	30		
4	68	69	-7	73	53	0	63	-5	55	38	2	52	8	-5	74	41		
5	4	55	-6	61	51	1	56	-4	39	-4	33	84	3	33	25	49	66	
6	4	22	-5	69	47	2	4	-3	52	33	4	33	4	24	35	32	27	
7	6	6	-4	54	20	3	29	-1	40	3	5	75	24	-2	24	3	9	
8	77	20	-2	41	39	4	32	45	41	74	6	4	19	-1	42	70		
9	60	72	-1	4	21	5	3	22	20	20	K=	2	L=	8	1	73	110	
-9	64	59	0	52	19	6	42	38	88	67	-8	3	17	2	2	74	7	
-7	66	21	1	58	79	7	44	2	62	87	-7	4	2	3	3	4	5	
-6	2	62	2	90	111	K=	4	L=	78	65	-5	46	72	K=	8	L=	8	
-5	4	40	3	3	0	-9	43	31	36	32	-4	72	25	-6	63	30		
-4	73	74	4	35	22	-6	4	21	K=	9	L=	7	23	-5	5	48		
-3	76	71	5	4	38	-5	31	58	-7	51	7	-3	62	-4	4	15		
-2	55	10	K=	12	L=	6	22	3	-6	4	1	75	1	-3	35	34		
-1	68	50	-6	26	9	-3	64	18	-5	69	4	2	3	-2	3	6		
K=	7	6	-5	50	5	-1	4	26	-3	53	2	47	3	3	19	-2	91	100
-9	4	48	-4	4	16	1	3	3	-2	85	108	4	42	26	1	4	65	
-8	32	71	-3	4	31	2	38	14	-1	4	5	10	5	77	2	44	5	
-7	3	5	-2	4	32	3	4	14	0	15	K=	3	L=	8	3	77		
-6	3	46	-1	91	43	5	71	34	2	4	-8	50	-8	36	84	K=	9	L=
-5	53	44	0	4	36	6	4	18	3	49	-7	43	-7	4	51	-5	26	3
-4	44	12	2	50	27	7	5	26	4	30	-6	30	-6	53	2	-4	36	2
-3	39	1	3	44	18	-9	4	7	K=	10	L=	0	-1	55	36	-3	4	15
-2	5	23	K=	13	L=	6	56	56	-5	83	93	2	2	4	27	-1	50	30
-1	53	49	-4	3	3	-5	3	7	-4	35	60	3	3	3	18	0	27	21
0	4	41	-3	71	66	-4	4	68	-3	4	0	4	4	65	46	1	50	23
1	77	90	-1	5	40	-3	48	56	-2	3	20	5	5	50	49	2	36	26
2	82	103	0	35	4	-1	44	29	-1	59	58	K=	4	L=	8	K=	10	L=
3	40	50	1	57	48	1	75	24	0	47	4	-8	4	4	3	-3	85	2
4	84	89	2	63	55	2	4	70	1	4	1	-7	35	18	-2	44	62	
5	31	71	K=	1	L=	7	3	13	2	4	-6	21	-6	34	13	-1	63	49
6	3	28	-10	36	12	4	3	4	4	68	20	-3	45	9	K=	1	L=	9
7	74	75	-9	6	97	5	59	33	K=	11	L=	7	-2	69	5	-6	51	2
8	71	117	-8	33	3	6	3	20	-5	14	-1	14	-1	68	91	-5	74	51
9	38	42	-7	32	50	K=	6	L=	7	-4	62	66	1	23	39	-4	60	54
0	4	18	-6	3	5	-9	51	29	-3	50	31	2	40	11	-3	4	11	
1	25	29	-3	36	27	-8	82	87	-2	4	32	3	62	24	-2	68	75	
2	68	43	-2	4	42	-7	54	43	-1	4	23	4	42	35	-1	54	16	
3	50	32	-1	64	31	-5	76	92	0	4	58	5	62	45	0	54	31	
4	4	54	1	47	91	-4	74	99	1	4	41	K=	5	L=	8	60	34	
5	60	57	4	48	35	-3	3	8	2	67	30	-8	45	47	2	47	47	
6	67	15	5	78	106	-2	4	32	K=	12	L=	7	-7	5	3	36	59	
7	40	3	6	52	48	-1	4	70	-3	4	54	-5	4	36	K=	2	L=	9
8	32	12	7	34	8	1	38	99	-2	51	26	-4	3	21	-6	62	54	
9	67	70	K=	2	L=	7	57	2	-1	4	2	-3	3	51	-5	50	42	
0	4	3	-10	36	39	5	3	13	0	4	8	-1	65	30	-3	34	33	
1	3	24	-9	4	5	6	5	18	K=	0	L=	8	51	4	-2	54	73	
2	3	38	-8	4	8	K=	7	L=	7	-7	56	23	1	62	19	-1	59	63
3	23	17	-7	4	73	-8	80	62	-6	4	37	2	56	53	0	69	50	
4	55	50	-6	64	92	-7	69	43	-5	82	76	3	4	34	1	43	35	
5	4	37	-5	4	35	-6	67	77	-3	56	32	4	66	46	2	35	4	
6	34	55	-2	29	16	-3	71	91	1	23	48	K=	6	L=	8	3	L=	19

