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

**Aplicação da Técnica de Mínimos Quadrados
ao Refinamento da Estrutura Cristalina do
Formato de Zinco Bi-Hidratado Puro
e Dopado com Manganês**

Iseli Angélica Martins Bulhões

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Orientadora:

Profa. Dra. Yvonne Primerano Mascarenhas

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

1979

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

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE MÍNIMOS QUADRA-
DOS AO REFINAMENTO DA ESTRUTURA CRISTA-
LINA DO FORMATO DE ZINCO BI-HIDRATADO P
RO E DOPADO COM MANGANÊS

Iseli Angélica Martins Bulhões

Dissertação de Mestrado

Orientadora:

Profa.Dra.Yvonne Primerano Mascarenhas

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

1 9 7 9

BANCA EXAMINADORA:

Profa.Dra.Yvonne P.Mascarenhas - USP

Profa.Dra.Maria Cristina Terrile - USP

Profa.Dra.Iris C.L.de Torriani - UNICAMP

A

Izaura e Elysio

Luis Otávio

Roselisa e Aciel

A

Profa.Dra.Yvonne Primerano Mascarenhas,
meu agradecimento especial pela orien -
tação, apoio, ensinamentos e confiança
depositada.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof.Dr.Johannes R.Lechat agradeço os ensinamentos e tudo que tem contribuído em minha formação.
- Ao Prof.Dr.Koychi Tomita agradeço colaborações prestadas durante todo o decorrer deste trabalho.
- À Profa.Regina Helena de A.Santos, Profa.Dra.Maria Mabel M.M.Rodrighes e Prof.Dr.Eduardo Ernesto Castellano agradeço colaborações prestadas.
- Ao Prof.Jan F.Willem Slaets e ao Valdeci Massaro agradeço a assistência constante no trabalho operacional do computador PDP11.
- Ao Sr.Carlos Alberto Trombella e ao Carlos Alberto de Simone agradeço toda colaboração prestada junto ao Laboratório de Cristalografia.
- À Profa.Dra.Maria Cristina Terrile, ao Prof.Otaciro R.Nascimento agradeço os esclarecimentos fornecidos sobre a técnica de EPR. Ao Prof.Cláudio José Magon agradeço a valiosa colaboração prestada no Laboratório de EPR.
- Ao Sr. Nelson José Heraldo Gallo agradeço o auxílio prestado na fase de cristalização de nossas amostras.
- Ao Paulo Roberto S.Beatrice agradeço a confecção das ilustrações que compõem esta dissertação e à Loreni Bastos Pereira Ruas agradeço o trabalho de datilografia.
- Às demais pessoas e Instituições que direta ou indiretamente auxiliaram o desenvolvimento desta pesquisa, meu agradecimento.

Patrocínio:

FAPESP, CNPq e FINEP

CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS DESTA DISSERTAÇÃO:

- 1) Redação de uma monografia sobre refinamento de estruturas cristalinas por técnica de mínimos quadrados.
- 2) Refinamento da estrutura cristalina do formato de zinco bi-hi-dratado puro e dopado com Mn^{++} .

ÍNDICE

AGRADECIMENTOS

INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO I - Métodos dos Mínimos Quadrados-Fundamentos Matemáticos.....	5
I.1 Introdução-Distribuição Normal de Erros.....	5
I.2 Método dos Mínimos Quadrados para Medidas de uma Quantidade.....	6
I.3 Medidas efetuadas com Diferentes Graus de Exatidão.....	11
I.4 Generalização do Método dos Mínimos Quadrados.....	13
I.5 Exemplo Numérico.....	18
APÊNDICE A - Propagação de Erros.....	21
CAPÍTULO II -Medida dos Dados de Difração, Fundamentação do Processo de Refinamento e Conceituação de Alguns Parâmetros.....	23
II.1 Medidas dos Dados de Difração Através do difratômetro automático.....	23
II.2 Contador de Cintilações.....	28
II.3 Estimativa de Erro nas Medidas de Intensidade.....	30
II.4 Redução dos Dados e Estimativa de Erros nos $ F_o $	34
II.5 Objetivo do Refinamento de uma Estrutura Cristalina por Mínimos Quadrados.....	34
II.6 Fatores de Temperatura.....	37
II.7 Fator de Ocupação.....	42
II.8 Expressão Geral para Cálculo dos Módulos dos Fatores de Estrutura.....	42
CAPÍTULO III-Método de Mínimos Quadrados-Aplicação ao Refinamento de uma Estrutura Cristalina.....	45
III.1 Desenvolvimento Matemático do Refinamento.....	45

III.2	Matriz de Correlação.....	48
III.3	Cálculo do Desvio Padrão.....	49
III.4	Índice de Discordância R.....	52
III.5	Cálculo das Derivadas $\partial F_c /\partial p_j$	53
III.6	Solução das Equações Normais (Singularidades)...	55
III.7	Dimensão das Equações Normais no Refinamento de uma Estrutura Cristalina-Aproximação por Blocos Diagonais.....	56
III.8	Vantagens do Uso do Método.....	58
III.9	Escolha de um Sistema de Pesos.....	59
III.10	Reflexões Eliminadas no Refinamento por Mínimos Quadrados.....	61
III.11	Roteiro Geral para o Refinamento de uma Estrutura Cristalina.....	62
III.12	Nota sobre o Refinamento de Macromoléculas.....	64
CAPÍTULO IV- Estudos Preliminares e Obtenção dos Dados Experimentais.....		66
IV.1	Estudos Preliminares.....	66
IV.2	Obtenção dos Dados Experimentais.....	76
CAPÍTULO V - Refinamento das Estruturas Cristalinas dos Compostos Formato de Zn Puro e Dopados com Manganês nas Concen- trações de 5 at% e 9 at%.....		85
V.1	Introdução.....	85
V.2	Refinamento da Estrutura do Composto Formato de Zinco Puro.....	86
V.3	Discussão.....	88
V.4	Refinamento das Estruturas dos Compostos Forma - do de Zinco Dopado com Manganês 5% e 9%.....	98
V.5	Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros....	104
RESUMO.....		119
ABSTRACT.....		120
BIBLIOGRAFIA.....		121

INTRODUÇÃO

A investigação de cristais por Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) pode ser vista como complementar à investigação por raios-X. Usando raios-X determinamos completamente a estrutura cristalina, medindo ângulos e distâncias interatômicas em valores absolutos.

A principal contribuição de EPR à Cristalografia surge quando o cristal contém um complexo paramagnético- como por exemplo / $\text{Mn}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, podendo-se inferir propriedades do complexo, tais como simetria e pequenas distorções, ou mesmo alguma indicação da natureza dos átomos ou moléculas rodeando o íon paramagnético⁴³. Por outro lado a Cristalografia determinando completamente a estrutura cristalina, contribui para a interpretação dos resultados obtidos em EPR.

Por técnica de EPR, o íon Mn^{++} ($3d^5$), no estado fundamental $^6S_{5/2}$ tem sido exaustivamente estudado por diversos autores^{35, 43, 44, 45}. Em particular, o sal $(\text{Mn-Zn})(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ teve seu espectro de absorção paramagnética investigado detalhadamente por Ingram⁴⁴. As medidas efetuadas referem-se a espectros obtidos usando-se 1% de impureza paramagnética (Mn^{++}) no sal isomorfo $\text{Zn}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. (Segundo Groth³⁹, os formatos monoclinicos de manganês, zinco, cádmio e cobre/são isomorfos, de composição $\text{M}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Ingram analisou os cinco grupos de seis linhas hiperfinas que constituem o espectro do $(\text{Mn-Zn})(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em termos dos desdobramentos eletrônicos e simetrias do campo cristalino e constatou a presença de 2 íons Mn^{++} por cela unitária.

O complexo magnético no formato misto, tem forma de um octaedro, com o íon central paramagnético coordenando-se a seis átomos vizinhos. O resultado da determinação de estrutura por difração / de raios X indica a presença de quatro íons metálicos por cela unitária na estrutura dos formatos $\text{M}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, distribuídos em dois grupos, ocupando respectivamente dois conjuntos de posições especiais do grupo espacial $P2_1/c$, com vizinhanças bastante diferentes^{36, 37}. Desta forma, o íon $\text{M}(1)$ situado no centro do octaedro em $(0 \ 1/2 \ 1/2)$ coordena-se a apenas grupos formatos, e o íon $\text{M}(2)$, situado no centro do octaedro em $(1/2 \ 0 \ 1/2)$ etc... coordena-se a quatro moléculas de água e dois formatos,

Constatamos portanto a existência de uma discordância quanto ao número de íons Mn^{++} por cela unitária determinado por EPR (dois íons) e por difração de raios-X (quatro íons). De forma a explicar esta discordância, julgamos que, ao substituir o Zn^{++} na rede de formato de zinco o íon Mn^{++} ocuparia preferencialmente um dos conjuntos de posições equivalentes, dando como consequência, nas experiências de EPR, a conclusão de que existem apenas dois íons Mn^{++} por cela unitária.

Nos propusemos então, como objetivo do presente trabalho, obter, através de técnica de refinamento do cristal misto, alguma indicação da substituição preferencial do Mn^{++} no retículo do formato de zinco. Consideramos duas possibilidades para obtermos tal indicação:

- através de técnica de refinamento do fator de ocupação do íon Mn^{++} no retículo dos formatos mistos;

- através da análise de distorções existentes na estrutura cristalina refinada dos cristais de formato de zinco puro e dopados com manganês 5% e 9%, já que o íon paramagnético Mn^{++} tem substituição preferencial em sítios cuja simetria seja a menor possível- associados a níveis mínimos de energia. Portanto, no compostos formato de zinco, a substituição do íon Mn^{++} far-se-ia preferencialmente no centro do octaedro que apresentasse / maior distorção.

Redigimos a dissertação obedecendo ao seguinte esquema:

- No Capítulo I apresentamos uma monografia detalhada sobre o método matemático de mínimos quadrados- usado / para determinação da melhor curva de ajuste a um conjunto de dados experimentais;

- No Capítulo II apresentamos conceitos básicos de Cristalografia necessários para a compreensão do Capítulo / III;

- No Capítulo III aplicamos o método dos mínimos qua

drados no refinamento de estruturas cristalinas no espaço recíproco , e discutimos tópicos relacionados a este assunto, tais como: cálculo dos desvios padrão dos dados de difração medidos através do difratômetro CAD-4, escolha de um sistema de pesos para se efetuar o refinamento, problemas de singularidades na matriz de mínimos quadrados, etc..

- No Capítulo IV iniciamos a descrição do trabalho / experimental realizado e discutimos correções (absorção, extinção) que podem ser efetuadas nos dados difratados de forma a melhorarmos os resultados obtidos no refinamento de estruturas cristalinas;

- No Capítulo V apresentamos o processo de refinamento por mínimos quadrados das estruturas dos cristais formato de zinco puro e dopado com manganês nas concentrações de 5% e 9%, e confrontamos os resultados obtidos com os resultados provenientes da técnica / de EPR.

CAPÍTULO I

MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS FUNDAMENTOS MATEMÁTICOS

- I.1 Introdução- Distribuição Normal de Erros
- I.2 Método dos Mínimos Quadrados para Medidas de uma Quantidade
 - I.2.a Definição do Método dos Mínimos Quadrados
 - I.2.b Razão da Minimização por Mínimos Quadrados
 - I.2.c Cálculo do Valor Mais Provável
 - I.2.d Desvios Padrão
- I.3 Medidas Efetuadas com Diferentes Graus de Exatidão
 - I.3.a Atribuição de Peso às Medidas
 - I.3.b Desvios Padrão
- I.4 Generalização do Método dos Mínimos Quadrados
 - I.4.a O Método
 - I.4.b Desvio Padrão
- I.5 Exemplo Numérico

CAPÍTULO I

MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS-FUNDAMENTOS MATEMÁTICOS

I.1 Introdução- Distribuição Normal de Erros

Sabemos que a observação de um fenômeno é incompleta quando dela não resultar uma informação quantitativa. Obtemos esta informação medindo uma propriedade física. Quanto maior a exatidão da medida, melhor será o nosso conhecimento acerca do fenômeno físico envolvido.

Através do tempo o homem continuamente aperfeiçoou as formas de medir, reduzindo a um mínimo a perturbação que esta forma de medir causa no sistema que está sendo observado.

Ocorre também que, devido a inevitáveis imperfeições nos dispositivos de medidas ou limitações impostas por nossos sentidos que devem registrar a informação (visão ou audição), todas as medidas efetuadas são afetadas em determinado grau por certos "erros experimentais".

Somente consideramos satisfatória a técnica de medida, quando a perturbação introduzida sobre a quantidade seja desprezível face ao seu erro experimental.

Como consequência dos erros experimentais caóticos, diversas medidas de uma mesma quantidade diferem entre si. Uma fórmula matemática ^{semi}empírica que descreve a distribuição destes erros acidentais em i números conjuntos de medidas experimentais é a fórmula de Gauss, também denominada função de erros normal:

$$F(y) = B e^{-h^2(y-u)^2}$$

onde B, h e u são constantes, e y é o valor obtido de uma medida.

A função F(y)- distribuição contínua de probabilidade, fornece a densidade de probabilidade de observação de um valor y da quantidade medida. Na Figura 1.1 temos graficada uma distribuição de Gauss F(y).

Figura 1.1
Distribuição normal de erros

Analisando esta figura, vemos que não há sentido em procurarmos a probabilidade de obtenção de uma medida com valor exato y , mas sim, a probabilidade de obtenção da medida num intervalo y a $y + dy$ (área sombreada sob a curva da Figura 1.1).

Então

$$\int_y^{y+dy} F(y) dy$$

representa a probabilidade que uma medida caia dentro do intervalo y a $y+dy$.

É claro que a probabilidade de uma medida cair em algum lugar da distribuição é unitária:

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(y) dy = 1$$

I.2 Método dos Mínimos Quadrados para medidas de uma Quantidade

I.2a Definição do Método de Mínimos Quadrados

Vimos que a existência de erros experimentais caóticos faz com que diversas medidas de uma mesma quantidade difiram entre si, e que ~~habitualmente~~ a distribuição destes erros experimentais obedece à lei Gaussiana.

Uma vez obtido o conjunto de medidas, o problema que se apresenta é o de se estabelecer a medida que melhor descreveria a quantidade em questão.

Em 1806 Legendre¹ propôs o princípio de que o valor mais provável da quantidade é obtido do conjunto de medidas pelo valor que minimize a soma dos quadrados dos desvios daquelas medidas. Nesta derivação Legendre baseou-se nas propriedades da função de Gauss- ou lei normal de distribuição de erros.

Na Figura 1.2 representamos os dados observados por pontos (x_1, y_1) , $(x_2, y_2) \dots (x_n, y_n)$.

Neste gráfico, para um dado valor de x qualquer, a variação casual sofrida por y corresponde a uma variação vertical, e é imediato medirmos a distância vertical Δ que separa cada ponto da curva C traçada. Na literatura, esta diferença é designada como desvio, erro ou resíduo, e pode ser positiva, negativa ou nula².

Figura 1.2
Curva de ajustamento aos dados experimentais

Pelo critério de Legendre definimos como a melhor curva de ajustamento aos dados experimentais aquela que tem a propriedade de apresentar o mínimo valor de

$$\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 + \dots$$

Deste modo, para nosso conjunto de medidas y_i , o valor mais provável de y é tal que minimiza a quantidade

$$\sum_{i=1}^N (y - y_i)^2 \quad (1.1)$$

onde N é o número de medidas efetuadas, e y deve ser olhado como uma variável que pode ser variada para obter o mínimo valor da função (1.1).

Este é o princípio do método dos mínimos quadrados.

Examinando a equação (1.1) notamos que esta representa N vezes a variância dos y_i , calculada a partir do valor mais provável y :⁵

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (y_i - y)^2$$

(dispersão da lei normal de distribuição de erros).

Podemos então alternativamente enunciar o método dos mínimos quadrados como:

- o valor mais provável de uma quantidade é aquele que minimiza a variância, ou

- o valor mais provável de uma quantidade é aquele que minimiza o desvio padrão das medidas, definido com a raiz quadrada da variância das observações.

1.2.b Razão da minimização por mínimos quadrados

A seguir analisaremos o porque da escolha do valor que minimiza a soma dos quadrados dos desvios das medidas como o valor que melhor descreve todo o conjunto de dados experimentais.

Assumindo que as medidas y_i efetuadas são distribuídas normalmente, a expressão geral da probabilidade de se obter uma medida num intervalo dy é dada por:³

$$P_i = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-(y-y_i)^2/2\sigma^2\right] dy$$

onde σ caracteriza a distribuição original ~~de onde y_i foi obtida~~, e y é o valor que melhor descreve o conjunto dos y_i .

A probabilidade de obtermos o conjunto completo de medidas é dado pelo produto das probabilidades particulares, na forma

$$P = P_1 P_2 \dots P_n = \frac{1}{(\sigma\sqrt{2\pi})^N} \exp\left[-\sum_{i=1}^N (y-y_i)^2/2\sigma^2\right] (dy)^N \quad (1.2)$$

Se y_i for um número bastante próximo ao valor y , o expoente da equação(1.2) assume um valor pequeno; conseqüentemente é muito grande a probabilidade de obtenção de tal medida.

Desta forma é muito provável obtermos medidas cujos valores sejam próximos ao valor que melhor descreve a quantidade.

Assumindo que o conjunto de medidas obtido tem distribuição normal (gaussiana) o valor mais adequado de y a ser escolhido é o que maximiza a probabilidade P do conjunto de observações obtido - equação(1.2). Denominamos tal valor como o valor mais provável de y .

Maximizamos a equação(1.2) minimizando o expoente

$$\frac{\sum (y-y_i)^2}{2\sigma^2}$$

ou seja, minimizando o fator

$$\sum (y-y_i)^2$$

que é a soma dos quadrados dos desvios das medidas em relação ao valor mais provável y , que é exatamente o princípio do método dos mínimos quadrados.

1.2.c Cálculo do valor mais provável

Para o conjunto de medidas y_i encontramos o valor mais provável y minimizando a quantidade dada pela equação(1.1), portanto

$$\frac{d}{dy} \sum_{i=1}^N (y-y_i)^2 = 0$$

Ou seja

$$\frac{d}{dy} \sum_{i=1}^N (y-y_i)^2 = \sum_{i=1}^N \frac{d}{dy} (y-y_i)^2 = \sum_{i=1}^N 2(y-y_i) = 2Ny - 2 \sum_{i=1}^N y_i = 0$$

Logo

$$y = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i \quad (1.3)$$

Portanto o valor mais adequado de y a ser usado no caso de diversas medidas de uma mesma quantidade é a média aritmética das observações.

I.2.d Desvios-Padrões

O desvio padrão do conjunto de N números y_i em relação ao valor mais provável y é dado por

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - y)^2}{N} \quad (1.4)$$

O desvio padrão do valor mais provável y pode ser encontrado usando-se a fórmula de propagação de erros (A.1), encarando a quantidade y como função de todos os y_i :

$$\sigma^2(y) = \left(\frac{\partial y}{\partial y_1}\right)^2 \sigma^2 + \left(\frac{\partial y}{\partial y_2}\right)^2 \sigma^2 + \dots = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial y}{\partial y_i}\right)^2 \sigma^2 \quad (1.5)$$

Derivando (1.3) obtemos

$$\frac{\partial y}{\partial y_i} = \frac{1}{N}$$

Portanto

$$\sigma^2(y) = \frac{\sum \sigma^2}{N^2} = \frac{N \sigma^2}{N^2} = \frac{\sigma^2}{N}$$

logo quanto maior for o número de observáveis menor será o desvio padrão do valor mais provável.

I.3 Medidas efetuadas com diferente grau de exatidão

I.3.a Atribuição de pesos às medidas

Assumindo que as medidas individuais de y_i foram obtidas por métodos diferentes e portanto tem associadas a si variâncias diferentes σ_i^2 , e assumindo também que nos diferentes métodos as medidas são distribuídas normalmente (de acordo com uma distribuição de Gauss) escrevemos a probabilidade do conjunto de medidas de forma análoga à equação(1.2)

$$P = \frac{1}{\sigma_1 \sigma_2 \dots \sigma_N (\sqrt{2\pi})^N} \exp \left[- \sum \frac{(y-y_i)^2}{2\sigma_i^2} \right] (dy)^N$$

Neste caso a soma de mínimos quadrados vem dada por

$$\sum \frac{(y-y_i)^2}{2\sigma_i^2}$$

Para maximizar P, minimizamos a soma, na condição

$$\frac{d}{dy} \sum \frac{(y-y_i)^2}{2\sigma_i^2} = 0$$

o que fornece

$$y = \frac{\sum y_i / \sigma_i^2}{\sum 1 / \sigma_i^2} \quad (1.6)$$

Portanto no cálculo de diversas quantidades cujas variâncias são conhecidas, o valor mais provável do conjunto de medidas não é um simples valor médio de y_i , mas sim uma média ponderada, na qual cada peso ω_i é a recíproca da variância associada à distribuição original correspondente:

$$\omega_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (1.7)$$

Tal sistema de pesos é denominado sistema de pesos absolutos. O uso deste sistema de pesos propicia a melhor estimativa que podemos fazer acerca do valor mais provável y que descreve as diversas quantidades.

I.3.b. Desvios padrão

Frequentemente utilizamos na prática, ao invés de pesos absolutos, pesos relativos das observações:

$$\sigma_i^2 = K/\omega_i \quad (1.7a)$$

onde K é o fator de proporção.

Por considerações estatísticas pode-se mostrar que⁵

$$\sum_{i=1}^N \omega_i (y_i - y)^2 = KN$$

onde y é o valor mais provável dado por (1.6). Utilizando então este valor de K na expressão (1.7a) escrevemos⁴ a variância do valor individual y_i em relação ao valor mais provável y:

$$\sigma_i^2 = \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i (y_i - y)^2}{N \omega_i}$$

Obtemos o desvio padrão do valor mais provável y de forma análoga a descrita no item 1.2.d, usando as eq. (A1), (6), (7) e (7a)

$$\sigma^2(y) = \sum \left(\frac{\partial y}{\partial y_i} \right)^2 \sigma_i^2 = \left(\sum \frac{1}{\sigma_i^2} \right)^{-1}$$

$$\frac{1}{\sigma^2(y)} = \sum_i \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (1.8)$$

ou seja, a variância da média ponderada é menor que qualquer das varian

cas individuais.

1.4 Generalização do método dos mínimos quadrados

1.4.a O método

Suponhamos agora que um certo experimento determinamos valores experimentais q_i de n diferentes quantidades:

$$q_1, q_2, \dots, q_n$$

e que cada uma destas n quantidades observadas é função de um conjunto de $m < n$ incógnitas p_j

$$f_i(p_1, p_2, \dots, p_m) \quad i=1 \dots n$$

cujas magnitudes desejamos determinar. Para determinação destas magnitudes é necessário resolver o sistema de equações condicionais:

$$f_i(p_1, p_2, \dots, p_m) - q_i = 0 \quad i=1 \dots n \quad (3.9)$$

Se $n > m$ este sistema é incompatível. Para equações condicionais lineares escrevemos (3.9) como

$$\begin{aligned} q_1 &= a_{11}p_1 + a_{12}p_2 + \dots + a_{1m}p_m \\ q_2 &= a_{21}p_1 + a_{22}p_2 + \dots + a_{2m}p_m \\ &\vdots \\ q_n &= a_{n1}p_1 + a_{n2}p_2 + \dots + a_{nm}p_m \end{aligned} \quad (3.10)$$

Como porém ocorrem inevitáveis erros experimentais Δ_i associados a cada quantidade q_i , então (3.10) é reescrita como⁵

$$q_1 = a_{11}p_1 + a_{12}p_2 + \dots + a_{1m}p_m + \Delta_1$$

$$q_2 = a_{21}p_1 + a_{22}p_2 + \dots + a_{2m}p_m + \Delta_2 \quad (3.11)$$

$$q_n = a_{n1}p_1 + a_{n2}p_2 + \dots + a_{nm}p_m + \Delta_n$$

Da equação(3.11) podemos escrever o residual

$$\Delta_i = q_i - \sum_{j=1}^m a_{ij} p_j \quad (3.12)$$

isto é, a diferença entre os valores "observados" e "calculados" de $q_i^{(6)}$.

Usando notação matricial podemos reescrever as equações observadas sem peso(3.11) sucintamente como

$$a p = q + d \quad (\text{sendo } d_i = -\Delta_i)$$

onde p , q e d são matrizes colunas tendo m , n e n elementos respectivamente e a é uma matriz retangular $n \times m$.

Multiplicando-se ambos os lados da i -ésima equação observada(3.11) por $\sqrt{w_i}$ definimos uma equação ponderada

$$\sqrt{w_i} \sum_{j=1}^m a_{ij} p_j + \sqrt{w_i} \Delta_i = \sqrt{w_i} q_i \quad (i=1, \dots, n) \quad (3.13)$$

Atribuímos desta forma aos valores calculados e observados das quantidades q_i pesos w_i que representam estimativas relativas da exatidão com que as observáveis foram medidas. Esta possibilidade de seleção dos valores medidos para os cálculos é uma das vantagens do uso do método de mínimos quadrados.

Fazendo as correspondências

$$A_{ij} = \sqrt{w_i} a_{ij} \quad (3.14a)$$

$$Q_i = \sqrt{w_i} q_i \quad (3.14b)$$

$$E_i = \sqrt{\omega_i} \Delta_i \quad (1.14c)$$

Escrevemos (1.13) em notação matricial

$$Q = A p + E$$

De acordo com o princípio de Legendre, para o sistema mais provável de valores das incógnitas, a soma dos quadrados dos desvios

$$\phi = \sum_{i=1}^n E_i^2 = \sum_{i=1}^n \omega_i \Delta_i^2 \quad (1.15)$$

será mínima.

Ou seja, a condição de ϕ ser mínima é obtida quando suas derivadas em relação aos parâmetros p_j , é nula, para $j=1\dots m$:

$$\frac{\partial \phi}{\partial p_j} = 0$$

ou

$$\sum_{i=1}^n \omega_i \Delta_i \frac{\partial \Delta_i}{\partial p_j} = 0 \quad (1.16)$$

Derivando a equação (1.12) com relação a p_j vem que

$$\frac{\partial \Delta_i}{\partial p_j} = - a_{ij} \quad (1.17)$$

Substituindo (1.12) e (1.17) em (1.16) vem que

$$\sum_{i=1}^n \omega_i \left(q_i - \sum_{j=1}^m a_{ij} p_j \right) a_{ij} = 0$$

$$\sum_{i=1}^n \omega_i a_{ij} \left(q_i - \sum_{j=1}^m a_{ij} p_j \right) = 0$$

ou pela propriedade distributiva

$$\sum_{i=1}^n \omega_i a_{ij'} \sum_{j=1}^m a_{ij} p_j = \sum_{i=1}^m \omega_i a_{ij'} q_i \quad (4.18)$$

Destacamos que a primeira somatória à esquerda é efetuada apenas sobre os índices i , portanto para cada $j'=1\dots m$ existe uma particular equação análoga a(4.18).

Temos portanto m equações correspondentes aos m valores positivos de j' , denominadas equações normais.

Resolvendo este sistema de equações encontramos os valores dos parâmetros p_j que melhor satisfazem o princípio de Legendre.

Sob a forma matricial escrevemos(4.18) como

$$M p = C \quad (4.19)$$

onde

$$C_{j'} = \sum_{i=1}^n \omega_i a_{ij'} q_i \quad (4.20)$$

$$M_{j'j} = \sum_{i=1}^n \omega_i a_{ij'} a_{ij} \quad (4.21)$$

onde o índice $j'=1\dots m$, se refere ao particular j da função de minimização.

Usando(4.12a) e (4.12b) podemos também verificar que

$$M = A^T A \quad (4.22)$$

$$C = A^T Q$$

onde A^T é a transposta de A e M é simétrica ($M_{ij}=M_{ji}$).

Matematicamente demonstra-se que se(4.17) tem solução existe a matriz inversa M^{-1} , logo multiplicando-se ambos os lados da equação (4.18) por esta matriz vem que

$$M^{-1} M p = M^{-1} c$$

ou

$$p = M^{-1} c \quad (1.23)$$

que fornece os valores dos p_j que melhor satisfazem o princípio de Legendre.

O método dos mínimos quadrados foi originalmente desenvolvido para o caso no qual as equações de partida(1.10) fossem lineares.

Neste caso, o método provê um procedimento computacional para derivação das soluções consideradas ideais para o sistema de equações.

Podemos porém aplicar o método de mínimos quadrados a equações não lineares (extensão de Gauss), usando uma "linearização" provocada pela expansão da expressão não linear em série de Taylor sobre um conjunto de valores iniciais das constantes desconhecidas. No Capítulo III desenvolveremos este aspecto, fazendo a aplicação do método de mínimos quadrados ao refinamento de estruturas cristalinas.

1.4.b Desvio-Padrão

Para derivação da expressão geral dos desvios-padrão, supomos que o parâmetro p_j determinado pelo processo de mínimos quadrados esteja afetado de um pequeno erro, que denominamos δp_j . Então podemos escrever a função f em série de Taylor

$$f(p_j + \delta p_j) \approx f(p_j) + \delta p_j \frac{\partial f(p_j)}{\partial p_j} \quad (1.24)$$

aproximada pelos dois primeiros termos. Os valores mais prováveis dos parâmetros p_j estão determinados pela equação(1.23).

Como vimos no final do tópico anterior, se a função f não fosse linear, poderíamos linearizá-la expandindo-a exatamente na forma expressa pela equação(1.24), uma vez fornecidos valores iniciais aos p_j . No Capítulo III, aplicando o método dos mínimos quadrados, obtemos os valores dos δp_j e a expressão da variância (eq. 1.46) dada por

$$\sigma^2(p_j) = \frac{1}{M_{jj}} \frac{\sum \omega_i \Delta_i^2}{(n-m)} \quad (1.25)$$

onde M_{jj} é o j-ésimo elemento diagonal da matriz M , n é o número de observações e m é o número de parâmetros.

Usando pesos absolutos, conduzimos este desvio-padrão a um mínimo (eq. 1.7)) dado por

$$\sigma^2(p_j) = \frac{1}{M_{jj}} \quad (1.25a)$$

1.5. Exemplo Numérico

De acordo com Whittaker e Robinson⁷ o exemplo seguinte foi utilizado por Gauss para ilustrar o método dos mínimos quadrados.

Supor que haja 4 equações para ajuste de 3 parâmetros:

$$p_1 - p_2 + 2p_3 = 3$$

$$3p_1 + 2p_2 - 5p_3 = 5$$

$$4p_1 + p_2 + 4p_3 = 21$$

$$-2p_1 + 6p_2 + 6p_3 = 28$$

Os desvios padrão das observações é tal que o desvio padrão da quarta observação é o dobro do que o das restantes, então $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3 = 1$ e $\omega_4 = 1/4$.

As equações observadas escritas com peso são idênticas às iniciais, com exceção da quarta, que multiplicada por $\sqrt{1/4}$ agora se escreve

$$-p_1 + 3p_2 + 3p_3 = 14$$

Temos então pelas equações (1.14a) e (1.14b)

$$A = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 2 \\ 3 & 2 & -5 \\ 4 & 1 & 4 \\ -1 & 3 & 3 \end{pmatrix} \quad Q = \begin{pmatrix} 3 \\ 5 \\ 21 \\ 14 \end{pmatrix}$$

portanto, usando a eq (1.22)

$$M = A^T A = \begin{pmatrix} 27 & 6 & 0 \\ 6 & 15 & 1 \\ 0 & 1 & 54 \end{pmatrix} \quad (26)$$

$$C = A^T Q = \begin{pmatrix} 88 \\ 70 \\ 107 \end{pmatrix}$$

Neste estágio temos as equações normais na forma matricial. Por procedimento matemática usual invertamos a matriz M

$$M^{-1} = \begin{pmatrix} 809 & -324 & 6 \\ -324 & 1458 & -27 \\ 6 & -27 & 369 \end{pmatrix} \div 19899$$

Pela equação (1.23), obtemos os p 's:

$$p_1 = 2,470 \quad p_2 = 3,551 \quad e \quad p_3 = 1,916$$

como soluções por mínimos quadrados. Substituindo estas soluções nas

equações observadas sem peso obtemos

$$\begin{aligned}\Delta_1 &= +0,249 & \Delta_2 &= +0,067 & \Delta_3 &= -0,095 & \Delta_4 &= \\ &= -0,141\end{aligned}$$

Usando a equação (4.25) calculamos as varianças dos parâmetros:

$$\sigma^2(p_1) = 0,0804 \times \frac{809}{19899} \dots$$

e finalmente

$$\sigma(p_1) = 0,057 \quad \sigma(p_2) = 0,077 \quad \text{e} \quad \sigma(p_3) = 0,039 .$$

APÊNDICE A

PROPAGAÇÃO DE ERROS

Se uma quantidade Q é determinada pelas quantidades $q_1, q_2, \dots$ segundo a relação $Q=Q(q_1, q_2, \dots)$, a variância da média de Q relaciona-se com as variâncias das médias de $q_1, q_2, \dots$ segundo³

$$\sigma^2(Q) = \left(\frac{\partial Q}{\partial q_1}\right)^2 \sigma(q_1)^2 + \left(\frac{\partial Q}{\partial q_2}\right)^2 \sigma(q_2)^2 + \dots \quad (A.1)$$

CAPÍTULO II

MEDIDA DOS DADOS DE DIFRAÇÃO, FUNDAMENTAÇÃO DO PROCESSO DE REFINAMENTO E CONCEITUAÇÃO DE ALGUNS PARÂMETROS

- II.1 Medida dos Dados de Difração através do Difratômetro Automático
- II.2 Contador de Cintilações
- II.3 Estimativa de Erros nas Medidas de Intensidade
- II.4 Redução dos Dados e Estimativa de Erros nos $|F_o|$
- II.5 Objetivo do Refinamento de uma Estrutura Cristalina por Mínimos Quadrados
- II.6 Fatores de Temperatura
- II.7 Fator de Ocupação
- II.8 Expressão Geral par Cálculo do Módulo do Fator de Estrutura

CAPÍTULO II

MEDIDA DOS DADOS DE DIFRAÇÃO, FUNDAMENTAÇÃO DO PROCESSO DE REFINAMENTO E CONCEITUAÇÃO DE ALGUNS PARÂMETROS

II.1 Medidas dos dados de difração através do difratômetro automático

Para coleta dos dados de difração de Raios-X da amostra usamos no nosso laboratório um difratômetro automático CAD-4 da ENRAF NONIUS, acoplado a um computador PDP 11.

O controle do computador nos permite trabalhar no difratômetro usando duas geometrias: a convencional, eureliana, de coordenadas $\chi/\phi/\omega$, ou a kappa, de coordenadas $\kappa/\phi/\omega$.

Na Fig.2.1 apresentamos esquematizadas as duas geometrias, colocadas em ângulos correspondentes nos dois sistemas (Eureliano e Kappa). Vemos que ambas as geometrias exibem quatro eixos ($\chi/\phi/\omega/2\theta$ ou $\kappa/\phi/\omega/2\theta$) que se interceptam no centro do difratômetro. Os três primeiros eixos são usados para ajustar a orientação do cristal e trazer determinado ponto do retículo recíproco à posição de reflexão. O quarto eixo, 2θ , é usado para posicionar o contador de cintilações, que efetua registro de intensidade das reflexões.

O cristal é montado sobre uma cabeça goniométrica rosqueada em torno do eixo ϕ . No sistema Kappa, o suporte do eixo ϕ situa-se sobre o bloco suporte do eixo kappa, formando entre os dois eixos um ângulo de 50° . A intersecção entre os eixos kappa e omega ocorre também em ângulo de 50° . No sistema Eureliano estas intersecções ocorrem em ângulos de 90° .

A posição zero de rotação de kappa é definida onde os eixos ϕ e ω coincidem (ver Fig.2.2). Na posição $\omega=0$ e $2\theta=0$ temos respectivamente o bloco kappa e o contador na direção oposta ao feixe de Raios-X. As direções positivas de rotação para os três ângulos estão indicadas na Fig.2.2

A principal vantagem do uso do sistema Kappa é a de pro

$$[\omega_e] \cdot [\chi] \cdot [\phi_e] = [\omega_k] \cdot [\chi] \cdot [\phi_k]$$

$$\sin \frac{\chi}{2} = \sin \frac{\pi}{3.6} \cdot \sin \frac{K}{2}$$

$$\omega_k = \omega_e - \delta$$

$$\tan \delta = \cos \frac{\pi}{3.6} \cdot \tan \frac{K}{2}$$

Figura 2.1

Montagem de um mesmo cristal em ângulos correspondentes nos goniômetros convencional (que utiliza o berço de Euler), e o Kappa (que utiliza sistema de eixos kappa).

Figura 2.2
Difratômetro Kappa

piciar rotação completa em ω sem que haja colisão entre o gonios-tato e colimadores. O acesso é obstruído apenas quando a cabeça goniométrica ou o colimador do contador tocam o bloco colimador do feixe de Raios-X.

Devido à rotação possível em ω , sem o problema de colisão, as reflexões podem ser observadas num intervalo de pelo menos 200° em ϕ .

A seguir analisaremos o processo de coleta dos dados de difração.

Sabemos que a condição necessária para a ocorrência de certa reflexão é convenientemente descrita pela geometria da esfera de reflexão, ou esfera de Ewald⁸. Na Fig.2.3 apresentamos esta geometria. O feixe de radiação incidente $\vec{S}_0$, de comprimento de onda λ passa pelo centro da esfera de reflexão de raio $1/\lambda$ e pela origem do espaço recíproco O.

A reflexão correspondente ao particular vetor recíproco $\vec{H}(hkl)$ ocorre quando movemos este vetor até colocar sobre a superfície da esfera o ponto de índices de Miller (hkl) situado sobre a extremidade do vetor $\vec{H}$. Nesta condição, o feixe de radiação difratada s origina-se no centro da esfera de Ewald e temos satisfeita a condição de Bragg para reflexão: $\vec{S}_0$ e $\vec{S}$ formam com a normal $\vec{n}$ ao plano (hkl) ângulos θ iguais e o vetor recíproco $\vec{H}(hkl)$ é perpendicular a este plano.

Examinando a geometria do nosso difratômetro (Fig.2.2) vemos que, como o ajuste da posição do contador é feito por movimento de rotação do eixo 2θ , e que este é um eixo vertical com relação à base do aparelho, o plano contendo o feixe incidente $\vec{S}_0$ e o difratado $\vec{S}$ deve estar em posição horizontal (plano horizontal) para que seja mecanicamente possível ao contador efetuar o registro da intensidade da reflexão.

Segue-se então duas etapas:

- na primeira etapa por meio de rotações χ ou κ o vetor recíproco $\vec{H}$ cuja intensidade desejamos medir é colocado no plano horizontal;

- na segunda etapa, movemos este vetor recíproco no plano horizontal com respeito ao feixe incidente $\vec{S}_0$ até que satisfaça

Figura 2.3

- a) Geometria da esfera de Ewald; b) Movimentos ω e 2θ no plano horizontal do difratômetro Kappa

a condição de Bragg- ver Fig.2.3b.

Para efetuar o registro da reflexão, podemos usar dois métodos: o da varredura ω ou 2θ .

Na varredura ω , o registro da intensidade da reflexão é feito com o contador estacionário enquanto o cristal sofre rotação ω , na varredura 2θ o contador sofre rotação duas vezes mais rápida que o cristal ($\Delta 2\theta = 2\Delta\omega$).

A ação das varreduras ω e 2θ na rede recíproca corresponde a respectivamente varrermos horizontal ou diagonalmente a reflexão colocada num eixo de Weissenberg (fotografia de nível zero).

A vantagem da varredura 2θ é a de propiciar nítida observação das radiações de fundo B_1 e B_2 . Por esta razão, esta varredura é preferida.

Registramos então a intensidade e ângulos correspondentes da reflexão $\vec{H}$.

Finalizando destacamos que, por meio da varredura ϕ , podemos obter um conjunto de medidas de intensidade referentes a uma mesma reflexão. Isto se faz da seguinte maneira: uma vez registrada a reflexão, efetuamos rotação do cristal com respeito ao eixo ϕ e, por meio de reajustes nos eixos κ e ω trazemos novamente o vetor recíproco $\vec{H}$ em posição de reflexão.

Para um cristal perfeito de forma esférica, as intensidades registradas para as diversas reflexões deveriam ser idênticas, já que a trajetória percorrida pelos Raios-X dentro do cristal seriam as mesmas nas diferentes posições de reflexão.

Porém, normalmente os cristais que dispomos têm forma irregular, então observamos uma pequena variação no registro de intensidades da reflexão com a varredura ϕ . Baseados então neste conjunto de intensidades, podemos efetuar correções empíricas de absorção/ de Raios X nas intensidades dos feixes difratados pela amostra cristalina^{10,10a}.

II.2 Contador de Cintilações

No registro das intensidades de Raios-X difratadas pelo monocristal, utilizamos um contador de cintilações, cujo funcionamento se baseia no fenômeno de foto-luminescência.

Figura 2.4
Detetor de cintilações

Na Fig.2.4 esquematizamos um tubo fotomultiplicado de cintilações.

Os Raios-X difratados pela amostra são absorvidos por um cristal luminescente- por exemplo iodeto de sódio contendo traços de Talio- NaI(Tl) . A absorção desta energia, causando ionização e excitação das moléculas por processos de efeito fotoelétrico, espalhamento Compton e produção de pares⁹, provoca uma emissão luminosa imediata no cristal de NaI(Tl) , sendo irradiados fótons em todas as direções. O refletor colocado em volta do cristal luminescente conduz/ ao cátodo o número máximo de fótons.

Uma parcela destes fótons provoca a emissão de fotoelétrons pelo cátodo, que são acelerados sucessivamente por potenciais $V_1, V_2 \dots V_N$ (ver Fig.2.4), incidindo sobre dinodos $D_1, D_2 \dots D_N$ de material capaz de provocar emissão secundária de elétrons, fazendo portanto que o número de elétrons emitido em cada estágio cresça progressivamente até atingir o anodo numa proporção milhares de vezes maior que os elétrons iniciais emitidos pelo catodo.

O pulso de saída formado pela avalanche de elétrons é amplificado, filtrado e registrado. A altura deste pulso depende diretamente da energia dos Raios-X utilizado.

Na etapa seguinte, durante certo intervalo de tempo t , executa-se contagem do número de pulsos/segundo provenientes da medida efetuada. Quanto maior a intensidade do feixe difratado que atingiu o cristal luminescente, maior será o número de pulsos/segundo registrados pelo contador. Aumentando o período de tempo t de bombardeamento observa-se idêntido fenômeno.

Para compor a intensidade integrada da reflexão, o contador efetua ligeira varredura no ângulo θ , e a composição das contagens efetuadas forma o desenho esquematizado na Fig.2.5. A intensidade da reflexão é dada pela integral sob a curva P-~~Fig~~2.5, onde a radiação de fundo já foi subtraída.

II.3 Estimativa de Erro nas Medidas de Intensidade

Fazendo durante um período de tempo t , um grande número de observações de uma contagem particular, observamos que a distribuição

Figura 2.5
Varredura em 2θ para registro das con-
tagens que compõem a reflexão. A radia-
ção de fundo já foi subtraída.

Figura 2.6
Distribuição de Poisson

uição dos valores encontrados corresponde a uma distribuição de Poisson (ver Fig.2.6).

Indicando a provável precisão de uma contagem particular, é comum usarmos o desvio-padrão da média^{8a}:

$$\sigma^2 = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (n-\bar{n})^2 P_n}{\sum_{n=0}^{\infty} P_n} \quad (2.1)$$

onde

$$P_n \approx \frac{\bar{n}^n}{n!} e^{-\bar{n}} \quad (2.2)$$

expressa a probabilidade de observarmos certo número n de contagens no mesmo intervalo de tempo t .

O denominador da eq.(2.1) é simplesmente a soma das probabilidades de todos os resultados possíveis, portanto igual a 1:

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_n = 1$$

Introduzindo na eq.(2.1) este valor temos:

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \sum_{n=0}^{\infty} (n-\bar{n})^2 P_n = \sum_{n=0}^{\infty} (n^2 - 2n\bar{n} + \bar{n}^2) P_n \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} n^2 P_n - 2\bar{n} \sum_{n=0}^{\infty} n P_n + \bar{n}^2 \sum_{n=0}^{\infty} P_n \end{aligned} \quad (2.3)$$

Usando a eq.(2.2) chega-se a

$$\sum_{n=0}^{\infty} n P_n = \bar{n}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n^2 P_n = \bar{n}(1+\bar{n})$$

Usando-se estes resultados em (2.3) vem que

$$\sigma^2 = \bar{n}(1+\bar{n}) - \bar{n}^2 = \bar{n}$$

ou

$$\sigma = \sqrt{n} \quad (2.4)$$

fazendo $n = \bar{n}$. O desvio-padrão fracionário é então dado por:

$$\sigma = \frac{\sqrt{n}}{n} = \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (2.5)$$

Se observarmos 100 contagens, o desvio padrão é $\sigma = \sqrt{100} = 10$ e o desvio padrão relativo 0,10. Se repetirmos a medida N vezes, 70% das medidas obtidas se situarão entre 90 e 110 contagens - ou seja, dentro do desvio padrão estimado.

Se a contagem observada é 10.000 teremos desvio padrão fracionário de 0,01.

Deste modo vemos que as reflexões fortes (associadas à contagens elevadas) tem desvio padrão relativo consideravelmente menor que o das reflexões fracas (associadas à contagens pequenas).

De forma a obter medidas acuradas de intensidade das reflexões fracas, aumentamos o tempo disponível para a contagem, obtendo assim pulsos de saída formado por um número maior de contagens n e portanto estando associados a desvios-padrão relativos (eq.2.5) menores.

Para o cálculo do desvio padrão da intensidade relativa integrada da reflexão, devemos levar em conta a existência das radiações de fundo B_1 e B_2 . Para o difratômetro CAD-4 escrevemos a intensidade relativa integrada da reflexão como

$$I_{rel} = ATN \cdot NPI (C - 2(B_1 + B_2)) \quad (2.6)$$

onde ATN é o fator de atenuação usado na medida de intensidade da reflexão, NPI representa a razão entre as velocidades de varredura máxima e a utilizada para a medida em questão, C é a contagem total integrada da reflexão e B_1 e B_2 são as contagens de fundo, medidas em ambos os lados do pico, num tempo duas vezes menor que o utilizado para registrar o pico.

Nossos programas computacionais, para o cálculo do desvio padrão das intensidades relativas utilizam a expressão:

$$\sigma(I_{rel}) = NPI * ATN \sqrt{C+4(B_1+B_2)} \quad (2.7)$$

II.4 Redução dos dados e estimativa de erro nos $|F_o|$

As medidas das intensidades relativas das reflexões difratadas pelo cristal sob ação dos Raios-X são diretamente proporcionais às quantidades módulos dos fatores de estrutura relativos observados:

$$|F_o| = \frac{\sqrt{I_{rel}}}{\sqrt{L_p}} \quad (2.8)$$

onde L_p é o fator de Lorentz polarização. (ver pág 77)

Após o término da coleta dos dados de difração imediatamente convertemos as intensidades relativas medidas em módulos dos fatores de estrutura relativos observados.

O conhecimento do desvio padrão $\sigma(I_{rel})$ nos permite calcular o desvio padrão associado aos módulos dos fatores de estrutura/relativos observados. Diferenciando (2.8) obtemos

$$d|F_o| = \frac{dI_{rel}}{2\sqrt{L_p}\sqrt{I_{rel}}}$$

onde consideramos o fator Lorentz polarização desprovido de erro, já que é um fator que depende de ângulos associados à reflexão, acuradamente medidos pelo difratômetro.

Fazendo a aproximação $d|F_o| = \sigma(F_o)$ e $dI = \sigma(I)$ temos³⁴

$$\sigma(F_o) = \frac{\sigma(I_{rel})}{2\sqrt{L_p}\sqrt{I_{rel}}} \quad (2.9)$$

ou seja, o erro relativo em $|F_o|$ é justamente metade do erro relativo em I_{rel} . Esta é a expressão utilizada por nosso programa computacional para avaliação dos desvios-padrão nos $|F_o|$ relativos.

II.5 Objetivo do refinamento de uma estrutura cristalina por mínimos quadrados

Como vimos, após o término da coleta dos dados de difração de Raios-X, imediatamente convertemos as intensidades medidas em módulos do fator de estrutura observado.

Portanto, fazendo uma analogia com o Capítulo I, as quantidades q_i medidas estarão aqui descritas pelo conjunto dos $|F_O|_i$, $i=1...R$, sendo R o número de reflexões $\vec{H}$ observadas.

Por outro lado, podemos estabelecer um modelo inicial para a estrutura cristalina, ou seja, atribui parâmetros posicionais x_r, y_r, z_r e de vibração térmica isotrópica B_r aos N átomos que compõem a cela unitária.

Isto nos possibilita o cálculo das grandezas fatores de estrutura do nosso modelo segundo a expressão

$$F_H = \sum_{r=1}^N m_r f_r e^{2\pi i (hx_r + ky_r + lz_r)} \quad (2.10)$$

onde $f_r = f_{o_r} e^{-B_r \sin^2 \theta / \lambda^2}$

sendo m_r o fator de ocupação do átomo r, B_r o parâmetro térmico de vibração isotrópica deste mesmo átomo e f_{o_r} o respectivo fator de espalhamento atômico considerando o átomo em repouso. As coordenadas x_r, y_r, z_r são as coordenadas fracionárias do átomo r e h, k, l são os índices de Miller da reflexão particular caracterizada pelo vetor $\vec{H}$, para a qual estamos calculando F. O fator de vibração térmica isotrópica está relacionado com a amplitude quadrática média de vibração atômica μ segundo a expressão⁶:

$$B = 8\pi^2 \overline{\mu^2} \quad (2.11)$$

Podemos, por outro lado, escrever a expressão para o cálculo da amplitude do fator de estrutura³²:

$$|F_H|^2 = \left[\left(\sum_{r=1}^N m_r f_r \cos 2\pi (hx_r + ky_r + lz_r) \right)^2 + \left(\sum_{r=1}^N m_r f_r \sin 2\pi (hx_r + ky_r + lz_r) \right)^2 \right]^{1/2} \quad (2.12)$$

Baseados então no nosso modelo efetuamos o cálculo dos $|F_O|_i$ para cada uma das R reflexões $\vec{H}$ colhidas.

Se o modelo proposto representar aproximadamente a estrutura real, os módulos dos fatores de estrutura calculados- equação (2.12) devem estar em boa concordância com os ^{dos} ~~de~~ fatores de estrutura observados- equação (2.8).

Ou seja

$$|F_O|_i = |F_C|_i + (\Delta F)_i \quad (2.13)$$

$i=1, \dots, R$ sendo R o número de reflexões independentes colhidas.

Analisando a eq. (2.12) vemos que $|F_C|_i$ é função de uma série de parâmetros p_j , englobando os parâmetros posicionais x_r, y_r, z_r dos átomos e os de vibração térmica isotrópica B_r . É óbvio que $|F_C|$ não é uma função linear de tais parâmetros, porém, por procedimento matemático adequado (descrito a seguir, no Capítulo III) podemos aproximar $|F_C|$ a uma função linear. Logo, a equação (2.13) é semelhante à equação (1.12), e portanto, para determinar os Δ_i que propiciem máxima convergência entre $|F_O|_i$ e $|F_C|_i$ podemos aplicar o método de refinamento da estrutura por mínimos quadrados. Agora, porém, com a diferença de que, devido à aproximação feita na função $|F_C|$, o processo de refinamento da estrutura por mínimos quadrados nos proporcionará ciclicamente apenas estimativas de erros nos cálculos dos parâmetros p_j do nosso modelo.

As correções cíclicas efetuadas em tais parâmetros prosseguirão até que se tornam pequenas comparadas aos desvios-padrão a elas associados. Atingimos então o modelo isotrópico que melhor descreve nossa estrutura cristalina.

Dando prosseguimento ao refinamento passamos a considerar vibração térmica anisotrópica para os átomos, descrevendo então melhor a realidade física da estrutura. Desta forma, definimos um elipsóide de vibração orientado em qualquer direção em relação aos eixos cristalográficos, representado tensorialmente por seis componentes $B_{xx}, B_{yy}, B_{zz}, B_{xy}, B_{xz}, B_{yz}$ de um tensor simétrico.

Inserindo esta nova condição no expoente de $\vec{F}_r$ da equação (2.12), (ver item II.6) continuamos o processo de refinamento por

mínimos quadrados até obter o limite máximo de convergência entre $F_O|_i$ e $F_C|_i$.

Atingimos então o modelo que melhor descreve nossa estrutura cristalina- modelo refinado da estrutura. Efetuando então cálculos das distâncias e ângulos interatômicos devemos obter resultados compatíveis com a realidade física de nossa estrutura.

Portanto, é de suma importância acompanharmos a evolução das distâncias e ângulos interatômicos no decorrer de todo o processo de refinamento, de forma a termos assegurada a realidade física do nosso modelo.

II.6 Fatores de Temperatura

II.6.1 Introdução

A amplitude de vibração térmica de um átomo colocado / num campo de potencial harmônico isotrópico ou anisotrópico, pode ser expressa pelo deslocamento quadrático médio μ^2 do átomo em relação a sua posição de equilíbrio no retículo.

Normalmente, porém, o campo de forças restauradoras agindo sobre o átomo no retículo varia com a direção, neste caso admite-se¹¹ que a superfície descrita por μ^2 seja um elipsóide possuindo três eixos ortogonais OX, OY e OZ. A não ser que haja restrições sobre a simetria da localização dos átomos estes eixos em geral não coincidem com os eixos cristalinos¹². Por exemplo, no caso de um átomo situado sobre um eixo de ordem 2, de forma a preservar a simetria em questão, este eixo vai coincidir com um dos eixos principais elipsóide de vibração térmica anisotrópica (ver Fig.2.7).

Caracterizamos as vibrações do átomo num campo de potencial harmônico anisotrópico por meio de um tensor simétrico U, com seis componentes independentes, tal que a amplitude quadrática média de vibração na direção de um vetor unitário $\vec{e}$ é dada por³³

$$\mu^2 = \vec{e}^T U \vec{e} \quad (2.14)$$

onde $\vec{e}$ é uma matriz coluna representando o vetor $\vec{e} = (e_1, e_2, e_3)$ nos eixos cristalinos e U é um tensor simétrico com seis componentes inde -

Figura 2.7

Elipsóide de vibração térmica anisotrópica, para um átomo colocado na origem dos sistemas de eixos, tendo simetria de grupo puntual mmm. Neste caso os eixos principais do elipsóide coincidem com os eixos cristalográficos.

pendentes.

II.6.2 Fator de espalhamento atômico

A expressão geral para o cálculo do fator de espalhamento atômico do átomo r assume a forma

$$f_r = f_{or} \exp\{-\mathbf{H}^T \beta_r \mathbf{H}\} \quad (2.15)$$

onde f_{or} é o fator de espalhamento atômico para o átomo r em repouso, β_r é um escalar no caso isotrópico, no caso anisotrópico $\beta_r = v/4\pi^2$ é um tensor simétrico com seis componentes independentes, $\mathbf{H}$ é uma matriz coluna formada pelos índices de Miller hkl que representam o vetor $\vec{H}$ nos eixos recíprocos.