C14 H16 06

F085<4*SIG(F0BS)

PAGE

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*F0BS & 10*FCALC

-5	3	9
-4	96	90
-3	4	31
-2	4	16
-1	60	4
0	34	16
1	5	0
2	66	29
3	44	9
K=	4	9
4	5	24
5	71	19
6	61	45
7	35	33
8	3	24
9	74	29
10	74	97
11	5	16
12	4	26
K=	5	9
14	25	2
15	4	76
16	4	12
17	4	5
18	61	30
19	3	14
20	5	52
K=	6	9
24	5	10
25	4	52
26	4	27
27	25	1
28	36	13
K=	7	9
33	77	90
34	4	28
35	5	53
36	63	46

C14 H16 D6

FOBS<4*SIG(FOBS)

PAGE 1

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

K=	0	L=	0	2	49	29	8	2	14	10	42	49	-7	4	1	9	22	14	
4	52	64	6	4	56	33	10	67	43	K=	9	L=	1	-6	4	16	10	71	
6	2	39	7	7	58	45	11	48	44	-10	27	22	-5	3	22	11	5	11	
7	3	87	8	8	65	3	12	4	11	-9	57	29	-3	76	41	K=	3	L=	
8	61	73	9	9	4	27	K=	3	L=	1	-8	4	13	-2	3	5	-12	85	
9	3	5	10	10	25	11	-12	75	45	-7	43	10	-1	71	81	-11	48	65	
10	33	15	3	4	60	63	-9	21	36	-5	3	7	4	60	54	-7	38	95	
11	93	99	4	4	4	59	-6	47	63	1	30	34	5	4	37	3	53	61	
K=	1	L=	0	5	63	48	6	2	50	2	3	62	6	35	21	4	2	30	
6	3	31	6	3	3	2	9	23	21	4	27	0	7	4	33	5	60	51	
9	89	107	7	4	4	9	10	45	75	7	67	30	K=	15	L=	1	10	47	
10	31	61	8	55	41	11	5	5	90	9	48	24	-6	95	66	11	4	10	
11	33	37	K=	12	L=	0	12	4	41	10	4	68	-5	35	2	K=	4	L=	
12	50	1	1	1	29	11	K=	4	38	K=	10	L=	1	-4	49	22	-12	52	
K=	2	L=	0	2	35	46	-12	44	19	-9	4	22	-2	4	4	28	-11	18	
4	61	36	3	3	29	66	-11	4	68	-8	44	95	0	4	33	-6	2	11	
6	3	45	4	3	3	18	-10	76	65	-6	73	72	1	4	3	2	46	30	
7	40	34	5	64	67	-5	2	2	21	-5	2	10	2	71	22	3	2	18	
8	2	4	7	82	66	2	55	55	62	2	46	36	3	59	77	5	3	30	
10	38	3	8	57	58	7	50	50	58	4	55	70	5	80	67	6	26	16	
11	33	10	9	73	58	10	32	9	5	58	85	6	5	5	5	9	70	36	
12	35	8	K=	13	L=	0	11	4	44	8	88	127	K=	16	L=	1	10	66	
K=	3	L=	0	2	60	68	12	53	13	10	5	60	-4	76	11	11	50	43	
1	2	6	3	3	49	31	K=	5	L=	1	K=	11	L=	1	-3	3	5	L=	
8	3	34	5	3	13	-12	4	4	44	-9	54	65	-2	43	16	-12	81	40	
10	39	68	6	63	37	-10	79	48	48	-8	4	28	-1	4	20	-11	4	12	
11	100	138	7	5	68	-2	2	2	35	-7	56	3	0	65	71	-9	48	9	
12	62	7	8	72	54	3	44	11	-6	38	31	1	35	3	-8	41	42	4	
K=	4	L=	0	K=	14	L=	0	4	35	46	-3	69	80	2	5	22	-7	60	4