O expoente da eq. (2.15) pode então ser desenvolvido como

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^T \beta \mathbf{H} &= (hkl) \begin{pmatrix} \beta_{xx} & \beta_{xy} & \beta_{xz} \\ \beta_{xy} & \beta_{yy} & \beta_{yz} \\ \beta_{xz} & \beta_{yz} & \beta_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix} \\ &= \beta_{xx} h^2 + \beta_{yy} k^2 + \beta_{zz} l^2 + 2\beta_{xy} hk + 2\beta_{yz} kl + 2\beta_{xz} hl \end{aligned} \quad (2.16)$$

representando para o átomo em questão os seis parâmetros de vibração térmica independentes. Esta é a expressão utilizada pelo programa computacional nos cálculos de refinamento por mínimos quadrados. A avaliação matemática dos β_{ij} iniciais, que sofrerão refinamento por mínimos quadrados, foi pioneiramente desenvolvida por Conran^{11,11a,b} e Cruikshank¹². Nestes cálculos, paralelamente escreve-se o produto $\mathbf{H}^T \beta \mathbf{H}$ como¹³

$$\mathbf{H}^T \beta \mathbf{H} = \left(\sum_{i,j} \beta_{ij} m_i m_j \right) \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2 \quad (2.17)$$

onde $\mathbf{m}$ representa uma direção no espaço recíproco, $\beta = v/4\pi^2$ é um ten-

sor simétrico, sendo $\sum \beta_{ij} m_i m_j$ o valor de β na direção m .

Escrevendo a expressão do fator de temperatura para / certo átomo, colocando os parâmetros de vibração térmica anisotrópica β_{ij} na mesma unidade que o parâmetro de vibração térmica isotrópica B temos³⁴

$$\exp\left[-\frac{1}{4} (B_{xx} h^2 a^{*2} + B_{yy} k^2 b^{*2} + B_{zz} l^2 c^{*2} + 2B_{xy} hka^*b^* + \right. \\ \left. + 2B_{xz} hla^*c^* + 2B_{yz} klb^*c^*)\right]$$

de forma que podemos transformar os parâmetros térmicos isotrópicos de certo átomo à parâmetros térmicos anisotrópicos simplesmente colocando $B_{xx}=B_{yy}=B_{zz}=B$ e $B_{xy}=B\cos\gamma^*$. Calculamos então $\beta_{xx}=B_{xx}a^{*2}/4, \dots \beta_{xy}=B_{xy}a^*b^*/4$, e iniciamos o refinamento destes parâmetros pelo método / dos mínimos quadrados.

Quando um átomo se localiza sobre um elemento de simetria, seus parâmetros de vibração térmica anisotrópica devem preservar a simetria em questão. Desta forma, o número de parâmetros independentes na equação (2.16) diminui.

Translações e inversões não afetam o elipsoide, uma vez que preservam sua orientação. Desta forma, os parâmetros térmicos anisotrópicos de átomos situados sobre centros de simetria ($P_1, P_2/c$, por exemplo) são independentes.

Planos de reflexão e de reflexão-translação produzem o mesmo efeito de um eixo de ordem dois perpendicular a eles. Eixos helicoidais tem o mesmo efeito do eixo de rotação correspondente.

Trueblood⁹, por aplicação direta de análise vetorial, calculou o efeito causado pelas diferentes operações de simetria nos eixos principais do elipsoide, nos sistemas cristalinos monoclinico, ortorrombico, tetragonal e cúbico.

Considerando o caso isotrópico, β se torna um escalar e o fator de espalhamento atômico isotrópico tem como parte exponencial

$$\exp(-\beta H^2) = \exp(-4\pi \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}) \quad (2.18)$$

onde $H=2\text{sen}\theta/\lambda$ exprime o módulo do vetor recíproco $\vec{H}$. Usando (2.10) e (2.11)

$$\beta = 2\pi^2 \overline{\mu^2} \quad (2.19)$$

onde $\overline{\mu^2}$ é a amplitude quadrática média de vibração isotrópica.

No caso anisotrópico, vimos que a grandeza $\overline{\mu^2}$ depende da direção examinada em relação aos eixos cristalográficos, então e - quivalentemente escrevemos³³

$$\beta = 2\pi^2 U \quad (2.20)$$

onde U representa o tensor simétrico com seis componentes independentes, de forma elipsoidal.

Neste caso reescrevemos a parte exponencial da equação (2.15) como

$$\exp(-2\pi^2 \mathbf{H}_c^T U \mathbf{H}_c) \quad (2.21)$$

onde o índice c designa uma nova representação do vetor $\vec{H}$ em relação aos eixos cristalográficos, com elementos (h^*, k^*, l^*) ⁵.

Desenvolvendo então o termo

$$\mathbf{H}_c^T U \mathbf{H}_c = (h^* k^* l^*) \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{xy} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{xz} & U_{yz} & U_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h^* \\ k^* \\ l^* \end{pmatrix}$$

obtemos

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_c^T U \mathbf{H}_c = 2\pi^2 [& U_{xx} h^{*2} a^{*2} + U_{yy} k^{*2} b^{*2} + U_{zz} l^{*2} c^{*2} + 2U_{xy} h^* k^* a^* b^* + \\ & + 2U_{xz} h^* l^* a^* c^* + 2U_{yz} k^* l^* b^* c^*] \end{aligned} \quad (2.22)$$

onde os U_{ij} são os parâmetros térmicos expressos em termos da amplitude quadrática média de vibração, em Angstrom.

II.7 Fator de multiplicidade

No cálculo dos fatores de estrutura, equação (2.10), o fator de espalhamento atômico f_r é multiplicado por um fator de multiplicidade m_r , fator este que traduz informação referente a posição geral ou especial ocupada pelo átomo r no retículo cristalino.

Átomos situados em posições gerais tem fator de multiplicidade 1.

Quando deslocamos, através de operações de simetria, um átomo colocado numa posição geral, pode ocorrer que a nova localização deste átomo esteja sobre um elemento de simetria do grupo espacial envolvido. Neste caso dizemos que o átomo localizou-se sobre uma posição especial.

Átomos situados em posições especiais têm multiplicidade J/I , sendo I o número de posições equivalentes no caso de simetria geral e J o número de posições equivalentes para o caso especial de simetria. Por exemplo, para o grupo espacial $P2_1/c$, átomos ocupando posições especiais têm fator de multiplicidade 0,5, já que existem 2 posições especiais equivalentes para o caso de simetria especial, e 4 posições equivalentes para o caso de simetria geral.

(Por outro lado, o fator de ocupação pode ser utilizado para tratar estruturas desordenadas em que um átomo pode estar estatisticamente substituído por um outro. Neste caso, seguindo esquemas específicos, refinamos por mínimos quadrados este fator de ocupação).

II.8 Expressão Geral para Cálculo dos Módulos dos Fatores de Estrutura

A expressão geral para cálculo das magnitudes dos fatores de estrutura pode ser escrita como⁵

$$|F_C|_H^2 = A_H^2 + B_H^2 \quad (2.23)$$

com

$$A_H = \sum_{r=1}^N m_r f_r e^{-T_r} \cos 2\pi (\vec{H} \cdot \vec{X}_r) \quad (2.24)$$

$$B_H = \sum_{r=1}^N m_r f_r e^{-T_r} \sin 2\pi (\vec{H} \cdot \vec{X}_r) \quad (2.25)$$

onde m_r é o fator de ocupação do átomo, N é o número total de átomos na cela unitária, $\vec{X}_r$ é o vetor cujos componentes são as coordenadas/fracionárias do átomo r , f_r é o fator de espalhamento atômico do átomo r e $\vec{H}$ é o vetor recíproco da reflexão (hkl) .

Admitindo vibração térmica anisotrópica para os átomos, escrevemos os parâmetros de temperatura T_r na rede recíproca como (equação 2.16)

$$T_r = h^2 \beta_{xx} + k^2 \beta_{yy} + l^2 \beta_{zz} + 2\beta_{xy} hk + 2\beta_{xz} hl + 2\beta_{yz} kl$$

Quando a vibração térmica é isotrópica este termo se reduz a (equação 2.18)

$$T_r = 4\beta_r \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}$$

ou, fazendo $\beta = B/4$

$$T_r = B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (2.26)$$

CAPÍTULO III

MÉTODO DE MÍNIMOS QUADRADOS- APLICAÇÃO AO REFINAMENTO DE UMA ESTRUTURA CRISTALINA

- III.1 Desenvolvimento Matemático do Refinamento
- III.2 Matriz de Correlação
- III.3 Cálculo do Desvio Padrão
- III.4 Índice de Discordância R
- III.5 Cálculo das Derivadas $\partial |F_c| / \partial p_j$
- III.6 Solução das Equações Normais (Singularidades)
- III.7 Dimensão das Equações Normais no Refinamento de uma Estrutura Cristalina- Aproximação por Blocos Diagonais
- III.8 Vantagens do Uso do Método
- III.9 Escolha de um Sistema de Pesos
- III.10 Reflexões eliminadas do Refinamento por Mínimos Quadrados
- III.11 Roteiro Geral para Refinamento de uma Estrutura Cristalina
- III.12 Nota sobre o Refinamento de Macromoléculas

CAPÍTULO III

MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS

APLICAÇÃO AO REFINAMENTO DE UMA ESTRUTURA CRISTALINA

III.1 Desenvolvimento Matemático do Refinamento

A quantidade a ser minimizada é dada por

$$\phi = \sum_{i=1}^R \omega_i (\Delta F)_i^2 = \sum_{i=1}^R \omega_i (|F_o|_i - K|F_c|_i)^2 \quad (3.1)$$

onde a soma é feita sobre todos os fatores de estrutura independentes, K é o fator de escala e ω é o peso dado à uma reflexão (equação idêntica a eq.(1.15) do Cap.I).

Como vimos, para aplicação direta do método dos mínimos quadrados no refinamento da estrutura cristalina, necessitamos linearizar os $|F_c|_i$ - eq.(2.12). Para facilidade dos cálculos englobemos os m parâmetros de todos os átomos da estrutura definindo a quantidade p_j , tal que, por exemplo, p_1 corresponda ao fator de escala (idêntico para todos os átomos da estrutura); p_2, p_3 e p_4 correspondam aos parâmetros posicionais do primeiro átomo, $p_5 \dots p_{10}$ correspondam / aos parâmetros de vibração anisotrópica deste mesmo átomo; p_{11}, p_{12} e p_{13} sejam os parâmetros posicionais do átomo $r=2$, e assim por diante.

De forma a obter equações lineares, supomos que as coordenadas p_j dos átomos do modelo defiram por uma pequena quantidade δ das coordenadas reais dos átomos da estrutura - dadas então por $p_j + \delta p_j$. Neste caso podemos efetuar o cálculo dos $|F_c|$ por série de Taylor, tomando apenas os dois primeiros termos da série, o que nos fornecerá as equações lineares desejadas.

Em três dimensões, usamos derivadas parciais e os dois primeiros termos da série de Taylor desenvolvida para uma função f qualquer se escrevem³²

$$f(p_j + \delta p_j) = f(p_j) + \delta p_j \frac{\partial f(p_j)}{\partial p_j} \quad (3.2)$$

Podemos fazer uma analogia entre

$$\begin{aligned} f(p_j + \delta p_j) &\rightarrow |F_o|_i \\ f(p_j) &\rightarrow K|F_c|_i \end{aligned} \quad (3.3)$$

onde $i=1\dots R$, sendo R o número total de reflexões, e $j=1\dots m$, sendo m o número de parâmetros que sofrerão refinamento por mínimos quadrados.

Usando (3.3) reescrevemos (3.2) como

$$|F_o|_i = |F_c|_i + \sum_{j=1}^m \delta p_j \frac{\partial K|F_c|_i}{\partial p_j} \quad (3.4)$$

O erro entre os fatores de estrutura observado e calculado é dado por

$$(|F_o| - |F_c|)_i = \sum_{j=1}^m \delta p_j \frac{\partial K|F_c|_i}{\partial p_j} \quad (3.5)$$

Nosso objetivo com o refinamento é determinar os δ 's que minimizem ϕ (eq.(3.1)). Calculando as derivadas de ϕ relativamente a todas as variáveis atômicas $p_{j'}$, $j'=1\dots m$, obtemos

$$\frac{d\phi}{dp_{j'}} = 2 \sum_{i=1}^R \omega_i (|F_o| - |F_c|)_i \frac{\partial K|F_c|_i}{\partial p_{j'}} = 0$$

Por outro lado, usando a eq.(3.5)

$$\frac{d\phi}{dp_{j'}} = 2 \sum_{i=1}^R \omega_i \sum_{j=1}^m \delta p_j \frac{\partial K|F_c|_i}{\partial p_j} \frac{\partial K|F_c|_i}{\partial p_{j'}} = 0$$

Igualando as duas últimas expressões vem que

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^R \omega_i (|F_0| - |F_c|)_i \frac{\partial K|F_c|_i}{\partial p_j} &= \\ &= \sum_{i=1}^R \omega_i \frac{\partial K|F_c|_i}{\partial p_j} \sum_{j=1}^m \frac{\partial K|F_c|_i}{\partial p_j} \delta_{p_j} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Para cada parâmetro j' a refinar escrevemos uma equação idêntica a eq.(3.6). Formamos assim um sistema de equações, denominadas as equações normais do problema. A equação acima é análoga à equação (1.18) do Cap.I.

Num desenvolvimento semelhante ao do Cap.I fazemos as correspondências.

$$C_{j'} = \sum_{i=1}^R \omega_i (|F_0| - |F_c|)_i \frac{\partial K|F_c|_i}{\partial p_{j'}} \quad (3.7a)$$

$$M_{j',j} = \sum_{i=1}^R \omega_i \frac{\partial K|F_c|_i}{\partial p_{j'}} \frac{\partial K|F_c|_i}{\partial p_j} \quad (3.7b)$$

$$p_j = \delta_{p_j}$$

sendo a matriz M simétrica - $M_{j',j} = M_{jj'}$.

Escrevemos as equações (3.6) na forma matricial

$$M p = C$$

cujas solução (eq.(1.23)) é

$$p = M^{-1} C.$$

Cumpra aqui ressaltar um contraste com o caso estudado no capítulo anterior, quando as equações observadas eram realmente lineares. Obtínhamos então como solução imediata das equações normais/ os valores desejados dos parâmetros p_j .

Agora porém, a solução de nossas equações normais pro-

vê apenas os valores dos $p_j = \delta p_j$, ou seja, ajustes positivos ou negativos que devem ser efetuados nos valores estimados inicialmente para os parâmetros p_j (correções no modelo da estrutura).

Repetimos então ciclicamente o refinamento por mínimos quadrados, usando em cada novo ciclo valores derivados do ciclo anterior, e terminamos o processo quando não houver mudança significativa nos valores dos parâmetros entre dois ciclos sucessivos. Isto é, finalmente obteremos os valores dos p_j que satisfazem o princípio de Legendre, minimizando a eq.(3.1).

Na prática consideramos terminado o processo de refinamento por mínimos quadrados quando os ajustes calculados δp_j tornem-se pequenos comparados ao seu desvio padrão.

III.2 Matriz de Correlação

No decorrer do refinamento da estrutura cristalina, é importante analisarmos a matriz de correlação M^{-1} , matriz inversa da matriz M , cujos elementos foram definidos pela eq.(3.7b). Os elementos A_{ij} que compõem a matriz de correlação, fornecem uma boa indicação da interdependência existente entre os parâmetros i e j refinados pertencentes a um mesmo átomo (elementos da diagonal principal da matriz de correlação) e, parâmetros refinados pertencentes a diferentes átomos (demais elementos).

De forma a avaliar o grau de interdependência existente entre os diversos parâmetros, definimos o coeficiente de correlação³⁴

$$C_{ij} = \frac{A_{ij}}{(A_{ii} A_{jj})^{1/2}}$$

onde C_{ij} varia de zero a ± 1 . Quando $C_{ij} = \pm 1$, os dois parâmetros em questão são completamente dependentes, e um deles deve ser eliminado do refinamento³⁴.

Utilizando o programa computacional CORCOE, podemos listar os coeficientes de correlação C_{ij} maiores que um valor mínimo, por

exemplo 0,5. Se os coeficientes de correlação listados foram altos, a interdependência existente entre os parâmetros traz sérias dificuldades no refinamento e, mesmo com dados acurados, o refinamento pode se tornar impraticável. Por isso o uso da matriz completa é vantajoso no refinamento da estrutura cristalina, uma vez que permite facilmente detectarmos este tipo de problema.

III.3 Cálculo do Desvio Padrão

Para simplificar a derivação dos desvio-padrão, suponhamos que a matriz **M** possa ser aproximada pelos seus elementos diagonais. Neste caso $j'=j$ e reescrevemos (3.6) como⁵

$$\sum_{i=1}^R \omega_i \Delta_i \frac{\partial K|F_c|_i}{\partial p_j} = \sum_{i=1}^R \omega_i \left(\frac{\partial K|F_c|_i}{\partial p_j} \right)^2 \delta_{p_j} \quad (3.8)$$

Então

$$\delta_{p_j} = \frac{\sum_{i=1}^R \omega_i \Delta_i \frac{\partial K|F_c|_i}{\partial p_j}}{\sum_i \omega_i \left(\frac{\partial K|F_c|_i}{\partial p_j} \right)^2}$$

onde δ_{p_j} e Δ_i descrevem respectivamente os erros em que está afetada a determinação do parâmetro p_j e de $|F_c|_i$.

Então a variância do parâmetro p_j é dada por

$$\sigma^2(p_j) = \frac{\sum_{i=1}^R \omega_i^2 \left(\frac{\partial K|F_c|_i}{\partial p_j} \right)^2 \sigma^2|F_c|_i}{\left| \sum_{i=1}^R \omega_i \left(\frac{\partial K|F_c|_i}{\partial p_j} \right)^2 \right|^2} \quad (3.9)$$

Usando pesos absolutos- eq.(1.7), reescrevemos (3.9)

como

$$\sigma^2(p_j) = \frac{1}{\sum_{i=1}^R \omega_i \left(\frac{\partial K|F_c|_i}{\partial p_j} \right)^2}$$

Usando (3.7b) temos finalmente

$$\sigma^2(p_j) = \frac{1}{M_{jj}} \quad (3.10)$$

Normalmente conhecemos somente pesos relativos- equação (3.7a). Neste caso reescrevemos (3.9) como

$$\begin{aligned} \sigma^2(p_j) &= \frac{\sum_{i=1}^R \omega_i \left(\frac{\partial K |F_c|_i}{\partial p_j} \right)^2 \frac{K}{\sigma^2 |F_c|_i} \sigma^2 |F_c|_i}{\left[\sum_{i=1}^R \omega_i \left(\frac{\partial K |F_c|_i}{\partial p_j} \right)^2 \right]^2} = \\ &= \frac{K}{\sum_{i=1}^R \omega_i \left(\frac{\partial K |F_c|_i}{\partial p_j} \right)^2} \end{aligned}$$

ou, usando (3.7b)

$$\sigma^2(p_j) = \frac{1}{M_{jj}} K \quad (3.11)$$

Estatisticamente demonstra-se que⁵ :

$$\sum_{i=1}^R \omega_i \Delta_i^2 = \sum_{i=1}^R \frac{K}{\sigma^2 |F_c|_i} \Delta_i^2 = \sum_{i=1}^R K \left(\frac{\Delta_i}{\sigma |F_c|_i} \right)^2 = K(m-n)$$

onde m é o número de observações e n o número de variáveis (número / de graus de liberdade do sistema).

$$\begin{aligned} \text{Então } R \\ K &= \frac{\sum_{i=1}^R \omega_i \Delta_i^2}{m-n} \end{aligned}$$

Usando este resultado, (3.11) é reescrita como

$$\sigma^2(p_j) = \frac{1}{M_{jj}} \frac{\sum_{i=1}^R \omega_i \Delta_i^2}{(m-n)} \quad (3.12)$$

e usando pesos absolutos, quando então $k=1$, esta equação se simplifica para

$$\sigma^2(p_j) = \frac{1}{M_{jj}}$$

como vimos anteriormente.

Considerando a matriz M completa, para cálculo dos desvios padrão, escrevemos as expressões correspondentes a (3.10) e (3.12) respectivamente como

$$\sigma^2(p_j) = (M^{-1})_{jj}$$

e

$$\sigma^2(p_j) = (M^{-1})_{jj} \left(\sum_{i=1}^R \omega_i \Delta_i^2 \right) / (m-n)$$

onde $(M^{-1})_{jj}$ é elemento da matriz inversa da matriz M .

Nosso programa computacional ESD utiliza para cálculo dos desvios padrão a expressão

$$\sigma^2(f) = \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial f}{\partial y_i} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial y_j} \right) (M^{-1})_{ij} \frac{\sum_{i=1}^R \omega_i \Delta_i^2}{m-n} \quad (3.12a)$$

onde $\sigma(f)$ é o desvio padrão calculado para uma função $f(y_1, y_2, \dots, y_n)$ - por exemplo certa distância interatômica, e $y_1, y_2, \dots, y_n$ são os parâmetros refinados por mínimos quadrados.

Finalizando, observamos que nem sempre os fatores de temperatura e escala obtidos no refinamento da estrutura cristalina são tão confiáveis como indicam suas estimativas de erros. Isto porque usualmente o cálculo destas estimativas é feito excluindo-se er -

ros de várias espécies, tais como erros nas medidas de intensidade, correções de absorção, extinção e dispersão, e uso de fatores aproximados de espalhamento atômico- particularmente para átomos cuja nuvem eletrônica na estrutura cristalina desvia-se substancialmente da simetria esférica para a qual os fatores de espalhamento atômico foram calculados.

Portanto é de grande utilidade prática o exame da matriz de correlação juntamente com os desvios padrão estimados $\sigma(p_j)$, principalmente ao término da convergência do processo de refinamento por mínimos quadrados⁴⁰.

III.4 Índice de Discordância R

Na prática, uma maneira quantitativa de avaliar a discordância existente entre $|F_o|$ e $|F_c|$ é dada pelo índice de discordância

$$R = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad (3.13)$$

onde a somatória se estende sobre todas as reflexões.

Esta quantidade não possui significado teórico preciso, porém diminui sensivelmente conforme aumenta a concordância entre os conjuntos $|F_o|$ e $|F_c|$. Sendo um índice de fácil avaliação, é normalmente utilizado para acompanhar a evolução do processo de refinamento da estrutura cristalina.

Similarmente existe a versão ponderada do Índice de discordância R^{24} ,

$$R_w = \left[\frac{\sum \omega (|F_o| - |F_c|)^2}{\sum \omega |F_o|^2} \right]^{1/2} \quad (3.14)$$

onde ω é o peso associado ao valor observado e a somatória se estende sobre todas as reflexões.

III.5 Cálculo das Derivadas $\partial |F_c| / \partial p_j$

De forma geral o cálculo das derivadas que compõem a matriz de refinamento não apresenta particular dificuldade.

Simplificando a expressão (2.12) para cálculo dos módulos dos fatores de estrutura podemos escrever¹⁵

$$|F_c| = A \cos \alpha + B \operatorname{sen} \alpha \quad (3.15)$$

com A e B expressos pelas equações (2.24) e (2.25) e $\alpha = \operatorname{tg}^{-1}(B/A)$.

Escrevemos agora

$$A = \sum_r A_r \quad \text{e} \quad B = \sum_r B_r \quad (3.16)$$

onde A_r especifica a contribuição para A de um átomo r e de seus simetricamente equivalentes.

Se p_j é um parâmetro do átomo r (e de seus simetricamente equivalentes) pode-se mostrar que

$$\frac{\partial |F_c|}{\partial p_j} = \cos \alpha \frac{\partial A_r}{\partial p_j} + \operatorname{sen} \alpha \frac{\partial B_r}{\partial p_j} \quad (3.17)$$

Por exemplo, para o grupo espacial $P_{21/C}$, centrosimétrico, temos $B=0$, $\operatorname{sen} \alpha=0$, $\partial |F_c| / \partial p_j = \partial A_r / \partial p_j$, e as restrições para todas as reflexões hkl em que:

a) $k+l=2n$, a expressão para cálculo do fator de estrutura se reduz a $A = \sum_r A_r = 4m_r f_r \cos 2\pi (hx+lz) \cos 2\pi ky$.

b) $k+l=2n+1$, a expressão para cálculo do fator de estrutura se reduz a $A = \sum_r A_r = -4m_r f_r \operatorname{sen} 2\pi (hx+lz) \operatorname{sen} 2\pi ky$.

c) $h=l=0$ ou $k=0$, a expressão para cálculo do fator de estrutura se reduz a $A=B=0$.

Calculando as derivadas de A_r em relação ao parâmetro posicional x do átomo r - e seus simetricamente equivalentes, obtemos :

$$k+l=2n$$

$$\frac{\partial A_r}{\partial x} = -8\pi h m_r f_r \sin 2\pi(hx+lz) \cos 2\pi ky$$

$$k+l=2n+1$$

$$\frac{\partial A_r}{\partial x} = -8\pi h m_r f_r \cos 2\pi(hx+lz) \sin 2\pi ky$$

e expressões semelhantes para as derivadas parciais em relação às demais coordenadas y e z.

Calculando as derivadas de A_r em relação ao fator de temperatura isotrópico do átomo r, ($f_r = f_{or} \exp(-B(\sin^2 \theta)/\lambda^2)$) obtemos

$$k+l=2n$$

$$\frac{\partial A_r}{\partial B} = - \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} A_r$$

com idêntico resultado para $k+l=2n+1$.

Calculando a derivada de A_r em relação ao parâmetro térmico de vibração anisotrópico B_{xx} do átomo r e seus simetricamente equivalentes temos ($f_r = f_{or} \exp[B_{xx}h^2 + B_{yy}k^2 + \dots]$) :

$$k+l=2n$$

$$\frac{\partial A_r}{\partial B_{xx}} = -h a^2 A_r$$

$$\frac{\partial A_r}{\partial B_{xy}} = -2hka^*b^*A_r ; \quad \text{etc.}$$

com idêntico resultado para $k+l=2n+1$.

Finalmente, derivando A_r em relação ao fator de ocupação do átomo r e seus simetricamente equivalente obtemos

$$k+l=2n$$

$$\frac{\partial A_r}{\partial m_r} = 4m_r f_r \cos 2\pi (hx+lz) \cos 2\pi ky$$

$$k+l=2n+1$$

$$\frac{\partial A_r}{\partial m_r} = -4m_r f_r \sin 2\pi (hx+lz) \sin 2\pi ky .$$

Uma discussão geral acerca do cálculo de derivadas no método dos mínimos quadrados é dada por Cruickshank³¹.

III.6 Solução das Equações Normais (Singularidades)

No decorrer do refinamento da estrutura cristalina, a resolução das equações normais (36) às vezes conduzem a soluções absurdas, envolvendo grandes deslocamentos nos parâmetros p_j iniciais.

Tais fatos normalmente provêm de singularidades impostas na matriz constituída pelas equações normais. As causas mais comuns de singularidade são³¹:

- tentativa de se refinar parâmetros fixos por simetria- tais como os parâmetros posicionais de um átomo colocado sobre/um centro de simetria;
- tentativa de se refinar simultaneamente todos os parâmetros de temperatura de todos os átomos da estrutura;
- tentativa de se refinar como independentes parâmetros que por simetria são idênticos - tais como os parâmetros posicionais de um átomo colocado sobre um eixo de ordem três num grupo espacial cúbico;
- tentativa de se refinar parâmetros de vibração térmica anisotrópica de átomos com fator de ocupação muito pequeno;

- tentativa de se refinar parâmetros fortemente interdependentes (ver item III.2);
- tentar refinar a coordenada z tomando apenas reflexões ($hk0$);
- tentar refinar todos os z_i no grupo espacial $Pnm2$ (polar). Uma linha é combinação linear das outras linhas z ;
- tentar refinar a ocupação de todos os átomos e o fator de escala;
- tentar refinar as coordenadas de átomos relacionados por pseudo-simetria.

III.7 Dimensão das Equações Normais no Refinamento de uma Estrutura Cristalina- Aproximação por Blocos Diagonais

Suponhamos que desejamos refinar por mínimos quadrados os parâmetros posicionais $x_1 y_1 z_1$ de certo átomo isoladamente. Neste caso $j'=1,2,3$ sendo que por exemplo p_1 corresponde a x_1 , p_2 a y_1 e p_3 a z_1 . As incógnitas a serem calculadas pelo processo de mínimos quadrados serão $\delta p_1 = \delta x_1$, $\delta p_2 = \delta y_1$ e $\delta p_3 = \delta z_1$. Teremos então que resolver 3 equações com 3 incógnitas, análogas à eq.(3.6).