5	57	42	0	54	89	5	3	19	-2	76	66	3	50	65	-3	3	3	99	
7	2	28	1	4	26	10	23	45	1	67	84	4	81	35	5	61	99	6	
8	63	98	2	4	10	11	81	70	2	59	56	K=	17	L=	1	7	53	6	
11	24	17	3	3	9	K=	6	L=	1	6	31	6	-2	77	22	9	84	8	
K=	5	L=	0	5	48	11	-12	26	22	7	4	17	-1	72	53	10	48	70	
1	2	5	6	70	71	-11	4	28	8	42	39	0	67	36	11	25	33	3	
6	61	26	7	67	16	-9	65	72	9	34	47	1	2	26	7	K=	6	L=	
7	57	112	K=	15	L=	0	-8	66	39	K=	12	L=	1	2	4	36	-11	3	27
8	3	18	1	4	73	-5	42	60	-9	85	42	K=	0	L=	0	2	-10	65	93
9	91	147	3	4	4	-3	15	25	-8	3	41	-10	49	74	-7	3	55	55	31
10	46	26	4	77	33	0	47	14	-7	48	14	-8	47	39	6	29	31	29	
11	48	32	5	4	20	4	2	30	-5	3	26	-7	55	67	7	46	14	14	
12	4	11	6	57	10	6	72	60	-4	80	93	-1	56	23	9	3	3	24	
K=	6	L=	0	K=	16	L=	0	7	45	-2	21	23	9	3	12	10	4	24	
10	33	51	0	60	8	8	3	70	2	2	2	10	40	7	11	7	L=	2	2
11	70	41	1	53	60	10	5	19	3	30	8	11	64	49	K=	7	L=	12	12
K=	7	L=	0	2	55	2	11	4	14	4	61	90	12	68	4	-11	66	44	44
5	59	55	3	43	60	K=	7	L=	1	5	57	82	K=	1	L=	2	-10	33	33
6	3	80	4	51	70	-11	33	52	6	54	41	-11	4	72	-8	64	14	14	
8	52	18	K=	17	L=	0	-10	4	17	7	34	48	-9	29	66	-7	3	46	44
9	59	4	1	62	30	-8	67	36	8	70	62	-8	3	62	0	39	44	44	69
11	43	10	2	5	52	-6	3	20	K=	13	L=	1	-7	50	38	1	69	69	26
K=	8	L=	0	K=	1	L=	1	-3	45	25	-8	5	53	-6	57	9	5	2	21
2	65	76	-12	4	34	-2	22	94	-7	5	81	3	54	19	6	41	21	26	33
5	66	98	-11	4	23	-1	56	71	-6	33	12	6	3	24	7	21	26	33	49
7	2	35	-8	33	39	8	37	46	-5	3	12	11	24	24	9	23	33	49	2
10	4	14	-7	2	3	11	62	48	-4	77	98	12	36	38	10	43	49	2	56
11	4	14	9	3	23	K=	8	L=	1	-3	69	39	K=	2	L=	2	K=	8	L=
K=	9	L=	0	11	24	18	-11	4	28	-2	78	54	-12	47	34	-11	5	56	49
2	36	16	K=	2	L=	1	-10	4	7	1	57	15	-11	62	30	-10	4	49	52
3	18	22	-12	67	51	-7	4	12	2	65	7	-10	3	38	-9	40	52	88	39
7	55	73	-8	44	59	-3	61	49	5	4	13	-7	2	30	-8	62	39	43	18
8	4	32	-7	51	71	5	19	54	6	3	3	-4	2	9	-3	55	43	18	8
10	86	80	-6	63	23	7	4	34	7	4	11	-1	19	31	1	45	3	18	8
K=	10	L=	0	5	60	3	8	59	66	8	26	60	3	19	21	4	74	74	8
1	54	30	7	55	43	9	33	57	K=	14	L=	1	7	3	41	6	74	74	8

C14 116 06

FOBS<4*SIG(FOBS)

PAGE 2

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

8	72	8	-6	49	68	K=	3	L=	3	5	71	95	-7	4	73	10	76	113
9	4	26	-5	69	36	-12	80	27	6	36	12	-6	3	3	2	K=	1	4
10	3	5	-4	4	3	-11	24	18	9	4	87	-5	3	3	64	-12	36	1
K=	9	L=	2	-3	63	40	-10	55	37	10	25	18	-4	3	32	-11	24	29
-10	3	34	-1	65	40	-8	64	64	K=	8	L=	3	-2	4	79	-10	23	16
-9	3	36	0	65	36	-7	3	82	-11	63	23	-1	56	3	29	-8	68	82
-8	39	51	1	4	51	-4	38	35	-10	4	18	0	3	3	80	-7	72	97
-7	30	71	2	3	0	0	33	10	-9	3	32	1	3	3	35	-3	66	43
-5	74	81	3	4	48	2	2	14	-4	37	10	2	44	3	60	1	2	4
-4	54	9	4	36	27	3	3	37	-3	53	81	3	3	3	44	3	36	67
-3	52	44	5	41	30	5	47	38	1	2	38	4	3	3	31	6	3	35
2	53	52	6	24	24	9	4	20	2	32	94	5	66	4	99	7	51	18
4	3	29	7	5	48	10	34	92	3	3	2	6	64	4	19	8	49	27
6	4	57	K=	14	L=	2	11	8	4	70	39	7	61	22	9	33	10	3
7	80	96	-7	44	36	K=	4	L=	3	22	76	K=	13	L=	3	10	3	6
8	52	25	-6	43	20	-12	62	39	6	30	44	-7	93	3	121	K=	2	4
9	49	33	-5	4	35	-11	2	19	8	102	146	-5	71	82	-12	4	29	4
10	4	32	-4	67	38	-10	64	1	9	60	27	-4	4	70	-11	54	68	1
K=	10	L=	2	-3	46	69	-9	48	5	5	11	-3	61	66	-10	61	93	74
-10	3	6	-1	61	52	-8	3	3	K=	9	L=	3	-2	4	50	-9	53	74
-9	42	13	0	58	45	-6	1	78	-10	43	47	0	21	23	-7	21	45	45
-8	3	53	1	4	19	-4	68	94	-9	3	24	1	55	45	-6	18	26	26
-6	50	76	2	4	17	6	58	70	3	4	42	2	51	23	-4	2	43	10
-5	3	4	4	4	23	9	4	3	-5	2	45	3	38	11	1	41	48	48
-3	71	64	5	49	23	10	50	68	-4	22	6	4	63	4	5	42	48	38
-2	63	55	6	4	1	11	3	3	-3	33	28	5	54	66	6	40	3	5
0	37	39	K=	15	L=	2	K=	5	L=	69	35	6	61	7	7	74	70	7
1	53	30	-5	5	25	-11	3	62	5	4	28	K=	14	L=	3	8	23	47
2	3	21	-4	55	14	-10	4	25	6	66	49	-7	5	45	9	4	12	4
3	3	59	-3	4	14	-9	79	72	7	65	72	-6	66	142	10	3	L=	4
5	42	56	-2	48	56	-8	55	80	9	34	46	-4	5	22	-12	4	21	69
6	79	123	-1	4	36	-7	64	99	K=	10	L=	3	-3	7	-11	54	18	18