Assumindo que haja N átomos na unidade assimétrica, este sistema de equações abrangerá $3N$ equações com $3N$ incógnitas, que nos fornecerão os valores desejados δp_j .

Para esta mesma estrutura, no início do refinamento / consideramos como parâmetros a refinar os três posicionais, o de vibração térmica isotrópica B_{xx} e o fator de escala K , que converte os $|F_o|$ relativos em absolutos. O fator de escala é idêntico para todos os átomos da estrutura e é obtido através do Método Gráfico de Wilson. Neste caso o sistema de equações a serem resolvidas envolve $4N+1$ equações com $4N+1$ incógnitas.

Introduzindo para os átomos os parâmetros térmicos de

vibração anisotrópica $B_{xx} B_{yy} B_{zz} B_{xy} B_{xz}$ e B_{yz} , o problema do refinamento dos parâmetros de cada átomo passa a englobar os 3 parâmetros posicionais, mais os 6 parâmetros de vibração térmica anisotrópica e o fator de escala. Então, para uma estrutura apresentando N átomos teremos $9N+1$ equações do tipo (3.6) a refinar, com $9N+1$ incógnitas. Se $N=20$, teremos 181 equações a resolver para determinar a variação δ_p de cada parâmetro.

Efetuada num computador os cálculos do refinamento usando a matriz completa, e assumindo que devam ser gerados e armazenados somente os elementos da diagonal e de um lado da matriz M (que é simétrica), teremos ocupados $m(m+1)/2$ locações da memória, onde m é o número de parâmetros a refinar¹². Neste exemplo de 20 átomos, com 181 incógnitas teremos 16.471 locações ocupadas, exigindo um computador / grande para efetuar os cálculos e consumindo um tempo razoável de processamento.

Assim, a aplicação de métodos aproximados^{6,11,13,14} para a resolução do sistema de equações normais é, a princípio, extremamente desejável no caso de refinamento de estruturas cristalinas por mínimos quadrados. Uma das formas de se reduzir substancialmente o tempo e memória do computador nestes refinamentos é o uso da aproximação por blocos diagonais¹³. Por este procedimento retêm-se os termos diagonais da matriz de mínimos quadrados e também os elementos situados / fora da diagonal que conectem os diferentes parâmetros do mesmo átomo. Lembramos, porém, que o uso desta aproximação traz um grave inconveniente discutido ao final do item III.2.

Para a aproximação por blocos diagonais reescrevemos (3.6) como

$$\sum_{i=1}^R \omega_i (|F_o| - |F_c|)_i \frac{\partial |F_c|_i}{\partial p_j} =$$

$$= \sum_{i=1}^R \omega_i \frac{\partial |F_c|_i}{\partial p_j} \sum_{j=1}^9 \frac{\partial |F_c|_i}{\partial p_j} \delta_{p_j} \quad (5.18)$$

onde $p_j=1...9$ particulariza os parâmetros posicionais e térmicos do átomo

tomo independente que se quer refinar.

Com o advento dos computadores digitais de alta velocidade, o método de refinamento de estruturas cristalinas por mínimos/quadrados entrou em franca utilização. Escreveram-se numerosos programas computacionais^{16,17,18} e o tedioso processo de refinamento passou a ser um trabalho rápido e satisfatoriamente desenvolvido pelo computador.

III.8 Vantagens do Uso do Método

Sobre os métodos tradicionais (sínteses de Fourier sucessivas, síntese de Fourier diferença) o refinamento de uma estrutura cristalina por mínimos quadrados traz realmente vantagens, tais como:

- é um método que pode ser aplicado tão logo os erros nos parâmetros posicionais dos átomos seja pequeno comparado às distâncias interatômicas;
- possibilita o uso de F's selecionados no processo de refinamento, pela atribuição adequada de pesos às reflexões, o que é impossível nos métodos tradicionais;
- permite o refinamento simultâneo de parâmetros de todas as espécies;
- a utilização de um sistema de pesos adequado aos erros nas observáveis favorece valores dos parâmetros finais com precisão muito maior do que qualquer outro método¹⁷;
- e portanto possibilita determinação muito mais precisa das distâncias e ângulos da molécula.

Em nosso laboratório utilizamos para determinação e refinamento de estruturas cristalinas um computador PDP11, sendo que a atualização e ampliação dos programas SDP (Structure Determination Package), feita através de Newsletter, se encontra a cargo de B.Frenz

Molecular Structure Corporation, P.O.Box DF, College Station, Texas 77840.

III.9 Escolha de um Sistema de Pesos

O método de mínimos quadrados aplicado ao refinamento de uma estrutura cristalina consiste na variação sistemática do conjunto de parâmetros p_j que descrevem o modelo de forma a minimizar o conjunto dos $|\Delta F|_i$ - que é a diferença entre as quantidades observadas e calculadas.

Para utilizarmos satisfatoriamente o método de mínimos quadrados no refinamento da estrutura cristalina devemos aplicar um esquema de pesos sobre os dados observados tal que propicie máxima convergência entre $|F_o|$ e $|F_c|$, levando-se em consideração tanto quanto possível tudo o que se sabe sobre a precisão da determinação das grandezas experimentalmente medidas assim como os fundamentos teóricos do método.

Há dois tipos de esquemas de pesos utilizados no refinamento de estruturas cristalinas; o primeiro refletindo a tendência dos $|\Delta F|$ - englobando erros experimentais caóticos e sistemáticos; e o segundo refletindo apenas a precisão dos $|F_o|$ - englobando apenas / erros experimentais caóticos¹⁵. Os erros sistemáticos provêm de "defeitos no modelo", incluindo avaliações incorretas nos fatores de absorção, extinção, espalhamento atômico, vibração térmica, etc... Os erros caóticos provêm geralmente de flutuações estatísticas nas contagens feitas para registro das intensidades das reflexões.

A) Fase inicial do refinamento

O esquema de pesos utilizado nesta fase (englobando erros experimentais caóticos e sistemáticos) visa acelerar a convergência do refinamento por mínimos quadrados. Encontramos na literatura/ diversas sugestões^{13,19,22}.

Em nosso laboratório utilizamos para iniciar o refinamento da estrutura cristalina, o esquema de pesos unitário, atribuindo peso um às reflexões consideradas observadas e zero às não observadas. Normalmente, utilizamos este esquema de pesos até atingir o limi

te máximo de refinamento dos parâmetros posicionais e de vibração / térmica anisotrópica dos átomos que compõem a estrutura cristalina (R-0.10).

B) Teste para verificação da adequação do sistema de pesos em relação aos dados experimentais

Quando o esquema de pesos adotado é o ideal para se efetuar refinamento da estrutura cristalina em questão, as médias de $\omega |\Delta F|^2$ devem permanecer aproximadamente constantes quando analisamos o conjunto de valores $\omega |\Delta F|^2$ de forma sistemática. Por exemplo, podemos dividir os módulos dos fatores de estrutura observados em intervalos ^{de $|F_o|$} que contenham aproximadamente o mesmo número de reflexões. Graficando então a função de minimização $\sum_{i=1}^R \omega_i |\Delta F_i|^2$ contra os intervalos especificados acima, esperamos obter aproximadamente uma linha horizontal significando homogeneização das contribuições das reflexões na função de minimização. Neste caso, o esquema de pesos adotado é o ideal para se efetuar o refinamento da particular estrutura cristalina.

C) Fase final do refinamento

Conforme a qualidade dos dados de difração colhidos, podemos fazer uso basicamente de dois esquemas de pesos:

C.1) Esquema de pesos englobando erros experimentais caóticos e sistemáticos

Sugerido por Cruikshank¹⁵, tal esquema de pesos relativos envolve uma função de peso ω dependente de um pequeno número de parâmetros, da forma

$$\omega_i = \frac{1}{a + b|F_o|_i + c|F_o|_i^2} \quad (5.19)$$

com $a=2F_{\min}$, $b=1$ e $c=2F_{\max}$. Notamos que neste esquema de pesos a refle

xões mais intensas terão suas contribuições grandemente amortecidas na função de minimização $\sum_{i=1}^R \omega_i |\Delta F|_i^2$.

Em certas estruturas às vezes ocorre também a necessidade da dependência da função de peso com $\sin\theta$ e/ou $(\sin\theta)/\lambda$: por exemplo Nielsen²⁰ utilizou no refinamento de certa estrutura a seguinte função de peso:

$$\omega_i = \frac{1}{a+b|F_o|_i+c|F_o|_i^2+d(\sin\theta)/\lambda} \quad (3.20)$$

onde os parâmetros a,b,c,d são obtidos pela análise da curva de distribuição de erros no estágio correspondente ao do mínimo atingido no processo de mínimos quadrados usando pesos unitários.

C.2) Esquema de pesos envolvendo apenas erros experimentais caóticos

Neste caso, os pesos devem refletir a precisão dos $|F_o|$, ou seja, são inversamente proporcionais à variância das observações:

$$\omega_i = \frac{1}{\sigma^2(F_o)_i}$$

onde $\sigma(F_o)$ é dado pela equação (2.9).

Rollet ressalta que o uso de um esquema inadequado de pesos provoca efeitos drásticos nos parâmetros de vibração térmica e escala; já nos parâmetros posicionais esta influência é menos acentuada⁵.

III.10 Reflexões Eliminadas no Refinamento por Mínimos Quadrados

Há possibilidade de rejeição de reflexões, atribuindo-lhes peso zero (seriam consideradas não observadas) nos casos seguintes:

- a) Reflexões cujo valor $\sin\theta/\lambda$ esteja deslocado do intervalo especificado no processo de rejeição;
- b) Reflexões onde $F_O^2 < C * \sigma(F_O^2)$, especificando-se o valor da constante de corte C;
- c) Reflexões medidas com grande erro. Examinando as listagens onde aparece $|F_O|$ e $|F_C|$ para cada reflexão, separamos as muito discrepantes, que serão eliminadas pela especificação do seu número de listagem.

III.11 Roteiro Geral para o Refinamento de uma Estrutura Cristalina

Para se estabelecer este roteiro analisemos a expressão para o cálculo dos fatores de estrutura- dada pela expressão (2.20).

Suponhamos que a estrutura cristalina cujo refinamento desejamos efetuar possua átomos leves e pesados. É claro que a contribuição f_r dos átomos pesados nos cálculos dos F's é muito maior que a dos leves; de certa forma dominam o refinamento por mínimos quadrados.

Para que o refinamento seja razoável, então, primeiramente devemos ajustar o melhor possível os parâmetros relativos aos átomos pesados, depois então nos preocuparemos com os leves.

É importante também o fator de ocupação do átomo na estrutura. Se um átomo pesado tem fator de ocupação 0.05 por exemplo, sua contribuição nos cálculos dos F's será aproximadamente igual a de um átomo leve e portanto o ajuste de seus parâmetros deve ser feito / em conjunto com estes átomos.

Para os átomos colocados sobre elementos de simetria/puntual, devemos prever as restrições que serão impostas sobre seus parâmetros posicionais e de vibração térmica anisotrópica^{39,23}, de forma a preservar o elemento de simetria em questão.

Um roteiro geral para se efetuar refinamento de estruturas cristalinas seria:

- 1º) Adotando um esquema de pesos de rápida convergência (unitário, por exemplo) efetuamos um ciclo de refinamento para o fator de escala K (responsável pela conversão dos $|F_O|$ relativos em ab

solitos);

29) Refinamos as posições e parâmetros de vibração dos átomos pesados tantos ciclos quantos necessários para que o índice R permaneça estável, ou o valor ajuste/erro seja menor que 1;

39) Refinamos os parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópica dos átomos leves. Uma vez completada esta etapa refinamos os parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópica de todos os átomos da estrutura;

49) Processamos refinamento dos parâmetros posicionais e de vibração térmica anisotrópica de maneira análoga aos itens 2 e 3. Nesta etapa devemos obter $R < 0.1$;

59) Introduzimos nos cálculos por mínimos quadrados os átomos de hidrogênio, com parâmetro de vibração térmica isotrópica a -proximadamente igual ao dobro da vibração térmica do átomo ao qual esteja diretamente ligado. Não refinamos seus parâmetros posicionais ainda;

69) Usando o critério dado no item III.9C adotamos para prosseguir o refinamento um novo esquema de pesos, de forma a obter o limite máximo de convergência entre $|F_o|$ e $|F_c|$, obtendo normalmente $0.05 < R < 0.07$;

79) Por último, os átomos de hidrogênio podem ter seus parâmetros posicionais refinados simultaneamente com os parâmetros posicionais e de vibração térmica anisotrópica dos demais átomos da estrutura.

É muito importante acompanharmos a evolução das distâncias e ângulos interatômicas com o refinamento da estrutura cristalina, a fim de garantir a realidade física do nosso trabalho.

Nos artigos de referência 24,25,26 abordam-se aspectos de interesse no refinamento por mínimos quadrados de estruturas cristalinas.

III.12 Nota sobre o Refinamento de Macromoléculas

Quando aumentou o número de macromoléculas para as / quais derivaram-se modelos aproximados por difração de raios-X, passou-se a tentar diversos métodos para efetuar o refinamento destas estruturas. Isto porque o custo convencional do refinamento por mínimos quadrados, nos modelos destas estruturas, que contém de centenas a milhares de átomos se torna proibitivo. Nos artigos de referência 27,28 e 29 encontramos métodos propostos para efetuar tais refinamentos.

Devemos porém lembrar que somente obtemos bons resultados de refinamento de estruturas cristalinas, se partirmos de dados de difração acurados.

No caso de macromoléculas, se torna necessário medirmos a intensidade de milhares de reflexões de cristais fácilmente deterioráveis sob ação dos raios-X. Como vimos, o difratômetro convencional apresenta alta precisão na eficiência da contagem de ftons para o registro particular de reflexões.

De forma a maximizar a velocidade e eficiência desta / coleta de dados, deve-se simultaneamente medir o maior número possível de reflexões. Neste sentido, diversos laboratórios estão desenvolvendo difratômetros que tentativamente denominaremos "difratômetros/ de superfície". Temos por exemplo o difratômetro MAD ("Multiwire Area Detector"), capaz de medir mais de 1000 reflexões por hora. Foi testado com excelentes resultados em diversas proteínas³⁰.

CAPÍTULO IV

ESTUDOS PRELIMINARES E OBTENÇÃO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

IV.1 Estudos Preliminares

IV.1.a Fator de Dispersão Anômala

IV.1.b Fator de Absorção

IV.1.c Cristalização- estudo nas câmeras de Weissenberg e Precessão

IV.1.d Extinção Primária e Secundária

IV.1.e Cálculo do Fator de Estrutura para o grupo espacial $P2_1/c$

IV.2 Obtenção dos Dados Experimentais

IV.2.a Coleta dos Dados de Difração

IV.2.b Redução dos Dados

IV.2.c Correção de Absorção

IV.2.d Transformação dos $|F_{obs}|$ Relativos em Absolutos

IV.1.a Fator de Dispersão Anômala no Composto Forma-
to de Zinco Dopado com Manganês (Mn-Zn), (COOH)₂
2H₂O

Usualmente, no cálculo dos fatores de espalhamento atômico f_r dos átomos, admitimos que a energia de ligação dos elétrons ao núcleo é desprezível, comparadas à energia do fóton de raios-X. Desta forma admitimos que o espalhamento seja feito por elétrons livres. Um elétron livre corresponde à uma unidade de espalhamento atômico, e portanto o espalhamento máximo proveniente de um átomo é igual ao número atômico Z deste átomo.

Na realidade, os elétrons podem ter poder de espalhamento diferente do admitido para o elétron livre, particularmente quando se trata dos elétrons que se encontram mais próximos ao núcleo, estando portanto sujeitos à uma força atrativa maior. Tais elétrons são responsáveis pela ocorrência do fenômeno de espalhamento anômalo.

Para comprimentos de onda do raio-X pouco menor que a aresta de absorção do átomo, a ocorrência deste fenômeno se acentua.

Podemos escrever a onda resultante f em termos da onda normal f^0 , com a ajuda de correções real f' e imaginária f'' , na forma

$$f = f^0 + \Delta f' + i \Delta f'' \quad (4.1)$$

onde i significa um avanço de 90° na fase espalhada por tais átomos³².

As correções de dispersão dependem da radiação utilizada e, de forma suave, do ângulo de difração θ .

Para nossa estrutura, $(\text{Mn-Zn})(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, contendo átomos de Zn e Mn temos os valores de $\Delta f'$ e $\Delta f''$ na tabela 4.1, para as radiações de cobre e molibdênio.

Se usarmos radiação de cobre, acentuamos o fenômeno de espalhamento anômalo de nossa estrutura. A existência deste pequeno fator pode nos ajudar a diferenciar os átomos de Zn dos Mn e portanto utilizaremos radiação $\text{CuK}\alpha$ na coleta dos dados de difração de nossos monocristais.

IV.1.b Fator de Absorção

A ocorrência de absorção de raios-X dentro do cristal reduz a intensidade ~~antes~~ do feixe ~~incidente~~ como de difratado por uma quantidade que depende da densidade média dos elétrons no cristal/ e da trajetória percorrida pelo feixe dentro deste.

Após atravessar uma espessura t , o feixe é descrito pela equação³²:

$$I = I_0 e^{-\mu t} \quad (4.2)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe antes de atingir o cristal, I é a intensidade do feixe difratado e μ é denominado coeficiente de absorção linear. A fração $A=I/I_0$ denominamos coeficiente de absorção.

O coeficiente de absorção linear é calculado segundo a expressão:

$$\mu = \rho \sum_i \left(\frac{P_i}{100} \right) \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (4.3)$$

onde ρ é a massa específica do cristal, P_i é a porcentagem do elemento E_i no composto (para o formato de zinco- $Zn(COOH)_2 \cdot 2H_2O$, temos 34,16% de Zinco, 50,17% de Oxigênio, 12,54% de Carbono, 3,14% de hidrogênio), $(\mu/\rho)_i$ é definido como o coeficiente massico de absorção do elemento i tabelado nas Int, Tables, vol.III⁽³⁸⁾. O coeficiente massico de absorção depende essencialmente do comprimento de onda da radiação utilizada.

Para o composto formato de zinco, com densidade calculada $2,197 \text{ g/cm}^3$ o valor calculado do coeficiente de absorção linear foi de $59,382 \text{ cm}^{-1}$, usando radiação de cobre. Como os cristais que utilizamos na coleta dos dados de difração são muito pequenos (menores / que $0,2 \text{ mm}$), a correção de absorção não influi sensivelmente nos resultados obtidos. Mesmo assim esta correção foi efetuada para os compostos puro e dopado com manganês 9%.

IV.1.c. Cristalização- Estudo nas Câmaras de
Weissenberg e Precessão

Inicialmente diluimos em água, separadamente, diversas misturas de sais de formato de Zn e formato de Mn, em concentrações / molares de 1%, 3%, 5% e 9%. Aquecemos as soluções até aproximadamente 80°C, filtramos e deixamos que a cristalização ocorresse à temperatura ambiente. Obtivemos cristais transparentes, cujo hábito é o de placas pseudo hexagonais.

Através de estudos nas câmaras de Weissenberg e Precessão determinamos os eixos cristalográficos, grupo espacial ($P2_1/c$) e parâmetros da cela- Tab.4.2.

Colocando então o monocristal formato de Zn+Mn 9% na / câmara de Weissenberg, fizemos registros fotográficos utilizando dois filmes de alta sensibilidade superpostos, de modo a obter no primeiro filme o registro das reflexões mais fracas e no segundo, as mais intensas. O cristal foi montado tendo seu eixo b (de ordem dois) coincidente com o eixo de rotação da câmara. Foram espalhados os níveis zero e um, com tempo de exposição ao raio-X de oito horas (radiação $CuK\alpha$, filtro de níquel). Em idênticas condições obtivemos filmes para o monocristal formato de Zn puro.

Destacamos aqui que os pontos de difração produzidos / pelos monocristais nos filmes fotográficos apresentam intensidade forte e grande nitidez- indicação provável de uma estrutura bastante rígida (pouca vibração térmica dos átomos).

Visamos com este procedimento comparar nível a nível as intensidades registradas nos filmes de modo a determinar se o íon Mn^{++} teria substituição preferencial na rede de formato de Zn^{++} .

A seguir explicamos como fizemos a comparação.

Uma vez conhecida a estrutura do formato de $Zn^{(37)}$, sabemos que os íons Zn se encontram ocupando simultaneamente as posições especiais do grupo espacial $P2_1/c$:

$$a) \quad 1/2, 1/2, 0 \quad ; \quad 1/2, 0, 1/2. \rightarrow k+1 = 2n$$

$$b) \quad 0, 0, 0 \quad ; \quad 0, 1/2, 1/2 \rightarrow k+1 = 2n$$

Monoclinic $2/m$

$P \mid 2_1/c \mid$

No. 14

$P 2_1/c$
 C_{2h}^5

Origin at $\bar{1}$; unique axis b

2ND SETTING

Number of positions,
Wyckoff notation,
and point symmetry

Co-ordinates of equivalent positions

Conditions limiting
possible reflections

4 c $\bar{1}$ $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}; \bar{x}, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z; x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z.$

General:

hkl : No conditions

$h0l$: $l = 2n$

$0k0$: $k = 2n$

Special: as above, plus

2 d $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0.$

2 c $\bar{1}$ $0, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, 0.$

2 b $\bar{1}$ $\frac{1}{2}, 0, 0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

2 a $\bar{1}$ $0, 0, 0; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$

hkl : $k + l = 2n$

Symmetry of special projections

(001) pgm ; $a' = a, b' = b$

(100) pgg ; $b' = b, c' = c$

(010) $p2$; $c' = c/2, a' = a$

Levando em conta a ocupação do retículo apenas pelos íons Zn temos como resultado a cela monoclinica F. Como estes são os átomos mais pesados da estrutura $Zn(COOH)_2 \cdot 2H_2O$, originarão nas fotografias as reflexões mais intensas, e, como ocupam uma cela F, os índices de Miller correspondentes a estas reflexões serão os de paridade não misturada.

Por outro lado, havendo uma substituição preferencial do Mn na rede do formato de Zn, esta se faria em alguma das posições especiais a ou b do grupo espacial $P2_1/c$. Neste caso, a cela monoclinica F seria destruída, e as reflexões (fortes) provenientes do íon / Mn introduzido teriam índices $K+l=2n$.

Portanto, nas reflexões de paridade

oeo	{o: odd e: even
ooo	

produzidas pelo monocristal formato de $Zn + \overset{Mn}{Mg}$ 9 atm.% poderia haver alguma alteração de intensidade, indicando substituição preferencial do Mn na rede.

Na figura 4.1 temos um esquema representativo do nível zero de qualquer monocristal- formato de $Zn + Mn$ puro ou 9 atm.%, onde i lustramos, com círculos escuros as posições esperadas para as reflexões mais intensas correspondentes aos íons Zn ocupando uma cela monoclinica F.

Confrontando com as fotografias obtidas para o monocristal puro, observamos que realmente as reflexões mais fortes nos níveis zero e um são realmente as de índices hkl não misturados.

Na fig. ^{4.1} 4.2 indicamos por flechas as posições correspondentes no nível zero a índices de Miller hkl com $k+l=2n$, indicando a substituição preferencial em algumas das posições a ou b do grupo espacial $P2_1/c$.

Comparando cuidadosamente as intensidades registradas nos filmes obtidos para os dois monocristais, não foi possível perceber qualquer alteração sensível de intensidade nas reflexões nas posições esperadas.

Portanto concluímos realmente a necessidade do uso do

Fig.4.1 Esquema Representativo de Nível Zero para o Monocristal Formato de Zinco puro

difratômetro automático para, numa medida mais acurada das intensidades, determinar se há ou não a substituição preferencial do íon Mn^{++} na rede de formato de Zn.

IV.1.d. Extinção Primária e Secundária

A manifestação do efeito de extinção primária e secundária é acentuada nas reflexões fortes- de baixo valor de $(\sin\theta)/\lambda$ ⁽³³⁾.

O fenômeno de extinção provoca atenuação na intensidade do feixe de radiação difratado pelo cristal sob duas formas:

a) Extinção Primária

A extinção primária ocorre quando, num bloco cristalino perfeito, o feixe incidente é enfraquecido dentro do cristal por reflexões múltiplas e subsequente interferência. Este efeito é proporcional a $(\tanh sq)/sq$ onde s é o número de planos em sequência perfeita e q é a eficiência de reflexão do plano ⁽³²⁾. Desta forma as reflexões mais fortes (q maiores) sofrem de forma mais acentuada o efeito de extinção primária. O mesmo ocorre em cristais perfeitos (s maior).

b) Extinção Secundária

O efeito de extinção secundária ocorre devido à existência de mosaicidade no cristal, ou seja, o cristal é constituído por pequenos blocos mosaicos que não entram simultaneamente em posição de reflexão para uma dada orientação da amostra ⁽⁴⁶⁾. Desta forma, quando um bloco entra em posição de reflexão é acompanhado somente por uma pequena fração dos restantes blocos com idêntica orientação, que, pelo efeito de extinção primária, agem amortecendo a intensidade de radiação que penetra nos blocos mosaicos mais profundos. Este efeito é mais acentuado para reflexões de maior intensidade, que se situam em valores de $(\sin\theta)/\lambda$ baixos.

Somente para cristais minúsculos (dimensão linear menor que 10^{-4} cm), justifica-se negligenciar-se ambas as extinções, já que o número de planos s em sequência perfeita que constitui o parti-

cular bloco mosaico é suficientemente pequeno⁽⁴⁷⁾.

As reflexões mais intensas- de baixos valores de $(\sin\theta)/\lambda$, sofrem mais acentuadamente os efeitos de extinção primária e secundária e, como consequência, estão associadas a módulos de fatores de estrutura observados sistematicamente menores que os valores calculados para os módulos dos F's.

IV.1.e. Cálculo do Fator de Estrutura para o Grupo Espacial $P 2_1/c$

O cálculo do fator de estrutura é feito pela expressão:

$$F_H = \sum_{r=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_r + ky_r + lz_r)}$$

No grupo espacial $P 2_1/c$ temos as posições equivalentes:

$$x \quad y \quad z \quad , \quad -x \quad 1/2 \quad +y \quad 1/2-z$$

$$\bar{x} \quad \bar{y} \quad \bar{z} \quad , \quad x \quad 1/2 \quad -y \quad 1/2+z$$

Então escrevemos

$$\begin{aligned} F_H &= \sum_{r=1}^{N/4} f_r e^{2\pi i(hx_r + ky_r + lz_r)} + \sum_{r=1}^{N/4} f_r e^{2\pi i(-hx_r - ky_r - lz_r)} + \\ &+ \sum_{r=1}^{N/4} f_r e^{2\pi i(-hx_r + ky_r - lz_r + \frac{l+k}{2})} + \\ &+ \sum_{r=1}^{N/4} f_r e^{2\pi i(hx_r - ky_r + lz_r - \frac{l+k}{2})} = \\ &= \sum_{r=1}^{N/4} f_r e^{2\pi i(hx_r + ky_r + lz_r)} + \sum_{r=1}^{N/4} f_r e^{-2\pi i(hx_r + ky_r + lz_r)} \\ &+ \sum_{r=1}^{N/4} f_r e^{2\pi i(-hx_r + ky_r - lz_r + \frac{k+l}{2})} + \end{aligned}$$

$$+ \sum_{r=1}^{N/4} f_r e^{-2\pi i(-hx_r + ky_r - lz_r + \frac{k+l}{2})}$$

Como $e^{ia} + e^{-ia} = 2 \cos a$ escrevemos:

$$\begin{aligned} F_H &= \sum_{r=1}^{N/2} f_r 2 \left[\cos 2\pi(hx_r + ky_r + lz_r) + \right. \\ &\quad \left. + \cos 2\pi(-hx_r + ky_r - lz_r + \frac{k+l}{2}) \right] = \\ &= 2 \sum_{r=1}^{N/2} f_r \left[\cos 2\pi(hx_r + ky_r + lz_r) + \right. \\ &\quad \left. + \cos 2\pi(-hx_r + ky_r - lz_r + \frac{k+l}{2}) \right] \end{aligned}$$

Ou seja,

$$\begin{aligned} F_H &= 2 \sum_{r=1}^{N/2} f_r \left[\cos 2\pi(hx_r + lz_r) \cos 2\pi ky_r - \right. \\ &\quad \left. - \sin 2\pi(hx_r + lz_r) \sin 2\pi ky_r + \right. \\ &\quad \left. + \cos 2\pi(-hx_r - lz_r) \cos 2\pi(ky_r + \frac{k+l}{2}) - \right. \\ &\quad \left. - \sin 2\pi(-hx_r - lz_r) \sin 2\pi(ky_r + \frac{k+l}{2}) \right] = \\ &= 2 \left[\cos 2\pi(hx_r + lz_r) \{ \cos 2\pi ky_r + \cos 2\pi(ky_r + \frac{k+l}{2}) \} - \right. \\ &\quad \left. - \sin 2\pi(hx_r + lz_r) \{ \sin 2\pi ky_r - \sin 2\pi(ky_r + \frac{k+l}{2}) \} \right] \quad (4.5) \end{aligned}$$

Por outro lado temos

$$\begin{aligned} \cos 2\pi(ky_r + \frac{k+l}{2}) &= \cos 2\pi ky_r \cos 2\pi \frac{k+l}{2} - \\ &- \sin 2\pi ky_r \sin 2\pi \frac{k+l}{2} \end{aligned} \quad (4.6)$$

e

$$\begin{aligned} \sin 2\pi(ky_r + \frac{k+l}{2}) &= \sin 2\pi ky_r \cos 2\pi \frac{k+l}{2} + \\ &+ \cos 2\pi ky_r \sin 2\pi \frac{k+l}{2} \end{aligned} \quad (4.7)$$

sendo

$$2\pi \left(\frac{k+l}{2}\right) = \pi(k+l) = n\pi, \text{ já que } k, l \text{ são inteiros.}$$

Também como $\cos n\pi = (-1)^n$ e $\sin n\pi = 0$, reescrevemos (4.6) e (4.7), como

$$\cos 2\pi(ky_r + \frac{k+l}{2}) = (-1)^{k+l} \cos 2\pi ky_r$$

$$\sin 2\pi(ky_r + \frac{k+l}{2}) = (-1)^{k+l} \sin 2\pi ky_r$$

Logo (4.5) fica

$$\begin{aligned} F_H &= 2 \sum_{r=1}^{N/2} f_r \left[\cos 2\pi(kx_r + lz_r) \{ \cos 2\pi ky_r + \right. \\ &+ (-1)^{k+l} \cos 2\pi ky_r \} - \sin 2\pi(kx_r + lz_r) \{ \sin 2\pi ky_r - \\ &- (-1)^{k+l} \sin 2\pi ky_r \} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Consequentemente para

$k+l = 2n$, anulam-se os senos e (4.8) torna-se

$$F_H = 4 \sum_{r=1}^{N/4} f_r \cos 2\pi(kx_r + lz_r) \cos 2\pi ky_r$$

$k+l=2n+1$

$$F_H = 4 \sum_{r=1}^{N/4} f_r \sin 2\pi(kx_r + lz_r) \sin 2\pi ky_r$$

IV.2 Obtenção dos Dados Experimentais

IV.2.a Coleta dos Dados de Difração

Colhemos dados de difração de 3 monocristais: formato de Zn puro, dopado com Mn 5% e 9%. Para tanto, utilizamos um difratômetro automático CAD4 acoplado ao computador PDP11.

Utilizamos radiação $CuK\alpha$ com monocromador.

Os parâmetros das celas unitárias encontradas estão na Tab.4.3.

Escolhida a cela unitária, através de programa computacional adequado, indexamos as reflexões e iniciamos a coleta completa dos dados de intensidade. Fixamos os parâmetros:

θ : entre 1° e 75°

Tempo máximo para medida da reflexão: 120 segundos

$I > 2\sigma$ para considerar observada a reflexão.

Restringimos a coleta das intensidades a apenas 1/4 da esfera de reflexão (sistema monoclinico) excluindo-se as reflexões / sistematicamente ausentes. Assim foram colhidas reflexões de índices h variando de -10 a 10; k de 0 a 8 e l de 0 a 11.

Fizemos controle de intensidade a cada 5.400 seg. testando se o valor medido de intensidade das reflexões padrão mantinha-se dentro de 80% do valor medido inicial.

Uma vez terminada a coleta dos dados- em torno de 1.100

reflexões independentes, o computador nos fornece a listagem completa das reflexões com a medida da intensidade total, das intensidades de fundo 1 e 2 e os ângulos kappa θ, ϕ, ω e k . A intensidade integrada de cada reflexão corresponde a diferença entre a intensidade total e duas vezes o produto das intensidades de fundo B_1 e B_2 .

IV.2.b Redução dos Dados

Arquivamos em fita magnética os dados colhidos.

Passamos então a efetuar a redução dos dados, ou seja, reduzir as intensidades medidas pelo difratômetro à módulos dos fatores de estrutura relativos observados.

Isto é feito sabendo-se que existe uma relação de proporcionalidade entre a intensidade medida da reflexão e o módulo do fator de estrutura observado para esta reflexão:

$$|F_H|^2 = K (LP)^{-1} I_H \quad (4.9)$$

onde K é o fator de escala- tomado unitário, (LP) : fator de Lorentz e Polarização e I : intensidade integrada.

A expressão do fator de Lorentz e Polarização para a geometria específica do nosso difratômetro é dada por:

$$LP = \frac{1}{2} \frac{(\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta_c)}{1 + \cos^2 2\theta_m} + \frac{(\cos 2\theta_m + \cos^2 2\theta_c)}{1 + \cos 2\theta_m} \quad (4.10)$$

onde $2\theta_m$ é o ângulo 2θ de Bragg para o monocromador (para radiação $CuK\alpha$, este ângulo é de $26,6^\circ$); $2\theta_c$ é o ângulo de difração 2θ para a amostra cristalina.

O fator de Lorentz e polarização engloba efeitos de 2 fatores: o fator de Lorentz- que depende estritamente da técnica utilizada para coleta dos dados, e do fator de polarização- independente desta técnica⁽³²⁾.

O termo de polarização -p, leva em conta o fato de que a eficiência da reflexão dos raios-X feita pelo cristal monocromador, varia com o ângulo de reflexão. ~~Normalmente, o feixe de raios-X~~ (não polarizado), atinge a superfície refletora possuindo fotons com vetores elétricos apontados ao acaso em direções normais à direção de pro

pagação, sendo que podemos decompor estes vetores elétricos em 2 direções: uma paralela à superfície refletora- $I_{//}$, e outra perpendicular à ela - $I_{\perp}$. Após sofrer reflexão, o feixe de raios-X emerge compondo-se predominantemente das componentes $I_{//}$, então o feixe é dito parcialmente polarizado. A reflexão dos vetores $I_{//}$ e $I_{\perp}$ depende da densidade eletrônica do plano refletor e do ângulo de reflexão 2θ .

O termo Lorentz-L, provém do fato de que, para trazer à superfície da esfera de Ewald os diferentes pontos recíprocos, necessitamos de tempos diferentes.

O programa que faz a redução dos dados também calcula os desvios padrão $\sigma|F_o|$ baseado em estatísticas de contagem. A saída deste programa nos fornece como dados principais para cada reflexão/ medida hkl sua intensidade total integrada I , os valores de radiação de fundo B_1 e B_2 , os fatores de estrutura F_{obs} corrigidos pelo fator LP e os fatores de espalhamento atômico.

IV.2.c Correção de Absorção

A correção de absorção pode ser efetuada nos dados reduzidos através do programa computacional ABSCOR. Como dados de entrada para o programa, fornecemos os índices de Miller de todas as faces do monocristal utilizado na coleta dos dados e também as distâncias / separando o centro de massa das diversas faces. Na Tab.4.4 encontramos indexadas as faces do monocristal formato de zinco e também as distâncias que separam estas faces do centro de massa, para os compostos puro e dopado com manganês 9%. As medidas das dimensões dos monocristais foram efetuadas na própria escala graduada do difratômetro/CAD4.

As fórmulas seguintes são utilizadas pelo programa / ABSCOR:

$$F_o \text{ (corrigido)} = F_o \text{ (não corrigido)} * A$$

$$\sigma(F_o) \text{ corrigido} = \sigma(F_o) \text{ (não corrigido)} * A$$

onde $A = I/I_o$ é o coeficiente de absorção, definido na eq. (4.2)

IV.2.d Transformação dos F_{OBS} Relativos em Absolutos

As intensidades medidas pelo difratômetro estão numa escala relativa (é muito difícil medirmos experimentalmente intensidades absolutas) portanto os valores de $|F_{OBS}|$ são também valores relativos. Para podermos aplicar o método direto para a resolução de estruturas cristalinas, é necessário colocarmos os fatores de estrutura relativos observados numa escala absoluta. Para tanto, utilizamos uma aproximação teórica- usualmente o método gráfico de Wilson- convertendo os valores da escala experimental relativa à uma escala absoluta.

Pelo método gráfico de Wilson obtemos além do fator de escala K- usado na redução dos F relativos em absolutos $|F_{ab}| = K|F_{rel}|$, também o fator B de temperatura isotrópico, idêntico para todos os â-tomos da estrutura, descrevendo uma estimativa dos efeitos dos movi - mentos térmicos (vibracionais) dos átomos.

No tópico IV.1. a vimos que a unidade de espalhamento atômico é o elétron, portanto a amplitude da onda espalhada por um e - létron é tomada como amplitude unitária.

Se os Z elétrons de um átomo se concentrassem num pon - to (átomo puntual), não haveria interferência destrutiva entre as on - das por eles espalhadas, e não haveria variação de f com $(\sin\theta/\lambda)$ co - mo indicamos pela linha superior na fig.4.2.

Porém, sabemos que os átomos possuem uma amplitude de vibração, ~~geralmente~~ diretamente proporcional à temperatura. O efeito deste movimento térmico é o de aumentar o volume ocupado pelo átomo , fazendo com que o fator de espalhamento atômico f do átomo real de - caia mais rapidamente que o modelo ideal, estacionário f_0 (Fig.4.2).

Waller⁽³³⁾ mostrou que uma boa aproximação para corri - gir o efeito do movimento térmico na intensidade das reflexões de rai - os-X é dada pela expressão:

$$f = f_0 \exp\left[-B(\sin^2\theta)/\lambda^2\right]$$

onde B, denominado fator de temperatura isotrópico está relacionado /

Fig.4.2 Fator de Espalhamento Atômico

Fig.4.3 Método de Wilson para o Formato de Zinco. Os valores calculados para o Fator de Escala e Parâmetro Térmico Isotrópico foram respectivamente 0.143 e 0.975.

com a amplitude quadrática média do movimento térmico⁽³³⁾

$$B = 8\pi^2 \overline{u^2}$$

Em 1942 Wilson descobriu a seguinte relação matemática:

$$\frac{\ln \langle |F_{rel}|^2 \rangle}{\langle \sum_r f_r^2 \rangle} = \ln K - \frac{2B \sin^2 \theta}{\lambda}$$

onde f é o fator de espalhamento atômico do átomo j , θ o ângulo de Bragg, λ o comprimento de onda da radiação utilizada, $\langle |F|^2 \rangle$ e $\langle \sum_r f_r^2 \rangle$ são definidos respectivamente como intensidades média observada e calculada⁽³⁴⁾.

Assim, graficando $\ln \bar{I}_{rel} / \langle \sum_j f_j^2 \rangle$ contra $(\sin^2 \theta) / \lambda$ obtemos como a inclinação da curva o fator de temperatura isotrópico / 2θ , e extrapolando $\theta \rightarrow 0^\circ$ encontramos o valor do fator de escala ($\ln K$).

Utilizando o programa computacional FAME obtemos o gráfico de Wilson; na Fig.4.3 temos o gráfico correspondente ao monocristal formado de zinco puro. Os valores calculados das constantes K e B foram respectivamente de 0,14 e 0,975. Para iniciar o refinamento da estrutura podemos utilizar os valores de K e B fornecidos pelo método gráfico de Wilson.

TABELA 4.1 Correções de Dispersão para Fatores de Espalhamento Atômico³¹

ÁTOMO	$\Delta f'$		$\Delta f''$			$\Delta f'$			$\Delta f''$			
	$(\sin\theta/\lambda)=0 \ 0.6$		0	0.4	0.6	0	0.9	1.3	0.0	0.6	0.9	1.3
Mn	-0.5	-0.5	3.0	2.9	2.9	0.4	0.3	0.3	0.9	0.6	0.9	1.3
Zn	-1.7	-1.7	0.8	0.7	0.7	0.3	0.3	0.2	1.6	1.5	1.5	1.4

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{CuK}\alpha}$
 $\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{MoK}\alpha}$

TABELA 4.2 Parâmetros das Celas Calculados na Câmara de Precessão; Formato de Zn+Mn 9%

$$a = 8,61 \text{ \AA}^\circ$$

$$b = 7,15 \text{ \AA}^\circ$$

$$c = 9,25 \text{ \AA}^\circ$$

$$\alpha = \gamma = 90^\circ$$

$$\beta = 97,5^\circ$$

TABELA 4.3

Formato de Zr+Mn	Parâmetros da Cella - Difratorômetro CAD-4					
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	α	β	γ
0%	8,693±0,001	7,142±0,001	9,304±0,001	89,98±0,01	97,62±0,01	90,03±0,01
5%	8,692±0,001	7,144±0,001	9,309±0,001	90,06±0,01	97,63±0,01	90,02±0,01
9%	8,711±0,001	7,162±0,001	9,332±0,001	90,00±0,01	97,58±0,01	90,00±0,01

TABELA 4.4 Distâncias entre as Faces Cristalinas e o Centro de Massa para os Monocristais/ Formato de Zn Puro e 9%.

PLANO Nº	H	K	L	DIST (cm)	DIST (cm)
				9%	PURO
1	-1	0	0	0.0137	0.0085
2	-1	1	0	0.0109	0.0063
3	-1	-1	0	0.0094	0.0063
4	0	0	1	0.0066	0.0037
5	1	0	0	0.0137	0.0085
6	1	-1	0	0.0109	0.0063
7	1	1	0	0.0094	0.0063
8	0	0	-1	0.0066	0.0037

CAPÍTULO V

REFINAMENTO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS DOS COMPOSTOS
FORMATO DE ZINCO PURO E DOPADO COM MANGANÊS NAS CON-
CENTRAÇÕES DE 5% e 9%.

V.1 Introdução

V.2 Refinamento da Estrutura do Formato de Zinco Puro

V.2.a. Refinamento usando Esquema de Pesos Unitário

V.2.b. Refinamento usando Esquema de Pesos $w_i = 1/\sigma(F_o)_i$

V.3 Discussão

V.4 Refinamentos das Estruturas dos Compostos Formato de Zinco dopado com Manganês 5% e 9%

V.4.a. Roteiro Geral para Refinamento das Estruturas

V.4.b. Refinamento das Estruturas dos Cristais Mistos

V.4.c. Discussão

V.5 Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros

CAPÍTULO V

REFINAMENTO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS DOS COMPOSTOS FORMATO DE Zn PURO E DOPADOS COM MANGANÊS NAS CONCENTRAÇÕES DE 5at.% e 9at.%

V.1 Introdução

Voltamos a lembrar que o objetivo do nosso trabalho é elucidar se o íon Mn^{++} ao dissolver-se na rede de formato de Zinco o faz de modo totalmente aleatório ou se o faz ocupando preferencialmente uma das duas posições especiais cristalograficamente independentes ocupadas pelo Zn^{++} . Uma vez conhecida a estrutura do formato de zinco³⁷, sabemos que os íons Zn^{++} se encontram ocupando simultaneamente as posições especiais do grupo espacial $P2_1/c$:

$$a) \quad \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \quad ; \quad \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$$

$$b) \quad 0, 0, 0 \quad ; \quad 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$$

compondo uma cela monoclinica F.

De forma a obter alguma indicação da substituição preferencial do íon Mn^{++} no retículo do formato de Zn^{++} , refinamos por mínimos quadrados as estruturas cristalinas dos compostos formato de zinco puro e dopado com manganês nas concentrações de 5% e 9%. Para cada composto dopado, efetuamos três refinamentos, correspondentes à introdução nos cálculos do íon Mn^{++} seguindo as possibilidades:

a) O íon Mn^{++} ocuparia preferencialmente a posição / especial $(0, 1/2, 1/2)$. Neste caso os fatores de ocupação dos íons Zn e Mn desta posição são respectivamente de 0,45 e 0,05 para o composto 5%, e 0,41 e 0,09 para o compostos 9%.

b) O íon Mn^{++} ocuparia preferencialmente a posição /

especial $(1/2, 0, 1/2)$. Neste caso os fatores de ocupação dos íons Zn e Mn desta posição são respectivamente de 0,45 e 0,05 para o composto / 5% e 0,41 e 0,09 para o composto 9%.

c) O íon Mn^{++} se distribuiria aleatoriamente entre as duas posições especiais. Neste caso os fatores de ocupação dos íons/ Zn e Mn são respectivamente de 0,475 e 0,025- para o composto 5%, e de 0,455 e 0,045- para o composto 9%.

Ao final de cada refinamento, fixamos todos os parâmetros e refinamos por mínimos quadrados isoladamente o fator de ocupação do íon Mn^{++} .

V.2 Refinamento da Estrutura do Composto Formato de Zinco Puro

V.2.a. Refinamento usando esquema de pesos unitário

Para o composto formato de zinco, estabelecemos como coordenadas atômicas iniciais aproximadas as determinadas na estrutura isomorfa formato de magnésio, resolvida bi-dimensionalmente por OSAKI, NAKAI e WATANABE³⁷. Adotamos como parâmetros de vibração térmica isotrópica iniciais para os átomos de zinco o valor 2.5, e para os restantes átomos 3.5, sendo o fator de escala inicial 0.143 proveniente do método gráfico de Wilson.

Adotando esquema de pesos unitário, e considerando observadas (peso um) as reflexões para as quais $F_o > 3\sigma(F_o)$, em número de 1060 reflexões, sendo ~~rejeitadas~~ ^{rejeitadas} ~~registradas~~ para os cálculos por mínimos quadrados 188 reflexões, efetuamos refinamento da estrutura seguindo o roteiro descrito em III.3, até o tópico 39. Neste estágio (final do refinamento dos parâmetros posicionais e vibracionais isotrópicos) obtivemos $R=0,104$ e $R_w=0,126$, com fator de escala 0,15. Observamos que os fatores de temperatura dos átomos de zinco, colocados em posições especiais cristalograficamente independentes diferem substancialmente / entre si, sendo que o átomo de zinco situado em $(0, 1/2, 1/2)$ encontra-se mais rigidamente preso à estrutura com $B \approx 0,2$, do que o átomo de / zinco situado em $(1/2, 0, 1/2)$, com $B \approx 0,6$.

Transformamos então, através do programa computacional

ISOAN, os parâmetros de temperatura isotrópicos em anisotrópicos (ver item II.6). Prosseguimos o refinamento seguindo o tópico 49 do roteiro III.11. Introduzimos então nos cálculos os átomos de hidrogênio⁴², e terminamos o refinamento seguindo o tópico 59 daquele mesmo roteiro, ressaltando que no grupo espacial $P2_1/c$ não há restrição para refinamento dos parâmetros de temperatura anisotrópicos das posições especiais. Ao final do processo de refinamento dos parâmetros posicionais e de vibração térmica anisotrópica obtivemos $R=0,088$ e $R_w=0,116$. A distribuição da função de minimização $d = \sum_{i=1}^R \omega_i |\Delta F_i|^2$ contra os intervalos de $|F_o|$ encontra-se na Tab.5.1.

V.2.b. Refinamento usando esquema de pesos $\omega_i = \frac{1}{\sigma(F_o)_i}$

O esquema de pesos que se mostrou mais adequado para prosseguir o refinamento desta estrutura foi o esquema $\omega_i = 1/\sigma(F_o)_i$. Após 2 ciclos de refinamento dos parâmetros posicionais e de vibração térmica anisotrópica, obtivemos $R=0,073$ e $R_w=0,112$. Por meio de programa computacional adequado obtivemos a listagem dos $|F_o|$ e $|F_c|$ onde $||F_o| - |F_c|| > 15$. Examinamos as reflexões listadas e constatamos a irregularidade da presença de pares Friedel do tipo $h00$, colhidos acidentalmente no difratômetro quando estabelecemos o eixo a e semi-eixos positivos b e c formando $1/4$ da esfera de reflexão onde fizemos a coleta dos dados. Por meio então do programa computacional adequado rejeitamos do conjunto dos dados uma das reflexões Friedel, e efetuamos dois ciclos de refinamento, obtendo $R=0,070$ e $R_w=0,106$ usando o mesmo sistema de pesos.

Efetuamos então nova listagem das reflexões em que $||F_o| - |F_c|| > 15$ que constou de dez reflexões. Observamos que seis estavam associadas a $|F_o| < |F_c|$ do valor elevado, sendo as quatro reflexões restantes fracas.

Podemos então sugerir que o erro de medida destas reflexões mais intensas provêm de dois fatos:

a) Erro sistemático na determinação do fator de atenuação.

b) A existência do fator de extinção primária e secundária afetando drasticamente as reflexões de $(\sin\theta)/\lambda$ baixos, ou seja, reflexões fortes (ver item IV.1.d).

Levando em conta estes fatores rejeitamos do nosso conjunto de reflexões a serem incluídas no cálculo da matriz de refinamento as dez reflexões listadas, juntamente com três outras que foram medidas usando-se atenuador. Efetuamos quatro ciclos de refinamento dos parâmetros posicionais e de vibração térmica anisotrópica/obtendo ao final $R=0,058$ e $R_w=0,088$ com fator de escala 0,12. Na Tab. 5.2 apresentamos as distribuições obtidas da função de minimização $\sum w_i |\Delta F|^2$ contra intervalos de $|F_o|$ e $(\sin\theta)/\lambda$. Esta distribuição nos parece bastante satisfatória.

Na Tab.5.3 encontramos as posições e parâmetros de vibração térmica anisotrópicos finais obtidos, com os respectivos desvios padrão estimados colocados entre parênteses, e na Tab.5.4 encontramos as amplitudes atômicas de vibração em Angstrom.

Na Tab.5.5 dispusemos as principais distâncias e ângulos interatômicos finais da molécula, com os respectivos desvios-padrão estimados. Tais distâncias compararam-se favoravelmente a outros ⁴² ions formatos- por exemplo o de cádmio.

Na Fig.5.1 apresentamos desenhos feitos utilizando-se o programa computacional ORTEP⁴⁸ da molécula vista em perspectiva e em projeção estereográfica. Na Fig.5.2 apresentamos o empacotamento das moléculas na cela unitária.

Na Tab.5.12 encontramos os valores de $|F_c|$ e $|F_o|$ listados ao final do processo de refinamento da estrutura.

V.3 Discussão

Com este trabalho, apresentamos refinados com alta precisão os parâmetros da estrutura do composto formato de zinco bi-hidratado-Zn (COOH)₂·2H₂O. A estrutura apresenta os íons Zn⁺⁺ situados / sobre centros de simetria não equivalentes nas posições especiais 0,0,0 etc.. e 1/2,1/2,0 etc... do grupo espacial P2₁/c, possuindo 4 moléculas por cela unitária. A densidade calculada é 2,197 g/cm³. Os parâmetros medidos da cela unitária encontram-se na Tab.4.3.

Na estrutura do formato de zinco, os íons Zn^{++} situam-se no centro de octaedros regulares (centros de simetria) destorcidos, coordenando-se com seis átomos de oxigênio a distâncias aproximada de $2A^{\circ}$ (ver Tab.5.5), O primeiro átomo de Zn, situado em $\frac{0}{2}, \frac{0}{2}, \frac{0}{2}$, possui como vizinhança quatro moléculas de água e dois grupos formatos. O segundo átomo de zinco coordena-se apenas a grupos formatos.

Há na molécula duas espécies de grupos formatos cristalograficamente não equivalentes: a primeira, contendo os átomos $O(1)-C(1)-O(2)$, e a segunda $O(3)-C(2)-O(4)$.

$\begin{array}{c} | \\ H(2) \end{array}$

$\begin{array}{c} | \\ H(1) \end{array}$

Os quatro oxigênios do grupo formato têm dois contatos: um com o átomo de zinco e outro com uma molécula de água através de uma ponte de hidrogênio (ver Tab.5.5). Portanto, ligando octaedros de coordenação diferentes existem pontes de hidrogênio.

Examinando as distâncias e ângulos interatômicos referentes aos octaedros, notamos que o segundo deles- cujo átomo central $Zn(2)$ coordena-se a moléculas de água, apresenta-se um pouco mais deformado que o primeiro octaedro- cujo átomo central $Zn(1)$ se coordena a grupos formatos. Esta peculiaridade pode facilitar a substituição dos íons $Zn(2)$ pelo átomo paramagnético Mn^{++} , ~~devido ao efeito Jahn Teller~~ - ou seja, o íon paramagnético encontra facilidade de localização em sítios de simetria distorcida. O critério adotado para análise de distorção foi o de calcularmos inicialmente a distância média íon metálico-oxigênio para depois obtermos a diferença entre esta distância e as calculadas para as ligações. Quanto maior as diferenças associadas ao octaedro maior será a distorção de que está afetado.

Finalmente comparamos as distâncias interatômicas obtidas para o composto formato de zinco com as obtidas através de técnica de difração de Raios-X para as estruturas isomorfas formato de magnésio⁴⁹ e formato de cádmio⁴². Notamos que conforme cresce o raio iônico metálico ($Mg < Zn < Cd$) crescem também proporcionalmente as distâncias que separam este íon e seus seis átomos vizinhos de oxigênio, situados nos vértices de octaedros regulares distorcidos. Notamos também nos dois compostos a presença de uma distorção maior no octaedro cujo íon metálico central se coordena a moléculas de água.

Fig.5.1 Vista estereográfica da molécula de formato de zinco

●-C . ●-O . ●-Zn . ○-H

●-C . ●-O . ●-Zn . ○-H

Fig.5.2 - Empacotamento das moléculas na cela unitária vista estero-graficamente.

TABELA 5.1 Distribuição da Função de Minimização contra Intervalos de $|F_o|$, ao final do Refinamento usando Esquema de Pesos Unitário. $R_{total}=0.087$.