7	32	32	0	4	18	-6	2	69	-10	77	61	-2	4	32	-10	63	93	64
8	72	66	1	4	13	-1	30	49	-9	3	8	-1	57	41	-9	52	31	48
9	4	30	2	34	20	1	57	29	-8	64	20	0	33	30	-7	24	29	15
K=	11	L=	2	3	33	6	44	50	-4	51	65	1	57	8	-6	52	61	48
-8	56	16	5	5	5	8	4	28	-3	41	12	2	42	10	-5	24	29	70
-7	5	83	K=	16	L=	2	55	72	-1	43	59	4	69	73	-1	53	52	52
-6	44	21	-3	5	52	10	52	26	0	38	38	5	4	18	0	63	61	16
-4	4	53	27	-2	61	-11	5	51	2	52	43	K=	15	L=	3	1	52	52
-2	53	27	-2	61	86	-11	5	51	2	3	60	-5	25	52	5	63	61	16
-1	39	69	0	63	68	-9	50	49	3	76	10	-4	75	18	6	20	22	22
4	3	33	1	66	69	-8	63	2	4	3	97	-3	5	36	8	63	25	47
5	66	26	2	4	19	-7	53	23	5	53	47	-1	4	41	9	4	4	4
6	32	35	3	67	2	-5	36	13	6	51	43	0	75	51	10	4	L=	4
7	58	46	K=	17	L=	2	24	67	7	62	19	1	63	41	K=	4	49	14
8	82	61	0	73	29	-2	39	37	8	4	10	2	65	28	-11	4	4	5
9	3	48	K=	1	L=	3	23	29	9	36	72	3	4	25	-10	4	19	14
K=	12	L=	2	-12	4	23	1	75	K=	11	L=	3	4	40	-9	59	14	19
-9	44	35	-11	75	37	3	69	42	-9	36	15	K=	16	L=	3	-3	64	2
-8	4	17	-4	56	71	5	3	8	-8	54	49	-3	5	51	5	2	40	40
-7	86	100	2	2	31	6	64	13	-7	72	99	-2	4	72	7	3	22	22
-6	86	99	0	3	10	7	66	64	-5	3	19	-1	5	52	8	46	68	37
-4	92	111	7	48	2	10	7	4	-4	48	43	0	50	16	9	50	53	53
-3	3	6	10	61	78	K=	7	L=	3	3	25	1	3	11	10	5	L=	4
1	78	66	K=	2	L=	3	62	79	-2	71	41	2	0	3	K=	4	0	0
2	47	63	-12	43	41	-10	4	25	0	45	6	K=	0	L=	4	-11	92	102
4	22	34	-11	24	17	-9	72	34	1	2	53	-11	48	10	-10	59	30	45
6	71	77	-9	21	39	-8	37	36	2	42	28	-10	68	58	-8	21	51	39
7	4	7	-8	3	56	-5	50	62	5	48	68	-5	30	1	-5	55	3	12
8	51	45	-7	3	100	-3	60	39	5	66	72	4	2	8	-3	48	3	12
K=	13	L=	2	-6	35	41	1	59	K=	12	L=	3	7	36	4	50	3	12
-8	5	12	10	67	55	2	59	51	-8	50	45	9	3	3	4	4	3	12
-7	6	57	11	4	25	4	3	14	-8	50	45	9	3	3	4	4	3	12