Intervalo de $ F_o $	Nº de reflexões	R	$\langle \sum_{i=1}^R \omega_i \Delta F_i ^2 \rangle$
0 → 4.75	107	0.20	0.91
6.70	105	0.16	1.42
9.00	104	0.13	1.85
11.90	107	0.12	2.83
15.60	106	0.11	3.49
23.30	109	0.11	6.70
33.00	109	0.11	15.66
46.00	105	0.07	11.82
58.00	101	0.07	18.54
...	107	0.07	93.69

TABELA 5.2 Distribuição da função de minimização contra intervalos de $|F_o|$ e $(\sin\theta)/\lambda$ ao final do refinamento usando o esquema de pesos / $\omega_i = 1/\sigma(F_o)_i$; $R_{total} = 0.058$

Intervalo de $ F_o $		Nº de Reflexões	R	$\langle \sum_{i=1}^R \omega_i \Delta F_i ^2 \rangle$	$\langle \sum_{i=1}^R \Delta F_i ^2 \rangle$
0	4.00	111	0.11	0.10	0.21
	5.70	112	0.07	0.12	0.28
	7.74	116	0.06	0.10	0.30
	10.20	93	0.05	0.07	0.33
	13.35	107	0.05	0.11	0.74
	19.85	102	0.05	0.07	0.96
	28.10	116	0.05	0.07	2.00
	39.00	104	0.04	0.06	3.03
	50.00	94	0.03	0.05	3.93
	...	82	0.10	0.30	64.30

Intervalo de $(\sin\theta)/\lambda$		Nº de Reflexões	R	$\langle \sum_{i=1}^R \omega_i \Delta F_i ^2 \rangle$	$\langle \sum_{i=1}^R \Delta F_i ^2 \rangle$
0	0.27	89	0.11	0.38	26.64
	0.35	107	0.10	0.19	24.08
	0.40	103	0.06	0.11	8.35
	0.44	95	0.05	0.10	2.40
	0.49	127	0.04	0.06	1.51
	0.52	97	0.03	0.05	0.67
	0.55	106	0.03	0.04	0.63
	0.58	114	0.03	0.04	0.50
	0.60	83	0.03	0.04	0.34
	...	116	0.03	0.04	0.36

ATOMO	X	Y	Z	B(1,1)	B(2,2)	B(3,3)	B(1,2)	B(1,3)	B(2,3)
ZN 1	0,0000(0)	0,5000(0)	0,5000 (0)	0,00345(6)	0,00493(9)	0,00355(5)	0,00032(9)	0,0011(1)	-0,00006(9)
ZN 2	0,5000(0)	1,0000(0)	0,5000 (0)	0,00336(6)	0,00424(10)	0,00514(6)	-0,00042(10)	0,0014(1)	0,00004(11)
O 1	0,0966(2)	0,1043(3)	0,2024 (2)	0,0047(2)	0,0079(3)	0,0049(2)	0,0017(4)	0,0001(4)	-0,0043(4)
O 2	0,0096(2)	0,2737(3)	0,4000 (2)	0,0056(2)	0,0071(3)	0,0044(2)	0,0020(4)	-0,0003(4)	-0,0034(4)
O 3	0,2093(2)	0,6599(3)	0,4996 (2)	0,0040(2)	0,0077(3)	0,0064(2)	-0,0022(5)	0,0031(4)	-0,0006(5)
O 4	0,4350(2)	0,7215(3)	0,4220 (3)	0,0054(2)	0,0094(4)	0,0100(3)	-0,0030(5)	0,0071(4)	-0,0051(5)
O5	0,2010(2)	1,0247(3)	0,5701 (2)	0,0040(2)	0,0087(3)	0,0066(2)	0,0017(5)	0,0024(4)	-0,0003(5)
O 6	0,4133(3)	1,1074(4)	0,3017 (3)	0,0042(2)	0,0259(6)	0,0071(2)	0,0004(6)	0,0013(4)	0,0135(6)
C 1	0,0350(3)	0,2241(4)	0,2747 (3)	0,0052(3)	0,0070(4)	0,0047(3)	0,0016(6)	-0,0016(5)	-0,0030(6)
C 2	0,3247(3)	0,6160(4)	0,4300 (3)	0,0037(3)	0,0073(4)	0,0073(3)	-0,0030(6)	0,0020(5)	-0,0014(6)

THE FORM OF THE ANISOTROPIC THERMAL PARAMETER IS:

$$\text{EXP}[-(B(1,1) \cdot h^2 + B(2,2) \cdot k^2 + B(3,3) \cdot l^2 + B(1,2) \cdot h \cdot k + B(1,3) \cdot h \cdot l + B(2,3) \cdot k \cdot l)]$$

H 1	0,3220(0)	0,4440(0)	0,3910(0)
H 2	-0,0500(0)	0,2710(0)	0,2330(0)
H 3	0,1760(0)	1,1000(0)	0,5440(0)
H 4	0,1710(0)	0,9220(0)	0,5300(0)
H 5	0,3110(0)	1,0050(0)	0,2400(0)
H 6	0,4700(0)	1,1530(0)	0,2170(0)

TABELA 5.3 - Parâmetros posicionais e de vibração térmica finais - R=0,058

TABELA 5.4 - Amplitudes atômicas de vibração (em Angstrom),
para o formato de zinco puro R=0.58.

NO ---	NAME ----	U(1,1) -----	U(2,2) -----	U(3,3) -----	U(1,2) -----	U(1,3) -----	U(2,3) -----
1	ZN 1	0,01297	0,01274	0,01531	0,00050	0,00210	0,00010
2	ZN 2	0,01264	0,02129	0,02216	-0,00065	0,00284	0,00141
3	O 1	0,01775	0,02035	0,02119	0,00270	0,00024	-0,00717
4	O 2	0,02106	0,01842	0,01889	0,00433	-0,00065	-0,00560
5	O 3	0,01495	0,01989	0,02768	-0,00338	0,00627	-0,00106
6	O 4	0,02038	0,02427	0,04327	-0,00588	0,01434	-0,00847
7	C 1	0,01962	0,01812	0,02043	0,00251	-0,00325	-0,00627
8	C 2	0,01391	0,01894	0,03128	-0,00463	0,00561	-0,00228
9	OS	0,01517	0,02252	0,02863	0,00267	0,00884	-0,00043
10	O 6	0,01565	0,06694	0,03070	0,00069	0,00257	0,02255

NO ---	NAME ----	B(1,1) -----	B(2,2) -----	B(3,3) -----	B(1,2) -----	B(1,3) -----	B(2,3) -----
1	ZN 1	1,024	1,006	1,209	0,039	0,172	-0,008
2	ZN 2	0,998	1,681	1,750	-0,051	0,224	0,111
3	O 1	1,402	1,607	1,673	0,213	0,019	-0,566
4	O 2	1,663	1,455	1,492	0,342	-0,051	-0,442
5	O 3	1,181	1,570	2,105	-0,267	0,495	-0,084
6	O 4	1,609	1,917	3,416	-0,464	1,132	-0,669
7	C 1	1,549	1,431	1,613	0,198	-0,257	-0,495
8	C 2	1,099	1,496	2,470	-0,365	0,443	-0,188
9	OS	1,198	1,778	2,261	0,211	0,382	-0,034
10	O 6	1,236	5,286	2,424	0,054	0,203	1,781

TABELA 5.5 Distâncias e ângulos interatômicos finais
(R=0.058)

1º Octaedro

Zn(1)-O(1')-2.097(0.001)Å^o
 Zn(1)-O(2) -2.067(0.001)Å^o
 Zn(1)-O(3) -2.144(0.001)Å^o
 O(2)-Zn(1)-O(1')-89.49(0.05)^o
 O(3)-Zn(1)-O(1')-87.20(0.05)^o
 O(3)-Zn(1)-O(2) -92.51(0.05)^o

2º Octaedro

Zn(2)-O(4)-2.160(0.001)Å^o
 Zn(2)-O(5)-2.101(0.001)Å^o
 Zn(2)-O(6)-2.049(0.002)Å^o
 O(5)-Zn(2)-O(4) 88.82(0.05)^o
 O(6)-Zn(2)-O(4) 89.93(0.07)^o
 O(6)-Zn(2)-O(5) 90.32(0.06)^o

Formatos

C(1)-O(1)-1.250(0.002)Å^o
 C(1)-O(2)-1.254(0.002)Å^o
 C(1)-H(2)-0.920(0.002)Å^o
 O(1)-C(1)-H(2)-116.12(0.16)^o
 O(2)-C(1)-H(2)-119.42(0.18)^o
 C(2)-O(3)-1.256(0.002)Å^o
 C(2)-O(4)-1.246(0.002)Å^o
 C(2)-H(1)-1.042(0.002)Å^o
 O(3)-C(2)-H(1)-116.63(0.15)^o
 O(4)-C(2)-H(1)-117.82(0.17)^o

continua...

TABELA 5.5 (continuação.....)

Moléculas de Água

$O(5)-H(3)-1.087(0.001)A^\circ$
 $O(5)-H(4)-1.208(0.001)A^\circ$
 $H(3)-O(5)-H(4)-71.84(0.07)^\circ$
 $H(3)-O(5)-Zn(2)-145.27(0.11)^\circ$
 $H(4)-O(5)-Zn(2)-126.17(0.09)^\circ$

 $O(6)-H(5)-0.973(0.002)A^\circ$
 $O(6)-H(6)-1.035(0.002)A^\circ$
 $H(5)-O(6)-H(6)-98.86(0.15)^\circ$
 $H(5)-O(6)-Zn(2) 127.18(0.13)^\circ$
 $H(6)-O(6)-Zn(2) 130.38(0.11)^\circ$

Pontes de Hidrogênio

Identificação			ângulo ($^\circ$)	Distâncias (A°)		
A	B	C		A-B	B-C	A-C
O(5)	H(3)	O(2")	126.66(0.08) $^\circ$	1.087(0.001)	1.994(0.001)	2.784(0.18)
O(5)	H(4)	O(3)	118.53(0.07)	1.208(0.001)	1.944(0.001)	2.735(0.17)
O(6)	H(5)	O(1")	157.47(0.11)	0.973(0.002)	1.826(0.001)	2.786(0.23)
O(6)	H(6)	O(4"')	178.39(0.12)	1.035(0.002)	1.698(0.001)	2.733(0.20)

$$(') \quad x \quad \frac{1}{2} - y \quad \frac{1}{2} + z$$

$$('') \quad x \quad 1 + y \quad z$$

$$('') \quad 1-x \quad \frac{1}{2} + y \quad \frac{1}{2} - z$$

V.4 Refinamento das Estruturas dos Compostos Formato de Zinco Dopado com Manganês 5% e 9%

V.4.a Roteiro Geral de Refinamento das Estruturas

Os aspectos básicos dos refinamentos efetuados resumem-se em:

- estabelecermos como coordenadas posicionais iniciais para todos os átomos da estrutura as obtidas ao final do refinamento da estrutura do composto formato de zinco puro, fixando os parâmetros de vibração térmica isotrópica dos íons zinco em 2.5, e dos restantes átomos 3.5;

- introduzirmos nos cálculos por mínimos quadrados o íon Mn^{++} , com parâmetro de vibração térmica inicial 2.5. Para cada cristal misto, introduzimos nos cálculos o Mn^{++} com fator de ocupação fixo, segundo as três possibilidades diferentes, descritas no item V.1. Admitimos então para cada cristal misto a existência de três estruturas cristalinas distintas^{para efeito de cálculo}, submetidas a processo de refinamento por mínimos quadrados;

- como o fator de ocupação do íon Mn^{++} no retículo é muito pequeno (0,05 para o monocristal dopado 5% e 0,09 para o 9%), este átomo contribui nos cálculos dos fatores de estrutura como um átomo muito leve e portanto não há sentido físico em refinar sua vibração térmica. Decidimos então igualá-la sempre no estágio isotrópico ao fator B do átomo Zn na posição especial correspondente, e manter o íon Mn^{++} com parâmetro de vibração térmica isotrópica até o final do refinamento;

- somente com a estrutura refinada ao máximo ($R \approx 0,07$) processamos o refinamento por mínimos quadrados do fator de ocupação do íon Mn^{++} no retículo, mantendo fixos os restantes parâmetros da estrutura. Após cada ciclo de refinamento, ajustamos manualmente o fator de ocupação do átomo de zinco correspondente, de forma a sempre manter constante nos cálculos por mínimos quadrados a multiplicidade /

da posição especial em questão.

V.4.b Refinamento das Estruturas dos Cristais
Mistos

Adotando como parâmetros posicionais os provenientes da estrutura refinada formato de zinco puro (ver V.2), fixando os parâmetros de vibração térmica isotrópica iniciais do Zn em 2.5 e os restantes átomos 3.5, sendo o fator de escala para o composto 5% $k = 0,26$ e para o composto 9% $k = 0,08$ calculados pelo Método Gráfico de Wilson, avaliamos o fator R (esquema de pesos unitário) para os compostos, obtendo $R(5\%) = 0.26$ e $R(9\%) = 0.18$. Para tanto no composto formato de zinco dopado com Mn 5% consideramos observadas 557 reflexões, escolhidas pelo critério $|F_o| > 3 \sigma(F_o)$, sendo rejeitadas para os cálculos por mínimos quadrados 101 reflexões, consideradas não observadas e associadas a peso zero. As 658 reflexões independentes colhidas correspondem a 1/8 da esfera de reflexão, com $-10 < h < 0$, $-8 < k < 0$ e $-11 < l < 0$, sendo que durante a coleta destes dados, não foi utilizado atenuador. Para o composto formato de zinco dopado com manganês 9% consideramos observadas 1060 reflexões, com $-10 < h < 10$, $-8 < k < 0$ e $l-h < l < 0$ sendo consideradas não observadas e rejeitadas dos cálculos por mínimos quadrados com peso zero 100 reflexões. Durante a coleta destes dados usou-se atenuador na medida de aproximadamente 60 reflexões.

Introduzindo nos cálculos o íon Mn^{++} testamos as possibilidades:

a) O íon Mn^{++} ocuparia preferencialmente a posição especial (0 1/2 1/2)

Neste caso fixamos os fatores de ocupação dos íons Zn e Mn desta posição em respectivamente 0,45 e 0,05 para o composto 5%, e 0,41 e 0,09 para o composto 9%. Como decidimos manter o parâmetro de vibração térmica isotrópica do íon Mn^{++} sempre igual ao calculado para o íon Zn^{++} correspondente, através de programa computacional adequado (ATOMS) introduzimos esta restrição ao refinamento.

Usando esquema de pesos unitário e todas as refle

xões, efetuamos refinamento dos parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópica (ver roteiro III.11), obtendo ao final $R(5\%)=0,109$ e $R_w(5\%)=0,135$, $R(9\%)=0,111$ e $R_w(9\%)=0,113$. Os valores finais obtidos para os parâmetros de vibração térmica isotrópica dos átomos de Zn estão dispostos na Tabela 5.6.

Fixamos então o parâmetro de vibração térmica isotrópica do íon Mn, transformamos os demais parâmetros de vibração térmica em anisotrópicos e continuamos o refinamento da estrutura, com o mesmo esquema de pesos (unitário), obtendo ao final do processo $R(5\%)=0,094$ e $R_w(5\%)=0,118$, $R(9\%)=0,079$ e $R_w(9\%)=0,090$. Completamos então a estrutura introduzindo nos cálculos os átomos de hidrogênio (ver V. 2).

Adotando então esquema de pesos $w_i=1/\sigma(F_o)_i$ e todas as reflexões processamos mais alguns ciclos de refinamento dos parâmetros posicionais e de vibração térmica anisotrópica de todos os átomos exceto os hidrogênios obtendo ao final $R(5\%)=0,077$ e $R_w(5\%)=0,117$, $R(9\%)=0,071$ e $R_w(9\%)=0,111$ com fatores de escala $k(5\%)=0,323$ e $k(9\%)=0,06152$. Os parâmetros de vibração térmica anisotrópica finais obtidos para os átomos de zinco encontram-se na Tabela 5.7. As principais distâncias e ângulos interatômicos da molécula, com os desvios padrão estimados encontram-se na Tabela 5.8. As distribuições da função de minimização contra intervalos de $|F_o|$ e $(\sin\theta)/\lambda$, juntamente com a listagem das reflexões para as quais $||F_o|-|F_c||>20$ encontram-se, para os compostos dopados 5% e 9% respectivamente nas Tabelas 5.9 e 5.10. Nestas tabelas notamos nas reflexões fortes (baixos $\sin\theta/\lambda$) erros sistemáticos provocados pelo efeito de extinção primária e secundária.

Para o composto 5% prosseguimos o refinamento efetuando dois ciclos de refinamento por mínimos quadrados do fator de ocupação do íon Mn^{++} no retículo, mantendo fixos os demais parâmetros e observamos valores deslocamento/erro (d/e) menores que 0.4, obtendo ao final fator de ocupação 0,051 para o íon Mn^{++} no retículo. Os fatores R e escala não se alteraram com este refinamento.

Para o composto 9% efetuando idêntico refinamento observamos valores $d/e \approx 5$, sendo o fator de ocupação final 0,1002 com fator de escala 0,06175.

Na Tabela 5.11 resumimos os resultados do refinamento/

do fator de ocupação do íon Mn^{++} nos retículos.

b) O íon Mn^{++} ocuparia preferencialmente a posição especial $(1/2 \ 0 \ 1/2)$

Seguindo roteiro de refinamento análogo ao descrito no item a, adotando esquema de pesos unitário e todas as reflexões obtivemos ao final do refinamento isotrópico $R(5\%)=0,11$ e $R_w(5\%)=0,135$ e $R(9\%)=0,113$ e $R_w(9\%)=0,118$; estando na Tabela 5.6 os parâmetros finais de vibração térmica dos átomos de zinco. Prosseguindo, ao final do refinamento anisotrópico (esquema de pesos unitário) obtivemos $R(5\%)=0,093$ e $R_w(5\%)=0,118$, $R(9\%)=0,077$ e $R_w(9\%)=0,118$.

Completamos a estrutura introduzindo então nos cálculos os átomos de hidrogênio, adotamos o esquema de pesos $\omega_i = 1/\sigma(F_o)_i$ e, usando todas as reflexões, procedemos mais alguns ciclos de refinamento dos parâmetros posicionais e de vibração térmica anisotrópica dos átomos não hidrogenóides obtendo ao final $R(5\%)=0,076$ e $R(5\%)=0,117$, $R(9\%)=0,068$ e $R_w(9\%)=0,105$, com fatores de escala $k(5\%)=0,325$ e $k(9\%)=0,06180$. Os parâmetros de vibração térmica dos átomos de zinco bem como seus respectivos desvios-padrão estimados encontram-se na Tabela 5.7. As principais distâncias e ângulos interatômicos com os respectivos desvios-padrão estimados estão na Tabela 5.8. As distribuições da função de minimização contra intervalos de $|F_o|$ e $(\sin\theta)/\lambda$, juntamente com a listagem das reflexões para as quais $||F_o| - |F_c|| > 20$ são similares as das Tabelas 5.9 e 5.10.

Passamos então a efetuar refinamento isolado do fator de ocupação do íon Mn no retículo usando o mesmo esquema de pesos e todas as reflexões.

Para o composto 5% efetuamos dois ciclos de refinamento obtendo valores $d/e < 0,2$ e o valor final do fator de ocupação 0,050. O fator R e fator de escala K não se alteraram com o refinamento.

Para o composto 9% efetuamos 3 ciclos de refinamento do fator de ocupação do íon Mn^{++} no retículo, obtendo valores $d/e \approx 2,0$ e o valor final do fator de ocupação 0,096. O fator k não se alterou com o refinamento e o fator de escala final obtido foi de 0,06182.

Na Tabela 5.11 encontramos resumidos os resultados do refinamento do fator de ocupação dos íons Mn nos compostos 5% e 9%.

- c) O íon Mn^{++} ocuparia aleatoriamente as duas posições especiais $(0\ 1/2\ 1/2)$ e $(1/2\ 0\ 1/2)$

Neste caso fixamos os fatores de ocupação dos íons Zn e Mn destas posições respectivamente em 0,475 e 0,025- para o composto 5%, e 0,455 e 0,045 para o composto 9%.

Seguindo roteiro de refinamento análogo ao item a, obtivemos, ao final do refinamento dos parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópica usando esquema de pesos unitário e todas as reflexões $R(5\%)=0,111$ e $R_w(5\%)=0,135$, $R(9\%)=0,121$ e $R_w(9\%)=0,135$, estando os parâmetros de vibração térmica dos átomos de zinco dispostos na Tabela 5.6. Efetuando com o mesmo esquema de pesos refinamento dos parâmetros posicionais e de vibração térmica anisotrópica obtivemos / ao final do processo de refinamento por mínimos quadrados $R(5\%)=0,093$ e $R_w(5\%)=0,118$, $R(9\%)=0,078$ e $R_w(9\%)=0,089$.

Introduzimos então nos cálculos os átomos de hidrogênio, e utilizando esquema de pesos $w_i=1/\sigma(F_o)_i$ com todas as reflexões efetuamos mais alguns ciclos de refinamento dos parâmetros posicionais e de vibração térmica anisotrópica dos átomos não hidrogenóides, obtendo ao final $R(5\%)=0,077$ e $R_w(5\%)=0,122$, $R(9\%)=0,069$ e $R_w(9\%)=0,105$. Os parâmetros de vibração térmica dos átomos de zinco encontram-se na Tabela 5.7; na Tabela 5.8 temos colocadas as principais distâncias e ângulos interatômicos com os respectivos desvios-padrão estimados. Os valores finais para os fatores de escala foram $k(5\%)=0,329$ e $k(9\%)=0,0614$. As distribuições da função de minimização contra intervalos de $|F_o|$ e $(\sin\theta)/\lambda$, juntamente com a listagem das reflexões para as quais $||F_o - F_c|| > 20$, para os compostos 5% e 9% são similares às das Tabelas 5.9 e 5.10.

Efetuamos então refinamento por mínimos quadrados dos fatores de ocupação dos íons Mn^{++} no retículo, usando o mesmo esquema de pesos e todas as reflexões, mantendo os demais parâmetros dos restantes átomos fixos.

Para o composto 5%, com dois ciclos de refinamento o fator de ocupação dos íons Mn^{++} foi para zero, sendo que o átomo localizado em $(0\ 1/2\ 1/2)$ atingiu primeiro este valor. Os valores observados para d/e foram menores que 8, obtendo ao final $R=0,081$ e $R_w=0,120$, com fator de escala 0,322.

Para o composto 9%, efetuamos dois ciclos de refinamento obtendo fator de ocupação do átomo Mn em $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ de 0,030 e do Mn em $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ o valor 0,022. Os valores observados para a razão d/e foram elevados, da ordem de dez. O valor final do fator R foi $R=0,070$ e $R_w=0,106$ com fator de escala 0,0610.

Na Tabela 5.11 temos resumidos os resultados de refinamento dos fatores de ocupação.

V.4.c. Discussão

Analisando de forma geral os resultados obtidos dos refinamentos das estruturas cristalinas dos formatos mistos, destacamos que:

- os íons de zinco situados em $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$ no centro do octaedro que se coordena a grupos formato possuem parâmetros de vibração térmica consideravelmente menores que os do outro átomo de zinco situado em $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$, no centro do octaedro que se coordena a molécula de água. Portanto há indicação que o primeiro átomo de zinco/esteja mais rigidamente preso à estrutura;

- examinando as distâncias e ângulos interatômicos / correspondentes aos dois octaedros da Tabela 5.8 notamos que o octaedro que se coordena a moléculas de água apresenta maior deformação que o que se coordena a grupos formatos. Ou seja, ~~pelo efeito Jean Teller~~ podemos inferir que o primeiro sítio seja mais propício a sofrer substituição pelo íon Mn^{++} ;

- examinando a Tabela 5.11 referente ao refinamento do íon Mn^{++} nos retículos do formato de zinco dopado 5% e 9% notamos que refinamento do íon localizado em $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ está associado a menores d/e que o íon localizado em $(0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$, fazendo com que os fatores de ocupação da posição $(\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2})$ sejam mantidos praticamente constantes com o refinamento. Ainda mais indicativo é o fato do fator de concordância R ter sofrido uma queda razoável para esta posição.

Levando em conta os três fatores descritos acima, podemos supor que se há uma substituição preferencial do íon Mn no reti

culo do formato de zinco, esta se efetuará certamente na posição especial $(1/2 \ 0 \ 1/2)$.

A análise do refinamento correspondente ao caso do cristal do pado a 5% não permite decidir entre as duas posições especiais no que tange à evolução do fator de concordância. Isto pode ser devido tanto à baixa concentração do íon Mn^{++} como ao fato de que as intensidades/medidas correspondem a apenas $1/8$ da esfera de reflexão, não tendo sido medidas todas as reflexões independentes.

V.5 Conclusão e Sugestões para Trabalhos Futuros

Através da técnica de raios-X, fomos levados a acreditar que a substituição do íon Mn^{++} na rede de formato de zinco deve ocorrer preferencialmente na posição $(1/2 \ 0 \ 1/2)$; centro de um octaedro distorcido com 4 moléculas de água e dois grupos formatos nos vértices.

Confrontando com os resultados obtidos por Ingram^{44, 35}, destacamos que, na análise da simetria do campo cristalino ao redor do íon paramagnético, este destaca a presença de moléculas de água como vizinhos próximos.

Tudo isto nos leva a crer que a substituição do íon Mn^{++} ocorra preferencialmente na posição especial $(1/2 \ 0 \ 1/2)$ do retículo do formato de zinco (grupo espacial $P2_1/c$).

Pensamos que a confirmação definitiva da ocorrência desta substituição preferencial só será obtida com o refinamento do fator de ocupação do íon Mn^{++} quando o fator R seja da ordem de 0,03. Nesta condição o erro associado à densidade eletrônica na posição especial⁴⁷ será tão pequeno que certamente obteremos a convergência segura do fator de ocupação do íon Mn^{++} para seu valor real.

A continuação deste trabalho deveria ser no sentido de melhorar as condições de coleta de dados e de redução dos mesmos a F_{obs} . Para tal fim sugerimos:

a) Medida completa de esfera de reflexão adotando para valor de cada I_{hkl} a média dos valores simetricamente relacionados;

b) Obter um valor preciso para o fator de atenuação;

c) Efetuar a correção devida a extinção primária e se
cundária;

d) Se todas essas precauções não conduzirem ao refinamento desejado ainda nos restaria o recurso de proceder a coleta de da
dos a baixa temperatura.

TABELA 5.6 Parâmetros de vibração térmica isotrópica dos átomos de Zn dos formatos de zinco dopado Mn 5% e 9%. Esquema de pesos unitário

Átomo nome	x y z	Composto 5% $R \approx 0,11$	Compostos 9% $R \approx 0,11$	Possibilidade Testada
Zn (1)	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	B=0.3353	B=0.4788	Mn (1) → Zn (1)
Zn (2)	$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$	B=0.9501	B=1.0535	
Zn (1)	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	B=0.3630	B=0.5780	Mn (2) → Zn (2)
Zn (2)	$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$	B=0.8890	B=0.8195	
Zn (1)	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	B=0.2984	B=0.1712	Simultâneos
Zn (2)	$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$	B=0.9669	B=1.3308	

TABELA 5.7 Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos dos átomos de zinco dos formatos de zinco+Mn 5% e 9%. Esquema de pesos $1/\sigma(F_o)_i$.

Átomo		Composto 5%, $R \approx 0,07$			Composto 9%, $R \approx 0,07$			Possibilidade
Nome	x y z	B _{xx}	B _{yy}	B _{zz}	B _{xx}	B _{yy}	B _{zz}	Testada
Zn(1)	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0.0020 (2)	0.0037 (3)	0.0017 (1)	0.00280 (7)	0.0045 (1)	0.00515 (7)	Mn(1) + Zn(1)
Zn(2)	$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$	0.0024 (2)	0.0076 (4)	0.0038 (2)	0.00320 (6)	0.0081 (1)	0.00659 (7)	
Zn(1)	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0.0021 (2)	0.0038 (3)	0.0019 (1)	0.00301 (6)	0.00459 (8)	0.00474 (5)	Mn(2) + Zn(2)
Zn(2)	$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$	0.0019 (2)	0.0072 (2)	0.0034 (2)	0.00261 (7)	0.00778 (12)	0.00677 (7)	
Zn(1)	0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	0.0019 (2)	0.0033 (3)	0.0017 (1)	0.00306 (6)	0.00474 (9)	0.00507 (6)	Simultâneo
Zn(2)	$\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$	0.0020 (2)	0.0072 (4)	0.0034 (2)	0.0281 (6)	0.00781 (11)	0.00658 (7)	

TABELA 5.8 Principais distâncias e ângulos interatômicos dos compostos formato de zinco puro e dopado com manganês 5% e 9%. O átomo denominado Mn(1) ocupa a posição especial ($0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$); Mn(2) ocupa a posição especial ($\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$)

Octaedros

ÁTOMOS	Composto Puro	Composto dopado 5%			Composto dopado 9%		
		Mn(1)-Zn(1)	Mn(2)-Zn(2)	Simultâneo	Mn(1)-Zn(1)	Mn(2)-Zn(2)	Simultâneo
Zn(1)-O(1')	2.097(0.001)Å ^o	2.096(0.004)Å ^o	2.097(0.004)Å ^o	2.096(0.004)Å ^o	2.103(0.001)Å ^o	2.101(0.001)Å ^o	2.102(0.001)Å ^o
Zn(1)-O(2)	2.067(0.001)Å ^o	2.075(0.003)Å ^o	2.075(0.000)Å ^o	2.076(0.003)Å ^o	2.071(0.001)Å ^o	2.071(0.001)Å ^o	2.072(0.001)Å ^o
Zn(1)-O(3)	2.144(0.001)Å ^o	2.149(0.003)Å ^o	2.150(0.003)Å ^o	2.148(0.003)Å ^o	2.153(0.001)Å ^o	2.153(0.001)Å ^o	2.153(0.001)Å ^o
O(2)-Zn(1)-O(1')	89.49(0.05)°	89.75(0.14)°	89.75(0.14)°	89.71(0.14)°	89.49(0.04)°	89.44(0.04)°	89.44(0.04)°
O(3)-Zn(1)-O(1')	87.20(0.05)°	87.17(0.13)°	87.20(0.13)°	87.19(0.13)°	87.20(0.04)°	87.17(0.04)°	87.15(0.04)°
O(3)-Zn(1)-O(2)	92.51(0.05)°	92.58(0.12)°	92.53(0.12)°	92.47(0.12)°	92.73(0.04)°	92.65(0.04)°	92.69(0.04)°
Zn(2)-O(4)	2.160(0.001)Å ^o	2.165(0.003)Å ^o	2.161(0.003)Å ^o	2.158(0.003)Å ^o	2.170(0.001)Å ^o	2.169(0.001)Å ^o	2.170(0.001)Å ^o
Zn(2)-O(5)	2.101(0.001)Å ^o	2.100(0.003)Å ^o	2.100(0.003)Å ^o	2.099(0.003)Å ^o	2.110(0.001)Å ^o	2.112(0.001)Å ^o	2.11(0.001)Å ^o
Zn(2)-O(6)	2.049(0.002)Å ^o	2.066(0.004)Å ^o	2.065(0.004)Å ^o	2.066(0.004)Å ^o	2.057(0.001)Å ^o	2.060(0.001)Å ^o	2.058(0.001)Å ^o
O(5)-Zn(2)-O(4)	88.82(0.005)°	88.85(0.11)°	88.86(0.11)°	88.96(0.12)°	88.36(0.004)°	88.36(0.04)°	88.36(0.04)°
O(6)-Zn(2)-O(4)	89.93(0.07)°	90.02(0.17)°	90.08(0.17)°	90.03(0.18)°	89.75(0.06)°	89.81(0.061)°	89.81(0.06)°
O(6)-Zn(2)-O(5)	90.32(0.06)°	90.72(0.14)°	90.72(0.14)°	90.90(0.15)°	90.35(0.05)°	90.40(0.04)°	90.42(0.04)°

Formatos

ÁTOMOS	Composto Puro	Composto 5%			Composto dopado 9%		
		Mn(1)-Zn(1)	Mn(2)-Zn(2)	Simultâneo	Mn(1)-Zn(1)	Mn(2)-Zn(2)	Simultâneo
C(1)-O(1)	1.250(0.002)Å ^o	1.256(0.005)Å ^o	1.257(0.005)Å ^o	1.257(0.005)Å ^o	1.254(0.002)Å ^o	1.257(0.002)Å ^o	1.255(0.002)Å ^o
C(1)-O(2)	1.254(0.002)Å ^o	1.235(0.007)Å ^o	1.232(0.007)Å ^o	1.232(0.007)Å ^o	1.257(0.002)Å ^o	1.258(0.002)Å ^o	1.258(0.002)Å ^o
C(1)-H(2)	0.920(0.002)Å ^o	0.917(0.006)Å ^o	0.919(0.006)Å ^o	0.921(0.006)Å ^o	0.922(0.001)Å ^o	0.922(0.001)Å ^o	0.922(0.001)Å ^o
O(1)-C(1)-H(2)	116.12(0.16)°	115.77(0.54)°	115.77(0.54)°	115.35(0.56)°	115.91(0.15)°	115.84(0.14)°	115.95(0.14)°
O(2)-C(1)-H(2)	119.42(0.18)°	119.91(0.40)°	120.02(0.40)°	120.06(0.41)°	119.59(0.15)°	119.70(0.14)°	119.61(0.14)°
C(2)-O(3)	1.256(0.002)Å ^o	1.268(0.004)Å ^o	1.266(0.004)Å ^o	1.271(0.004)Å ^o	1.257(0.002)Å ^o	1.254(0.002)Å ^o	1.256(0.002)Å ^o
C(2)-O(4)	1.246(0.002)Å ^o	1.252(0.005)Å ^o	1.255(0.005)Å ^o	1.254(0.005)Å ^o	1.253(0.002)Å ^o	1.256(0.002)Å ^o	1.255(0.002)Å ^o
C(2)-H(1)	3.042(0.002)Å ^o	1.017(0.005)Å ^o	1.017(0.005)Å ^o	1.016(0.005)Å ^o	1.038(0.002)Å ^o	1.039(0.001)Å ^o	1.037(0.001)Å ^o
O(3)-C(2)-H(1)	116.33(0.39)°	116.33(0.39)°	116.32(0.39)°	115.93(0.40)°	116.90(0.13)°	116.94(0.13)°	116.93(0.13)°
O(4)-C(2)-H(1)	117.82(0.17)°	119.64(0.36)°	119.75(0.36)°	120.18(0.37)°	118.19(0.14)°	117.94(0.13)°	118.16(0.13)°

Águas

Átomos	Composto Puro	Composto 5%			Composto dopado 9%		
		Mn(1)→Zn(1)	Mn(2)→Zn(2)	Simultâneo	Mn(1)→Zn(1)	Mn(2)→Zn(2)	Simultâneo
O(5)-H(3)	1.087(0.001) ^A	1.090(0.003) ^A	1.089(0.003) ^A	1.088(0.003) ^A	1.083(0.002) ^A	1.082(0.001) ^A	1.084(0.001) ^A ^o
O(5)-H(4)	1.208(0.001) ^A	1.218(0.004) ^A	1.236(0.004) ^A	1.220(0.004) ^A	1.207(0.001) ^A	1.204(0.001) ^A	1.206(0.001)
H(3)-O(5)-H(4)	71.84(0.07) ^o	71.38(0.21) ^o	71.45(0.21) ^o	71.35(0.22) ^o	72.24(0.06) ^o	72.38(0.06) ^o	72.23(0.06) ^o
H(3)-O(5)-Zn(2)	145.27(0.11) ^o	144.56(0.25) ^o	144.64(0.25) ^o	144.84(0.26) ^o	144.82(0.09) ^o	144.69(0.09) ^o	144.71(0.09) ^o
H(4)-O(5)-Zn(2)	126.17(0.09) ^o	125.75(0.20) ^o	125.87(0.21) ^o	125.67(0.21) ^o	126.22(0.08) ^o	126.25(0.08) ^o	126.24(0.08) ^o
O(6)-H(5)	0.973(0.002) ^A	0.962(0.004) ^A	0.964(0.004) ^A ^o	0.967(0.004) ^A	0.971(0.001) ^A ^o	0.971(0.001) ^A	0.972(0.001) ^A ^o
O(6)-H(6)	1.035(0.002) ^A	1.029(0.003) ^A	1.028(0.003) ^A	1.023(0.003) ^A	1.040(0.001) ^A	1.036(0.001) ^o	1.038(0.001) ^o
H(5)-O(6)-H(6)	98.86(0.15) ^o	100.18(0.36) ^o	100.14(0.36) ^o	100.32(0.38) ^o	99.17(0.11) ^o	99.44(0.11) ^o	99.21(0.11) ^o
H(5)-O(6)-Zn(2)	127.18(0.13) ^o	126.38(0.25) ^o	126.33(0.25) ^o	126.02(0.26) ^o	127.29(0.10) ^o	126.99(0.10) ^o	127.09(0.10) ^o
H(6)-O(6)-Zn(2)	130.38(0.11) ^o	129.43(0.31) ^o	129.62(0.31) ^o	129.99(0.32) ^o	130.03(0.09) ^o	130.04(0.09) ^o	130.12(0.09) ^o

TABELA 5.9 Distribuição da função de minimização contra intervalos de $|F_o|$ e $(\text{sen}\theta)/\lambda$ para o composto dopado 5%, referente à introdução do íon Mn^{++} na posição especial (0 1/2 1/2)

Intervalos de $ F_o $	Nº de Reflexões	R	$\langle \Sigma w_i \Delta F_i ^2 \rangle$	$\langle \Delta F_i ^2 \rangle$	$ F_o - F_c > 20$ hkl $ F_o $ $ F_c $
0→ 4,20	49	0,29	0,99	1,48	200 70,5 107,9
6,10	57	0,17	1,22	1,56	111 75,0 115,1
7,70	33	0,10	1,23	1,18	002 62,7 117,19
9,80	60	0,07	0,69	0,72	
12,80	47	0,05	0,62	0,70	
18,60	63	0,07	1,01	1,75	
26,20	51	0,08	1,65	5,55	
38,20	62	0,07	1,14	6,99	
52,00	66	0,06	0,92	12,05	
...	69	0,08	4,28	126,05	
Intervalos de $(\text{sen}\theta)/\lambda$					
0→ 0,29	74	0,16	6,18	124,05	
0,36	64	0,06	1,64	5,13	
0,41	60	0,05	0,73	3,84	
0,46	67	0,07	0,83	4,53	
0,49	41	0,05	0,53	4,18	
0,52	51	0,06	0,43	1,97	
0,55	57	0,04	0,51	1,72	
0,58	42	0,04	0,29	1,01	
0,60	48	0,05	0,48	1,02	
...	53	0,06	0,66	1,75	

TABELA 5.10 Distribuição da função de minimização contra intervalos de $|F_o|$ e $(\text{sen}\theta)/\lambda$ para o composto dopado 9%, referente à introdução do íon Mn^{++} na posição 0 1/2 1/2

Intervalos de $ F_o $	Nº Reflexões	R	$\langle \Sigma w_i \Delta F_i ^2 \rangle$	$\langle \Delta F_i ^2 \rangle$	$ F_o - F_c > 20$ hkl $ F_o $ $ F_c $
0 → 2,75	114	0,18	0,08	0,25	200 72,9 106,5
4,10	116	0,11	0,09	0,33	002 68,7 116,6
5,90	112	0,08	0,06	0,31	004 68,4 98,8
8,00	118	0,07	0,06	0,55	
11,05	115	0,07	0,06	1,10	
15,00	112	0,07	0,06	1,61	
23,50	117	0,06	0,03	2,27	
34,00	123	0,05	0,03	4,32	
47,00	118	0,04	0,02	6,51	
...	115	0,10	0,10	100,79	
Intervalos de $(\text{sen}\theta)/\lambda$					
0 → 0,28	119	0,14	0,18	89,97	
0,36	123	0,09	0,09	13,88	
0,41	110	0,05	0,08	2,96	
0,45	106	0,07	0,06	2,59	
0,49	119	0,04	0,04	1,72	
0,52	126	0,04	0,03	0,94	
0,56	113	0,04	0,02	0,64	
0,58	113	0,03	0,02	0,49	
0,60	114	0,05	0,04	0,88	
...	117	0,05	0,03	0,54	

TABELA 5.11 Resultados do refinamento do fator de ocupação do ion Mn^{++} nos retículos de formato de zinco 5% e 9%. O índice (1) se refere à posição especial (0 1/2 1/2); (2) a posição (1/2 0 1/2)

Tentativa	Com - posto	Fator de ocupa- ção inicial	R	R_w	escala	R	R_w	esca- la	Ocu - pa - ção	desloc/err	ciclo de re- finamento
Mn(1)→Zn(1)	5%	0.05	0.077	0.117	0.323	0.077	0.117	0.323	0.0509	0.37	1º ciclo
									0.0509	0.00	2º ciclo
Mn(2)→Zn(2)	5%	0.05	0.076	0.117	0.325	0.077	0.117	0.325	0.0504	0.17	1º ciclo
									0.0504	0.00	2º ciclo
Simultâneo	5%	0.025	0.077	0.112	0.329	0.081	0.120	0.322	0.0076	-7.27	Mn(1)1º ciclo
									0.0057	-7.33	Mn(2)1º ciclo
									-0.012	-8.24	Mn(1)2º ciclo
									-0.02	-8.72	Mn(2)2º ciclo
Mn(1)→Zn(1)	9%	0.09	0.071	0.111		0.071	0.112	0.618	0.0946	4.72	1º ciclo
									0.100	5.45	2º ciclo
Mn(2)→Zn(2)	9%	0.09	0.068	0.105	0.0618	0.068	0.105	0.618	0.0916	1.61	1º ciclo
									0.0936	2.05	2º ciclo
Simultaneo	9%	0.045	0.069	0.106	0.0618	0.070	0.106	0.610	0.0375	-15.2	Mn(1)1º ciclo
									0.0343	-15.1	Mn(2)1º ciclo
									0.0303	- 8.9	Mn(1)2º ciclo
									0.0224	-11.7	Mn(2)2º ciclo

condições iniciais

resultados do refinamento do fator de ocupação

H	K	L	FORS	FCALC	H	K	L	FORS	FCALC	H	K	L	FORS	FCALC	H	K	L	FORS	FCALC	H	K	L	FORS	FCALC
-10	2	2	228	205	-8	1	1	69	68	-7	2	0	188	186	-6	2	5	213	211	-5	1	7	518	564
-10	2	4	297	281	-8	1	2	67	69	-7	2	1	146	143	-6	2	6	338	343	-5	1	9	382	386
-10	1	0	78	79	-8	1	3	99	97	-7	2	6	47	49	-6	2	8	359	367	-5	2	0	139	142
-10	1	1	43	41	-8	1	4	246	244	-7	2	7	62	62	-6	2	9	151	155	-5	2	1	61	61
-10	1	2	77	79	-8	1	5	75	75	-7	2	8	34	32	-6	2	10	333	349	-5	2	2	132	133
-10	1	4	182	92	-8	2	0	494	514	-7	3	0	120	127	-6	3	0	150	157	-5	2	3	41	38
-10	1	5	52	53	-8	2	1	54	53	-7	3	1	470	497	-6	3	1	64	66	-5	2	4	57	45
-10	2	0	325	324	-8	2	2	463	474	-7	3	2	235	236	-6	3	3	35	32	-5	2	6	80	74
-10	2	1	129	136	-8	2	3	259	235	-7	3	3	479	490	-6	3	4	90	88	-5	2	7	34	30
-10	2	2	237	204	-8	2	4	428	421	-7	3	4	109	109	-6	3	5	34	32	-5	2	8	25	25
-10	2	3	72	68	-8	2	5	347	349	-7	3	5	514	546	-6	3	9	33	34	-5	2	9	28	29
-10	2	4	270	268	-8	2	7	117	141	-7	3	7	461	481	-6	4	0	384	393	-5	3	0	102	108
-10	2	5	54	55	-8	2	8	265	268	-7	4	0	123	127	-6	4	1	149	152	-5	3	1	547	586
-10	3	1	94	51	-8	3	0	69	71	-7	4	1	94	98	-6	4	2	275	258	-5	3	2	366	367
-10	3	2	74	69	-8	3	2	87	87	-7	4	2	172	166	-6	4	4	455	464	-5	3	3	423	413
-10	3	3	52	55	-8	3	3	19	17	-7	4	3	97	99	-6	4	5	27	23	-5	3	5	368	362
-9	0	2	167	155	-8	3	4	71	67	-7	4	4	99	95	-6	4	6	464	475	-5	3	6	65	70
-9	0	4	120	93	-8	3	5	61	63	-7	4	5	35	28	-6	4	8	275	283	-5	3	7	217	201
-9	1	1	462	463	-8	3	6	60	60	-7	5	0	36	37	-6	5	0	61	58	-5	3	8	195	204
-9	1	3	465	471	-8	4	0	319	343	-7	5	1	437	466	-6	5	1	35	38	-5	3	9	245	240
-9	1	4	66	56	-8	4	1	61	58	-7	5	2	126	121	-6	5	3	42	43	-5	3	10	44	46
-9	1	5	368	361	-8	4	2	457	466	-7	5	3	277	274	-6	5	4	111	129	-5	4	0	67	62
-9	1	6	72	69	-8	4	3	68	67	-7	5	4	22	23	-6	5	5	143	145	-5	4	1	101	101
-9	1	7	166	162	-8	4	4	343	334	-7	5	5	382	394	-6	5	6	86	93	-5	4	2	178	170
-9	2	0	102	105	-8	4	5	83	87	-7	5	7	227	218	-6	5	7	44	42	-5	4	7	52	57
-9	2	2	176	175	-8	4	6	356	349	-7	6	1	19	17	-6	5	8	68	73	-5	4	8	25	24
-9	2	4	34	36	-8	5	0	38	39	-7	6	4	62	69	-6	6	0	393	406	-5	5	0	42	45
-9	2	5	27	31	-8	5	2	68	68	-6	6	2	603	677	-5	6	2	277	264	-5	5	1	489	501
-9	2	6	112	104	-8	5	3	39	42	-6	6	4	652	717	-5	6	3	75	75	-5	5	2	79	73
-9	3	0	71	79	-8	5	5	19	16	-6	6	6	409	408	-6	6	4	230	227	-5	5	3	209	271
-9	3	1	276	272	-8	6	0	260	284	-6	6	8	464	475	-6	6	5	44	36	-5	5	4	37	37
-9	3	2	106	105	-8	6	1	61	68	-6	6	10	110	99	-6	6	6	250	254	-5	5	5	421	428
-9	3	3	287	289	-8	6	2	264	271	-6	1	1	118	102	-6	7	0	76	82	-5	5	6	26	25
-9	3	5	224	227	-7	0	2	103	85	-6	1	2	163	160	-6	7	1	53	59	-5	5	7	207	186
-9	3	6	29	28	-7	0	4	114	104	-6	1	3	174	165	-6	7	2	38	38	-5	5	8	58	55
-9	4	0	90	94	-7	0	6	265	258	-6	1	4	81	80	-6	7	4	28	33	-5	6	0	94	93
-9	4	1	40	43	-7	0	8	115	119	-6	1	5	71	76	-5	8	2	74	83	-5	6	1	189	192
-9	4	3	53	51	-7	1	0	177	178	-6	1	6	89	96	-5	8	4	209	200	-5	6	2	107	112
-9	4	4	18	17	-7	1	1	271	255	-6	1	7	43	38	-5	8	6	221	211	-5	6	3	116	121
-9	4	5	48	52	-7	1	2	177	167	-6	1	8	56	56	-5	8	8	209	213	-5	6	4	109	92
-9	5	1	381	396	-7	1	3	510	524	-6	1	9	59	50	-5	1	0	54	55	-5	6	5	53	58
-9	5	2	49	30	-7	1	4	118	120	-6	1	10	53	56	-5	1	1	668	892	-5	6	6	83	89
-9	0	2	413	407	-7	1	5	362	348	-6	2	0	591	659	-5	1	2	183	175	-5	6	7	104	106
-9	0	4	653	642	-7	1	6	71	73	-6	2	1	79	77	-5	1	3	679	812	-5	7	0	34	41
-9	0	6	513	309	-7	1	7	367	366	-6	2	2	595	581	-5	1	4	182	178	-5	7	1	383	349
-9	0	8	352	356	-7	1	8	123	117	-6	2	3	171	170	-5	1	5	486	417	-5	7	3	367	375
-8	1	0	62	62	-7	1	9	311	306	-6	2	4	240	238	-5	1	6	165	170	-5	7	4	67	68

TABELA 5.12- Listagem dos módulos dos fatores de estrutura observados e calculados para o comosto formato de zinco puro ($R=0.58$).

M	K	L	FORMS	FCALC	M	K	L	FORMS	FCALC	M	K	L	FORMS	FCALC	M	K	L	FORMS	FCALC	M	K	L	FORMS	FCALC
-1	1	7	160	561	0	1	5	108	111	0	6	3	101	43	1	4	0	41	79	2	2	0	372	420
-1	3	0	127	114	0	1	7	171	99	0	6	4	460	443	1	4	1	90	46	2	2	1	414	434
-1	3	9	359	79	0	1	7	106	103	0	6	6	431	436	1	4	2	92	42	2	2	1	600	462
-1	4	0	94	33	0	1	0	73	71	0	6	7	36	36	1	4	3	253	234	2	2	3	401	354
-1	4	1	44	54	0	1	0	71	77	0	6	0	200	299	1	4	4	06	86	2	2	4	700	697
-1	4	2	57	54	0	1	10	76	74	0	6	0	26	21	1	4	5	146	144	2	2	5	90	754
-1	4	3	123	94	0	1	11	59	30	0	6	7	77	70	1	4	6	109	73	2	2	6	694	168
-1	4	4	130	94	0	2	0	513	30	0	7	4	46	43	1	4	7	58	53	2	2	7	104	523
-1	4	5	130	117	0	2	0	523	614	0	7	4	46	43	1	4	7	65	53	2	2	7	104	523
-1	4	6	122	124	0	2	2	523	554	0	7	5	166	171	1	4	10	65	70	2	2	9	504	523
-1	4	7	41	37	0	2	2	649	639	0	7	7	70	73	1	5	1	235	220	2	2	10	225	223
-1	4	8	49	97	0	2	2	730	702	0	8	0	404	420	1	5	3	647	694	2	2	10	225	223
-1	4	9	45	97	0	2	2	710	702	0	8	0	101	110	1	5	3	647	694	2	2	10	225	223
-1	4	10	76	10	0	2	2	110	101	0	8	0	246	290	1	5	4	32	25	2	2	11	264	247
-1	5	1	28	14	0	2	2	621	650	0	8	0	246	244	1	5	5	319	292	2	2	3	152	142
-1	5	2	28	14	0	2	2	133	136	0	8	0	95	102	1	5	7	44	37	2	2	3	104	101
-1	5	3	450	321	0	2	2	332	311	0	8	0	75	102	1	5	7	422	431	2	2	3	104	101
-1	5	4	550	414	0	2	2	112	103	0	8	0	46	60	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	5	5	600	417	0	2	10	235	225	0	8	0	141	129	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	5	6	124	127	0	2	11	40	41	0	8	0	117	116	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	5	7	296	275	0	3	1	541	539	0	8	0	144	116	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	5	8	463	465	0	3	2	215	204	0	8	0	533	526	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	5	9	46	34	0	3	2	230	220	0	8	0	875	1026	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	5	10	285	294	0	3	4	96	80	0	8	0	423	413	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	6	1	33	172	0	3	6	56	59	0	8	0	422	413	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	6	2	161	113	0	3	7	74	74	0	8	0	306	303	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	6	3	124	117	0	3	7	88	90	0	8	0	194	192	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	6	4	28	25	0	3	10	27	28	0	8	0	247	230	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	6	5	69	70	0	3	10	692	710	0	8	0	462	464	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	6	6	421	407	0	4	1	55	47	0	8	0	219	219	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	6	7	56	54	0	4	2	744	797	0	8	0	426	403	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	6	8	346	344	0	4	3	124	112	0	8	0	256	230	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	6	9	144	147	0	4	4	347	378	0	8	0	106	67	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	6	10	322	317	0	4	5	85	73	0	8	0	48	46	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	7	1	37	27	0	4	6	217	196	0	8	0	45	46	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	7	2	204	213	0	4	6	306	308	0	8	0	34	33	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	7	3	43	44	0	4	6	204	209	0	8	0	101	912	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	7	4	69	75	0	4	10	64	61	0	8	0	766	774	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	7	5	159	169	0	5	3	66	51	0	8	0	241	207	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	7	6	391	381	0	5	4	60	50	0	8	0	721	774	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	7	7	439	427	0	5	5	60	50	0	8	0	59	62	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	7	8	174	174	0	5	5	127	120	0	8	0	142	120	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	7	9	472	472	0	5	5	47	46	0	8	0	421	409	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	7	10	33	33	0	5	9	56	59	0	8	0	245	245	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	8	1	119	119	0	6	0	119	105	0	8	0	266	246	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101
-1	8	2	619	623	0	6	0	619	623	0	8	0	49	47	1	5	9	156	157	2	2	3	104	101

411

FORNATION DE ZIMCO

M	K	L	FORMS	FCALC	M	K	L	FORMS	FCALC	M	K	L	FORMS	FCALC	M	K	L	FORMS	FCALC	M	K	L	FORMS	FCALC
2	7	0	174	170	3	3	0	340	357	4	1	0	57	60	5	0	0	100	106	5	0	0	67	66
2	7	1	45	44	3	4	0	104	102	5	0	2	44	45	5	0	2	79	86	5	0	0	59	57
2	7	2	56	54	3	4	1	38	36	5	0	6	671	600	5	0	6	125	122	5	0	0	42	41
2	7	3	76	74	3	4	2	227	213	5	0	6	467	731	5	0	6	198	201	5	0	0	365	365
2	7	4	24	21	3	4	3	272	236	5	0	6	457	462	5	0	6	31	33	5	0	0	219	208
2	7	5	42	43	3	4	4	93	89	5	0	6	153	146	5	0	6	58	55	5	0	0	107	114
2	7	6	12	12	3	4	5	70	75	5	0	6	320	325	5	0	6	614	670	5	0	0	226	247
2	7	7	207	207	3	4	6	47	46	5	0	6	50	57	5	0	6	127	124	5	0	0	635	705
2	7	8	184	187	3	4	7	36	38	5	0	6	360	360	5	0	6	770	977	5	0	0	433	440
2	7	9	213	219	3	4	8	124	119	5	0	6	129	136	5	0	6	209	209	5	0	0	433	440
2	8	0	17	15	3	5	0	517	538	5	1	3	270	266	5	1	3	374	376	5	1	3	201	270
2	8	1	242	242	3	5	1	116	114	5	1	6	47	44	5	1	6	177	183	5	1	6	19	23
2	8	2	242	242	3	5	2	116	114	5	1	7	47	44	5	1	7	177	183	5	1	7	40	25
2	8	3	242	242	3	5	3	116	114	5	1	8	47	44	5	1	8	177	183	5	1	8	40	25
2	8	4	242	242	3	5	4	116	114	5	1	9	47	44	5	1	9	177	183	5	1	9	40	25
2	8	5	242	242	3	5	5	116	114	5	1	0	47	44	5	1	0	177	183	5	1	0	40	25
2	8	6	242	242	3	5	6	116	114	5	1	1	47	44	5	1	1	177	183	5	1	1	40	25
2	8	7	242	242	3	5	7	116	114	5	1	2	47	44	5	1	2	177	183	5	1	2	40	25
2	8	8	242	242	3	5	8	116	114	5	1	3	47	44	5	1	3	177	183	5	1	3	40	25
2	8	9	242	242	3	5	9	116	114	5	1	4	47	44	5	1	4	177	183	5	1	4	40	25
2	9	0	242	242	3	6	0	116	114	5	2	0	47	44	5	2	0	177	183	5	2	0	40	25
2	9	1	242	242	3	6	1	116	114	5	2	1	47	44	5	2	1	177	183	5	2	1	40	25
2	9	2	242	242	3	6	2	116	114	5	2	2	47	44	5	2	2	177	183	5	2	2	40	25
2	9	3	242	242	3	6	3	116	114	5	2	3	47	44	5	2	3	177	183	5	2	3	40	25
2	9	4	242	242	3	6	4	116	114	5	2	4	47	44	5	2	4	177	183	5	2	4	40	25
2	9	5	242	242	3	6	5	116	114	5	2	5	47	44	5	2	5	177	183	5	2	5	40	25
2	9	6	242	242	3	6	6	116	114	5	2	6	47	44	5	2	6	177	183	5	2	6	40	25
2	9	7	242	242	3	6	7	116	114	5	2	7	47	44	5	2	7	177	183	5	2	7	40	25
2	9	8	242	242	3	6	8	116	114	5	2	8	47	44	5	2	8	177	183	5	2	8	40	25
2	9	9	242	242	3	6	9	116	114	5	2	9	47	44	5	2	9	177	183	5	2	9	40	25
3	0	0	174	170	4	1	0	57	60	5	3	0	100	106	5	3	0	100	106	5	3	0	67	66
3	0	1	45	44	4	1	1	44	45	5	3	1	79	86	5	3	1	79	86	5	3	1	59	57
3	0	2	56	54	4	1	2	104	102	5	3	2	671	600	5	3	2	125	122	5	3	2	42	41
3	0	3	76	74	4	1	3	227	213	5	3	3	467	731	5	3	3	198	201	5	3	3	365	365
3	0	4	24	21	4	1	4	272	236	5	3	4	457	462	5	3	4	31	33	5	3	4	219	208
3	0	5	42	43	4	1	5	93	89	5	3	5	153	146	5	3	5	58	55	5	3	5	107	114
3	0	6	12	12	4	1	6	70	75	5	3	6	320	325	5	3	6	614	670	5	3	6	226	247
3	0	7	207	207	4	1	7	47	46	5	3	7	50	57	5	3	7	127	124	5	3	7	635	705
3	0	8	184	187	4	1	8	36	38	5	3	8	360	360	5	3	8	770	977	5	3	8	433	440
3	0	9	213	219	4	1	9	124	119	5	3	9	129	136	5	3	9	209	209	5	3	9	433	440
3	1	0	17	15	4	2	0	517	538	5	4	0	270	266	5	4	0	374	376	5	4	0	201	270
3	1	1	242	242	4	2	1	116	114	5	4	1	47	44	5	4	1	177	183	5	4	1	19	23
3	1	2	242	242	4	2	2	116	114	5	4	2	47	44	5	4	2	177	183	5	4	2	40	25
3	1	3	242	242	4	2	3	116	114	5	4	3	47	44	5	4	3	177	183	5	4	3	40	25
3	1	4	242	242	4	2	4	116	114	5	4	4	47	44	5	4	4	177	183	5	4	4	40	25
3	1	5	242	242	4	2	5	116	114	5	4	5	47	44	5	4	5	177	183	5	4	5	40	25
3	1	6	242	242	4	2	6	116	114	5	4	6	47	44	5	4	6	177	183	5	4	6	40	25
3	1	7	242	242	4	2	7	116	114	5	4	7	47	44	5	4	7	177	183	5	4	7	40	25
3	1	8	242	242	4	2	8	116	114	5	4	8	47	44	5	4	8	177	183	5	4	8	40	25
3	1	9	242	242	4	2	9	116	114	5	4	9	47	44	5	4	9	177	183	5	4	9	40	25
3	2	0	174	170	4	3	0	57	60	5	5	0	100	106	5	5	0	100	106	5	5	0	67	66
3	2	1	45	44	4	3	1	44	45	5	5	1	79	86	5	5	1	79	86	5	5	1	59	57
3	2	2	56	54	4	3	2	104	102	5	5	2	671	600	5	5	2	125	122	5	5	2	42	41
3	2	3	76	74	4	3	3	227	213	5	5	3	467	731	5	5	3	198	201	5	5	3	365	365
3	2	4	24	21	4	3	4	272	236	5	5	4	457	462	5	5	4	31	33	5	5	4	219	208
3	2	5	42	43	4	3	5	93	89	5	5	5	153	146	5	5	5	58	55	5	5	5	107	114
3	2	6	12	12	4	3	6	70	75	5	5	6	320	325	5	5	6	614	670	5	5	6	226	247
3	2	7	207	207	4	3	7	47	46	5	5	7	50	57	5	5	7	127	124	5	5	7	635	705
3	2	8	184	187	4	3	8	36	38	5	5	8	360	360	5	5	8	770	977	5	5	8	433	440
3	2	9	213	219	4	3	9	124	119	5	5	9	129	136	5	5	9	209	209	5	5	9	433	440
3	3	0	17	15	4	4	0	517	538	5	6	0	270	266	5	6	0	374	376	5	6	0	201	270
3	3	1	242	242	4	4	1	116	114	5	6	1	47	44	5	6	1	177	183	5	6	1	19	23
3	3	2	242	242	4	4	2	116	114	5	6	2	47	44	5	6	2	177	183	5	6	2	40	25
3	3	3	242	242	4	4	3	116	114	5	6	3	47	44	5	6	3	177	183	5	6	3	40	25
3	3	4	242	242	4	4	4	116	114	5	6	4	47	44	5	6	4	177	183	5	6	4	40	25
3	3	5	242	242	4	4	5	116	114	5	6	5	47	44	5	6	5	177	183	5	6	5	40	25
3	3	6	242	242	4	4	6	116	114	5	6	6	47	44	5	6	6	177	183	5	6	6	40	25
3	3	7	242	242	4	4	7	116	114	5	6	7	47	44	5	6	7	177	183	5	6	7	40	25
3	3	8	242	242	4	4	8	116	114	5	6	8	47	44	5	6	8	177	183	5	6	8	40	25
3	3	9	242	242	4	4	9	116	114	5	6	9	47	44	5	6	9	177	183	5	6	9	40	25
3	4	0	174	170	4	5	0	57	60	5	7	0	100	106	5	7	0	100	106	5	7	0	67	66
3	4	1	45	44	4	5	1</																	