C14 H16 D6

FORS<4*SIG(FORS)

PAGE

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FORS & 10*FCALC

6	2	45	-2	61	69	2	34	27	-9	4	55	-7	4	12	-4	43	1	
8	54	75	-1	29	48	3	45	38	-8	4	61	-6	4	21	-1	50	1	
9	4	34	1	4	12	K=	1	L=	5	-6	47	-5	32	4	72	1		
10	44	30	2	63	48	-11	25	7	-5	60	12	-4	4	27	4	79	1	
K=	6	L=	4	4	44	-9	45	8	-2	46	25	-1	62	3	75	4	59	1
11	4	20	6	24	50	-1	47	41	-1	35	7	3	3	3	8	26	1	
10	23	85	K=	11	L=	4	49	54	2	41	19	5	3	5	9	1	L=	
8	3	69	-9	3	44	6	61	73	3	66	80	K=	11	L=	5	44	1	
30	50	57	-8	3	38	7	22	75	4	29	42	-8	72	4	51	81	1	
22	49	31	-7	24	37	8	51	78	5	3	21	-7	4	22	-8	22	1	
4	3	27	-6	2	48	9	65	51	6	50	15	-6	34	3	7	40	1	
6	26	98	-5	3	26	10	45	61	7	3	21	-5	3	11	-4	64	1	
7	45	95	-3	72	44	K=	2	L=	5	54	40	-4	32	3	-1	4	1	
8	70	67	-1	79	128	-11	5	89	9	5	25	-3	75	5	3	4	1	
9	4	65	0	45	39	-10	67	1	K=	7	5	-2	50	3	8	2	1	
10	4	4	2	3	4	-9	98	145	-10	36	8	-1	3	6	4	3	1	
K=	7	L=	4	4	36	-7	57	102	-9	4	32	0	61	4	7	2	1	
11	26	30	3	72	23	-5	46	31	-8	89	118	1	46	1	6	3	1	
10	5	28	5	41	35	-2	56	67	-7	50	39	2	42	1	7	3	1	
9	4	1	6	80	109	-1	61	22	-6	43	49	3	63	48	8	3	1	
7	67	27	K=	12	L=	4	44	69	-5	80	92	4	42	19	9	5	1	
6	68	107	-8	20	1	4	70	85	-3	3	54	5	63	8	K=	2	1	
5	44	54	-7	69	85	5	4	61	-1	47	80	6	72	5	-11	1	1	
4	57	27	-6	4	24	8	3	52	2	68	47	K=	12	L=	10	4	1	
3	57	1	-5	3	17	9	55	37	1	20	70	-7	62	30	-9	47	1	
1	3	20	-4	72	101	K=	3	L=	5	50	63	-6	69	46	-8	63	1	
5	59	14	-3	45	0	-11	25	23	6	46	67	-5	42	2	-7	29	1	
6	22	47	-2	4	79	-10	79	46	7	3	2	-4	58	42	-6	3	1	
7	46	35	-1	83	91	3	42	8	8	77	28	-3	47	42	-4	3	1	
9	35	17	0	56	56	5	63	54	K=	8	5	-2	33	26	-2	59	1	
K=	8	L=	4	66	71	6	4	3	-10	63	8	-1	3	26	-1	3	1	
10	4	11	3	52	48	7	39	12	-9	49	19	0	60	39	4	3	1	
9	34	27	4	24	59	8	53	27	-8	97	120	1	70	40	3	3	1	
6	47	69	5	4	30	9	4	75	-7	46	11	2	3	23	6	3	1	
4	90	117	K=	13	L=	4	5	5	-6	54	23	3	4	11	6	6	1	
1	3	6	-7	3	51	-11	56	67	-5	30	20	4	4	12	7	8	1	
4	56	7	-6	69	73	-10	3	29	-2	3	24	5	13	36	4	4	1	
5	46	4	-5	73	72	-7	55	39	-1	45	1	K=	13	L=	28	5	1	
7	68	80	-4	4	36	-6	4	71	0	3	1	-6	36	28	10	6	1	
8	31	83	-3	4	5	-5	33	55	1	75	48	-5	35	23	9	6	1	
9	60	91	-2	40	34	-2	3	26	2	33	104	-4	48	20	3	3	1	
K=	9	L=	4	74	7	-1	3	34	3	75	73	-3	48	33	1	3	1	
10	51	37	3	59	78	2	4	19	4	31	33	0	54	12	-1	6	1	
9	4	22	4	49	42	5	4	14	5	71	87	1	54	49	0	4	1	
8	85	113	5	35	16	7	67	24	8	66	2	2	54	66	2	2	1	
4	66	56	K=	14	L=	4	61	32	K=	9	5	3	3	7	4	4	1	
2	3	30	-6	73	10	K=	5	L=	5	44	62	4	67	49	5	5	1	
2	53	55	-5	5	14	-11	3	30	-8	5	69	K=	14	L=	5	6	1	
1	56	70	-4	70	38	-10	73	57	-7	47	79	-4	57	28	6	7	1	
0	54	115	-3	77	3	-9	5	46	-6	3	4	-3	3	28	8	8	1	
3	45	21	-2	24	32	-6	71	36	-4	4	56	-2	25	1	1	4	1	
3	62	11	0	48	31	-5	37	19	-2	78	128	-1	4	12	1	4	1	
5	38	9	1	64	16	-4	2	16	-1	2	13	0	70	1	1	4	1	
6	4	20	1	4	12	-1	40	53	0	58	44	3	73	1	1	4	1	
7	4	4	2	73	59	2	68	58	2	48	68	K=	15	L=	6	4	1	
8	61	51	4	4	23	3	62	58	3	4	4	-1	6	1	1	4	1	
K=	10	L=	4	4	2	5	40	69	4	67	85	K=	0	L=	4	4	1	
9	50	42	-4	3	4	6	76	87	5	4	47	-11	4	4	4	4	1	
3	3	40	-3	63	27	7	89	107	6	59	65	-10	65	3	3	3	1	
6	61	88	-2	4	16	8	34	28	7	4	37	-9	84	1	4	4	1	
2	42	93	-1	5	21	9	5	48	K=	10	31	-6	50	1	4	4	1	
0			0	4	7	-10	4	3	-8	66	51	-5	53	89	4	4	1	