				FORMS				FCALC								FORMS				FCALC								FORMS				FCALC							
M	K	L		F085	F085	F085	F085	M	K	L		F085	F085	F085	F085	M	K	L		F085	F085	F085	F085	M	K	L		F085	F085	F085	F085	M	K	L		F085	F085	F085	F085
6	6	2	3	341	244	10	10	6	1	5	5	55	54	10	2	6	2	2	342	124																			
6	6	3	3	24	10	10	10	6	1	4	4	34	33	10	2	6	2	2	244	241																			
6	6	4	4	342	342	342	342	6	2	6	6	513	514	10	2	6	2	1	52																				
6	6	5	5	152	137	137	137	6	2	2	2	431	420	10	3	1																							
6	6	6	6	92	44	44	44	6	2	3	3	311	295	10	3	1																							
6	6	7	7	61	58	58	58	6	2	4	4	85	84	10	3	1																							
6	6	8	8	45	44	44	44	6	2	5	5	145	141	10	3	1																							
6	6	9	9	174	174	174	174	6	2	6	6	70	71	10	3	1																							
6	6	10	10	452	447	447	447	6	2	7	7	147	139	10	3	1																							
6	6	11	11	144	143	143	143	6	2	8	8	117	118	10	3	1																							
6	6	12	12	143	143	143	143	6	2	9	9	129	127	10	3	1																							
6	6	13	13	143	143	143	143	6	2	10	10	129	127	10	3	1																							
6	6	14	14	143	143	143	143	6	2	11	11	129	127	10	3	1																							
6	6	15	15	143	143	143	143	6	2	12	12	129	127	10	3	1																							
6	6	16	16	143	143	143	143	6	2	13	13	129	127	10	3	1																							
6	6	17	17	143	143	143	143	6	2	14	14	129	127	10	3	1																							
6	6	18	18	143	143	143	143	6	2	15	15	129	127	10	3	1																							
6	6	19	19	143	143	143	143	6	2	16	16	129	127	10	3	1																							
6	6	20	20	143	143	143	143	6	2	17	17	129	127	10	3	1																							
6	6	21	21	143	143	143	143	6	2	18	18	129	127	10	3	1																							
6	6	22	22	143	143	143	143	6	2	19	19	129	127	10	3	1																							
6	6	23	23	143	143	143	143	6	2	20	20	129	127	10	3	1																							
6	6	24	24	143	143	143	143	6	2	21	21	129	127	10	3	1																							
6	6	25	25	143	143	143	143	6	2	22	22	129	127	10	3	1																							
6	6	26	26	143	143	143	143	6	2	23	23	129	127	10	3	1																							
6	6	27	27	143	143	143	143	6	2	24	24	129	127	10	3	1																							
6	6	28	28	143	143	143	143	6	2	25	25	129	127	10	3	1																							
6	6	29	29	143	143	143	143	6	2	26	26	129	127	10	3	1																							
6	6	30	30	143	143	143	143	6	2	27	27	129	127	10	3	1																							
6	6	31	31	143	143	143	143	6	2	28	28	129	127	10	3	1																							
6	6	32	32	143	143	143	143	6	2	29	29	129	127	10	3	1																							
6	6	33	33	143	143	143	143	6	2	30	30	129	127	10	3	1																							
6	6	34	34	143	143	143	143	6	2	31	31	129	127	10	3	1																							
6	6	35	35	143	143	143	143	6	2	32	32	129	127	10	3	1																							
6	6	36	36	143	143	143	143	6	2	33	33	129	127	10	3	1																							
6	6	37	37	143	143	143	143	6	2	34	34	129	127	10	3	1																							
6	6	38	38	143	143	143	143	6	2	35	35	129	127	10	3	1																							
6	6	39	39	143	143	143	143	6	2	36	36	129	127	10	3	1																							
6	6	40	40	143	143	143	143	6	2	37	37	129	127	10	3	1																							
6	6	41	41	143	143	143	143	6	2	38	38	129	127	10	3	1																							
6	6	42	42	143	143	143	143	6	2	39	39	129	127	10	3	1																							
6	6	43	43	143	143	143	143	6	2	40	40	129	127	10	3	1																							
6	6	44	44	143	143	143	143	6	2	41	41	129	127	10	3	1																							
6	6	45	45	143	143	143	143	6	2	42	42	129	127	10	3	1																							
6	6	46	46	143	143	143	143	6	2	43	43	129	127	10	3	1																							
6	6	47	47	143	143	143	143	6	2	44	44	129	127	10	3	1																							
6	6	48	48	143	143	143	143	6	2	45	45	129	127	10	3	1																							
6	6	49	49	143	143	143	143	6	2	46	46	129	127	10	3	1																							
6	6	50	50	143	143	143	143	6	2	47	47	129	127	10	3	1																							
6	6	51	51	143	143	143	143	6	2	48	48	129	127	10	3	1																							
6	6	52	52	143	143	143	143	6	2	49	49	129	127	10	3	1																							
6	6	53	53	143	143	143	143	6	2	50	50	129	127	10	3	1																							
6	6	54	54	143	143	143	143	6	2	51	51	129	127	10	3	1																							

RESUMO

A dissertação consiste de uma monografia sobre fundamentos e aplicação da técnica de mínimos quadrados ao refinamento dos parâmetros posicionais e vibracionais dos átomos no estado cristalino usando dados do espaço recíproco, isto é, os fatores de estrutura. A seguir utilizamos essa técnica no refinamento da estrutura do formato de zinco bi-hidratado puro e dopado com Mn^{++} a 5 e 9 átomos %. Tentou-se, através do refinamento da ocupação do Mn^{++} , distinguir entre os dois possíveis sítios de substituição do Zn^{++} por Mn^{++} . Acreditamos / que, no caso da dopagem a 9 at%, os nossos resultados indicam a substituição preferencial do Zn^{++} por Mn^{++} no sítio em que o cation está/ coordenado predominantemente a moléculas de água.

ABSTRACT

The dissertation consists of a monograph on the fundamentals and application of the least squares method to the refinement of positional and vibrational atomic parameters in the crystalline state using data from reciprocal space. Afterwards this technique was applied to the crystal structure refinement of zinc formate di-hydrate pure and doped at 5 and 9 at% with Mn^{++} . Through the refinement of its number of occupation it was sought to distinguish between the two possible substitutional sites of Zn^{++} by Mn^{++} . For the crystals doped at 9 at% we think that our results give an indication for the preferential substitution in the site in which the cation is predominantly coordinated by water molecules.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Legendre, A.M. "Nouvelles Méthodes pour la Détermination des Orbites des Comètes". Courcier, Paris, pg.72 (1806).
- 2 Spiegel, M.R. "Estatística". McGraw-Hill do Brasil, pg.365 , (1974).
- 3 Young, H.D. "Statistical Treatment of Experimental Data". McGraw-Hill Book Company Inc., New York (1962).
- 4 Bronshtein, I., Semendiacov, K. "Manual de Matemáticas". Editorial Mir. Moscú, 2a.edição, pg.663 a 666 (1973).
- 5 Rollet, J.S. "Computing Methods in Crystallography". Pergamon Press, 3a.edição-, pg.125 (1965).
- 6 Lipson, H. and Cochran, W. "The Determination of Crystal Structures". G.Bell and Sons Ltd., 2a.edição (1968).
- 7 Wittaker, E., Robinson, G. "The Calculus of Observation London: Blackie & Sons., (1944).
- 8 Ewald, P.P. Z Krist. 56, 129 (1921).
- 9a Enge, W. "Introduction to Nuclear Physics". Addison Wesley Publ. Company, New York, (5a.ed.), pág.233 (1972).
- 9 Trueblood, K.N. Acta Cryst., 9, 359 (1956).
- 10 North, A.C.T., Phillips, D.C. and Mathews, F.S. Acta Cryst. A24, 351 (1968).
- 10a Castellano, E.E. "Um Novo Método para Obter a Função de Transmissão em Difractometria de Raios-X por Monocristais". Tese apresentada ao IFQSC/USP, para obtenção do título de Livre-Docente (1978).

- 11 Cochran, W. Acta Cryst., 7, 503 (1954).
- 11a Cochran, W. Acta Cryst., 4, 408 (1951).
- 11b Cochran, W. Acta Cryst., 4, 81 (1951).
- 12 Buerger, H.J. "Contemporary Crystallography". MacGraw-Hill Book Company, New York, pg. 236 (1970).
- 13 Cruickshank, D.W.J. Acta Cryst., 9, 747 (1956).
- 13a Cruickshank, D.W.J., Pilling, D., Bugosa, A., Lovell and Truter, R. In "Computing Methods and the Phase Problem", ed. by Pepinsky et al. (1961).
- 14 "NRC- Crystallographic Programs for the IBM/360 System", N° NRC-10, Block Diag. Approximation (1968).
- 15 Cruickshank, D.W.J. In "Crystallographic Computing", Edited by E.R. Ahmed, International Booksellers and Publishers Ltd. Copenhagen (1970).
- 16 Friedlander, P.H., Love, W. e Syre, D. "Least Squares Refinement at High Speed". Acta Cryst., 8, 732 (1955).
- 17 Lavine, L.R., Rollet, J.S. "Crystal Structure Refinement by Least Squares with the Eletrodata Computer". Acta Cryst. 9, 269 (1956).
- 18 Vand, V., Pepinsky, R. "Modification of Sayres IBM704 Machine Least-Squares Program NY XRI for Refinement of Crystal Structures and Some Additional Computation Procedures". Z.Krist. 111, 46 (1958).

- 19 International Tables of X-Ray Cryst., vol.II (1959).
- 20 Nielsen, K. "A Method for Optimizing Relative Weights in Least-Squares Analysis". Acta Cryst. A33, 1009 (1977).
- 21 MacDonald e Beevers. "The Crystal and Molecular Structure of α -glucose". Acta Cryst., 5, 654 (1952).
- 22 Qurashi, M.M., Vand, V. "Weighting of the Least-Squares and Steepest-Descents Methods in the Initial Stages of the Crystal Structure Determination". Acta Cryst., 6, 341 (1953).
- 23 Peterse, W.J. e Palm, J.H. "The Anisotropic Temperature factor of Atoms in Special Positions". Acta Cryst., 20, 147 (1966).
- 24 Hamilton, W.C. "Significance Tests on the Crystallographic R. Factor". International Tables of X-Ray Cryst., Vol.IV, pg. 288 (1974).
- 25 Lenstra, A.T. "The Residual and its Use for Partial Structure Evaluation. A Critical Note on the Discrimination Function". Acta Cryst., A30, 363 (1974).
- 26 Hamilton, W.C. "On the Treatment of Unobserved reflexions in the Least-Squares Adjustment of Crystal Structures". Acta Cryst., 8, 185 (1955).
- 27 Konnert, J.H. "A Restrained-Parameter Structure-Factor Least-Squares Refinement Procedure for Large Asymmetric Units". Acta Cryst., A32, 614 (1976).
- 28 Sussman, J.L., Holbrook S.R., Church, M. e Kim, S.H. "A Structure-Factor Least-Squares Refinement Procedure for Macromolecular Structures Using Constrained and Restrained Parameters". Acta Cryst., A33, 800 (1977).

- 29 Smith, P.J. e Arnott, S. "LALS: A Linked-Atom Least Squares Reciprocal-Space Refinement System Incorporating Stereo - chemical Restraints to Supplement Sparse Diffraction Data ". Acta Cryst. A34, 3-11 (1978).
- 30 Xuong, N.H., Stephan, T.F., Homlin, R. Nielsen, C., Vernon, W. "The Electronic Stationary Picture Method for High Speed Measurement". Acta Cryst. A34, 289 (1978).
- 31 Cruickshank, D.W.J. Acta Cryst., 14, 896 (1961).
- 32 Buerger, M.J. "Crystal Structure Analysis". John Wiley & Sons Inc., (2a.ed.), (1967).
- 33 Carpenter. "Principles of Crystal Structure Determination". W. A. Benjamin Inc., New York (1969).
- 34 Stout, G.H., Jensen, L.H. "X-Ray Structure Determination". Mac-Millan Company, London (2a.ed.), (1969).
- 35 Ingram, D.J.E. "Paramagnetic Resonance in Manganese Formate". Phys. Rev., pág. 711 (1953).
- 36 Mascarenhas, Y. "The Crystal Structure of Manganous Formate Dihydrate". Anais da Academia Brasileira de Ciências, 36, 268 (1964).
- 37 Osaki, K., Nakai, Y. e Watanabe, T. J. Phys. Soc. Japan, 18, 919 (1963).
- 38 International Tables of X-Ray Crystallography, vol. III, The Kynoch Press, Birmingham, England.
- 39 Groth, P. Chemische Krystallographie, vol. III, pág. 10.
- 40 Geller, S. Acta Cryst., 14, 1026 (1961).

- 41 Duncan, J.F., Freeman, A.G., Johnstom, J.H. "Anomalous Scattering".
Edited by S. Ramaseshan and S.C. Abrachams, for the International
Union of Crystallography by Mumbsgaard (1975).
- 42 Trotter, J., Post M. Acta Cryst., B30, 1880 (1974).
- 43 Bowers, K.D., Owen, J. "Paramagnetic Resonance II". Rep. Progr. Phys.
18, 305 (London Physical Society), (1955).
- 44 Ingram, D.J. Proc. Phys. Soc. (London), A66, 412 (1953).
- 45 Trenam, R.S. Proc. Phys. Soc. (London) A66, 118 (1953).
- 46 Guinier, A. "X-Ray Diffraction". W.H. Freeman and Company, San
Francisco, pág. 116 (1963).
- 47 Cruickshank, D.W.J., Rollett, J.S. "Eletron Density Errors at Special
Positions". Acta Cryst., 6, 705 (1953).
- 48 Johnson's, C. "OR TEP: A Fortran Thermal- Ellipsoid Plot Program
for Crystal Structure Ilustrations".

APENDICE 3

APÊNDICE 8

Anexamos aqui resultados obtidos pelo prosseguimento do refinamento da estrutura cristalina do composto formato de zinco dopado com manganês 9%, onde rejeitamos do conjunto de dados de difração todas as reflexões que foram medidas usando-se atenuador- em número de 57 reflexões.

A justificativa da retirada destas reflexões muito intensas foi desenvolvida nesta Dissertação ao final da página 87.

Utilizamos o esquema de pesos $w_i = 1/\sigma(F_o)_i$ e consideramos agora observadas 1103 reflexões, sendo rejeitadas para o cálculo por mínimos quadrados 100 reflexões pelo critério $|F_o| < 3\sigma(F_o)$, testando as possibilidades:

a) o íon Mn^{++} ocuparia preferencialmente a posição especial $(0 \ 1/2 \ 1/2)$.

Partindo dos resultados finais descritos na página 100, correspondentes ao final do refinamento dos parâmetros posicionais e de vibração térmica anisotrópica do composto dopado 9%, efetuamos mais dois ciclos de refinamento daqueles parâmetros obtendo ao final $R=0,050$ e $R_w=0,101$, com fator de escala 0,058. Os parâmetros de vibração térmica finais obtidos para os átomos de zinco encontram-se na Tab. B-5.7. As principais distâncias e ângulos interatômicos da molécula com os desvios-padrão estimados encontram-se na Tab. B-5.8. As distribuições das funções de minimização contra intervalos de $|F_o|$ e $(\sin\theta)/\lambda$ é semelhante à colocada na Tab. B-5.10. Esta distribuição nos parece bastante satisfatória.

Prosseguimos efetuando dois ciclos de refinamento por mínimos quadrados do fator de ocupação do íon Mn^{++} no retículo, mantendo fixos os demais parâmetros e observamos valores deslocamento/erro menores que 6, obtendo ao final fator de ocupação

0,0998 para o íon Mn^{++} . Os fatores R e escala não se alteraram com este refinamento.

Na Tab.B-5.11 resumimos os resultados do refinamento do fator de ocupação do íon Mn^{++} no retículo.

b) O íon Mn^{++} ocuparia preferencialmente a posição especial $(1/2 \ 0 \ 1/2)$.

Partindo dos resultados finais descritos na página 101, correspondentes ao refinamento dos parâmetros posicionais e de vibração térmica anisotrópica do composto dopado 9%, efetuamos mais dois ciclos de refinamento daqueles parâmetros obtendo ao final $R=0,048$ e $R_w=0,094$ com fator de escala 0,058. Na Tab.B-5.7 encontramos os parâmetros de vibração térmica anisotrópica dos átomos de zinco neste estágio do refinamento. Na Tab.B-5.8 encontramos as distâncias e ângulos interatômicos da molécula com os respectivos desvios padrão estimados. Na Tab.B-5.10 temos a distribuição da função de minimização contra intervalos de $|F_o|$ e $(\sin\theta)/\lambda$.

Prosseguimos então efetuando dois ciclos de refinamento por mínimos quadrados do fator de ocupação do íon Mn^{++} no retículo, mantendo fixos os demais parâmetros. Observamos valores d/e menores que 2.6, obtendo ao final fator de ocupação 0,0942 para o íon Mn^{++} na posição especial em questão. Os fatores R e escala não sofreram alteração com este refinamento. Resumimos os resultados obtidos na Tab.B-5.11.

Conclusão

Como se pode observar, os resultados obtidos com uma razoável evolução do refinamento da estrutura cristalina do composto dopado 9% vieram confirmar os resultados correspondentes ao estágio anterior de refinamento. A discussão destes resultados encontra-se na página 103.

Tab.B-5.7 Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos dos átomos de zinco do composto formato de zinco dopado com manganês 9%. Esquema de pesos $w_i = 1/\sigma(F_O)_i$, $R=0.05$

Átomo	x	y	z	B _{xx}	B _{yy}	B _{zz}	Possibilidade Testada
Zn(1)	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.00363(7)	0.0058(1)	0.00597(6)	Mn(1)+Zn(1)
Zn(2)	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.00391(6)	0.0092(1)	0.00724(6)	
Zn(1)	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.00368(5)	0.00560(8)	0.00536(5)	Mn(2)+Zn(2)
Zn(2)	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.00340(6)	0.00900(11)	0.00754(7)	

Tab.B- 5.8 Principais distâncias e ângulos interatômicos para o formato de Zn+Mn 9%, retiradas as reflexões medidas com atenuador. $R \approx 0.05$.

Octaedros

	Mn(1)→Zn(1)	Mn(2)→Zn(2)
Zn(1)→O(1')	2.103(0.001) Å	2.101(0.001) Å
Zn(1)→O(2)	2.071(0.001) Å	2.071(0.001) Å
Zn(1)→O(3)	2.153(0.001) Å	2.153(0.001) Å
O(2)-Zn(1)→O(1')	39.48(0.04) °	39.42(0.04) °
O(3)-Zn(1)→O(1')	37.22(0.04) °	37.13(0.04) °
O(3)-Zn(1)→O(2)	92.74(0.04) °	92.65(0.04) °
Zn(2)→O(4)	2.170(0.001) Å	2.169(0.001) Å
Zn(2)→O(5)	2.110(0.001) Å	2.112(0.001) Å
Zn(2)→O(6)	2.057(0.001) Å	2.050(0.001) Å
O(5)-Zn(2)→O(4)	88.32(0.04) °	88.32(0.04) °
O(6)-Zn(2)→O(4)	89.77(0.05) °	89.83(0.05) °
O(6)-Zn(2)→O(5)	90.31(0.04) °	90.36(0.04) °

Formatos

C(1)-O(1)	1.253(0.002) Å	1.256(0.002) Å
C(1)-O(2)	1.256(0.002) Å	1.257(0.002)
C(1)-H(2)	0.923(0.001) Å	0.923(0.001)
O(1)-C(1)-H(2)	115.85(0.14) °	115.76(0.13) °
O(2)-C(1)-H(2)	119.57(0.14) °	119.67(0.13)
C(2)-O(3)	1.259(0.002) Å	1.255(0.002) Å
C(2)-O(4)	1.252(0.002) Å	1.255(0.002) Å
C(2)-H(1)	1.038(0.001) Å	1.039(0.001) °
O(3)-C(2)-H(1)	116.84(0.12) °	116.87(0.12) °
O(4)-C(2)-H(1)	118.27(0.13) °	118.04(0.13) °

Tab.B- 5.8 - Continuação.....

Águas	Mn(1)→Zn(1)	Mn(2)→Zn(2)
O(5)-H(3)	1.084(0.001) [°] Å	1.083(0.001) [°] Å
O(5)-H(4)	1.206(0.001) [°] Å	1.203(0.001) [°] Å
H(3)-O(5)-H(4)	72.28(0.06) [°]	72.43(0.06) [°]
H(3)-O(5)-Zn(2)	114.82(0.09) [°]	144.68(0.08) [°]
H(4)-O(5)-Zn(2)	126.32(0.08) [°]	126.34(0.07) [°]
O(6)-H(5)	0.970(0.001) [°] Å	0.970(0.001) [°] Å
O(6)-H(6)	1.040(0.001) [°] Å	1.036(0.001) [°] Å
H(5)-O(6)-H(6)	99.16(0.10) [°]	99.46(0.1) [°]
H(5)-O(6)-Zn(2)	127.33(0.09) [°]	127.01(0.09) [°]
H(6)-O(6)-Zn(2)	130.02(0.08) [°]	130.00(0.08) [°]

$$(1) \quad x \quad \frac{1}{2} - y \quad \frac{1}{2} + z$$

Tab.B- 5.10 Distribuição da função de minimização contra intervalos de $|F_o|$ e $(\sin\theta)/\lambda$ para o composto formato de zinco dopado com manganês 9%, referente à introdução do íon Mn^{++} na posição especial (1/2 0 1/2).

Intervalo de $ F_o $	Nº de reflexões	R	$\langle \Sigma \omega_i \Delta F_i ^2 \rangle$	$\langle \Sigma \Delta F_i ^2 \rangle$
2.75	130	0.1784	0.0852	0.2589
4.10	121	0.0920	0.0604	0.2246
5.90	111	0.0741	0.0474	0.2836
8.00	122	0.0487	0.0240	0.2298
11.05	120	0.0681	0.0532	1.0689
15.00	95	0.0467	0.0216	0.7178
23.50	122	0.0459	0.0177	1.3584
34.00	125	0.0412	0.0166	2.6209
47.00	109	0.0323	0.0119	3.3347
.....	48	0.0480	0.0245	18.3305
Intervalo de $(\sin\theta)/\lambda$				
0.0 → 0.28	76	0.0867	0.1178	8.8270
0.36	109	0.0628	0.0541	4.1130
0.41	110	0.0488	0.0410	3.2749
0.45	106	0.0517	0.0464	1.4083
0.49	119	0.0378	0.0382	1.0459
0.52	109	0.0372	0.0207	0.5576
0.56	159	0.0317	0.0194	0.5084
0.58	84	0.0302	0.0146	0.3232
0.60	102	0.0531	0.0377	0.7480
.....	129	0.0408	0.0195	0.4286

Tab.B- 5.11 Resultados do refinamento do fator de ocupação do íon Mn^{++} nos retículos de formato de zinco 9%. O índice (1) se refere à posição especial $(0 \ 1/2 \ 1/2)$, (2) à $(1/2 \ 0 \ 1/2)$.

Tentativa	Fator de ocupação inicial	R	R_w	escala	R	R_w	escala	ocup.	desloc/Erro	ciclo
Mn(1)→Zn(1)	0.09	0.050	0.101	0.058	0.050	0.100	0.058	0.0945(8)	5.62	1º
								0.0998(8)	0.14	2º
Mn(2)→Zn(2)	0.09	0.048	0.094	0.058	0.048	0.094	0.058	0.0921(8)	2.51	1º
								0.0942(8)	2.54	2º

ANTES DE REFINAR O FATOR DE OCUPAÇÃO DO ÍON Mn^{++}

RESULTADOS DO REFINAMENTO DO FATOR DE OCUPAÇÃO DO ÍON Mn^{++}