

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA

Joel Padilha de Sousa Júnior

**Estudo Estrutural de Complexos de
Cobre(II) como Modelos de Sítios
Metálicos de Enzimas com Atividade
Oxidativa**

GOIÂNIA

2009



Termo de Ciência e de Autorização para Disponibilizar as Teses e Dissertações Eletrônicas (TEDE) na Biblioteca Digital da UFV

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás-UFV a disponibilizar gratuitamente através da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações - BDTD/UFV, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: Dissertação Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação

Autor(a):	Joel Padilha de Sousa Júnior		
CPF:		E-mail:	joeljunior@gmail.com
Seu e-mail pode ser disponibilizado na página? <input checked="" type="checkbox"/> Sim <input type="checkbox"/> Não			
Vínculo Empregatício do autor			
Agência de fomento:	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico	Sigla:	CNPq
País:	Brasil	UF:	DF
CNPJ:	33654831/0001-36		
Título:	Estudo Estrutural de Complexos de Cobre(II) como Modelos de Sítios Metálicos de Enzimas com Atividade Oxidativa		
Palavras-chave:	raios X - difração, monocristais, complexo de cobre (II)		
Título em outra língua:	Structural analysis of copper(II) complexes as model compounds of metal sites of enzymes with oxidative activity		
Palavras-chave em outra língua:	x-rays, diffraction, monocystals, copper(II) complex		
Área de concentração:	Física da Matéria Condensada		
Data defesa:	24/04/2009		
Programa de Pós-Graduação:	PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA		
Orientador:	José Ricardo Sabino		
CPF:		E-mail:	jrsabino@if.ufv.br
Co-orientador(a):			
CPF:		E-mail:	

3. Informações de acesso ao documento:

Liberação para disponibilização? total parcial

Em caso de disponibilização parcial, assinale as permissões:

Capítulos. Especifique: _____

Outras restrições: _____

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF ou DOC da tese ou dissertação.

O Sistema da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações garante aos autores, que os arquivos contendo eletronicamente as teses e ou dissertações, antes de sua disponibilização, receberão procedimentos de segurança, criptografia (para não permitir cópia e extração de conteúdo, permitindo apenas impressão fraca) usando o padrão do Acrobat.

Data: 25/05/2009

Assinatura do(a) autor(a)

¹ Em caso de restrição, esta poderá ser mantida por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Todo resumo e metadados ficarão sempre disponibilizados.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA

**Estudo Estrutural de Complexos de
Cobre(II) como Modelos de Sítios
Metálicos de Enzimas com Atividade
Oxidativa**

Joel Padilha de Sousa Júnior

*Dissertação apresentada ao Instituto de
Física da Universidade Federal de Goiás
como parte dos requisitos para a obtenção do
título de Mestre em Física.*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. José Ricardo Sabino*

GOIÂNIA

2009

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

(GPT/BC/UFG)

Sousa Júnior, Joel Padilha.

S725e Estudo estrutural de complexos de cobre (II) como modelos de
sítios metálicos de enzimas com atividade oxidativa [manuscrito]
/ Joel Padilha de Sousa Júnior. – 2009.

59 f. : il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. José Ricardo Sabino.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás,
Instituto de Física, 2009.

Bibliografia: f. 58-59.

Inclui lista de figuras e de tabelas.

1. Raios X - Difração 2. Monocristais 3. Complexo de Cobre (II).
I. Sabino, José Ricardo II. Universidade Federal de Goiás, **Instituto
de Física**. III. Título.

CDU: 543.442.3

*Aos meus pais
Joel e Darcy.*

Agradecimentos

- À Deus por ter permitido alcançar meus objetivos.
- Ao Professor Dr. José Ricardo Sabino pelo apoio e incentivo durante a orientação de Mestrado.
- Ao Professor Dr. Aparecido Ribeiro de Souza e Michelle Pereira Quintino pela síntese dos cristais usados neste estudo.
- Ao Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás pelo apoio institucional.
- Aos professores do IF-UFG que proporcionaram um bom ambiente de trabalho.
- A todos os amigos pelo apoio acadêmico e pelos momentos de descontração.

Este trabalho foi financiado pelo CNPq.

Sumário

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	iv
Resumo	v
Abstract	vi
Introdução	1
1 A Difração de Raios X	3
1.1 A Natureza e a Produção de Raios X	3
1.2 Absorção e Filtros	5
1.3 Espalhamento	7
1.4 Espalhamento de Raios X	8
1.5 Espalhamento Thomson	8
1.6 Espalhamento Compton	9
1.7 Espalhamento por Corpos não Pontuais	9
1.8 Fator de Espalhamento Atômico	12
1.9 Fator de Espalhamento Molecular	14
1.10 Difração de Raios X por um Cristal	15
1.11 A Rede Recíproca de um Cristal	17
1.12 O Fator de Estrutura	19
1.13 A Relação do Fator de Estrutura e a Intensidade do Feixe de Raios X	20
1.14 A Densidade Eletrônica	21
1.15 O Problema das Fases	22
2 Métodos de Estrutura Eletrônica	24
2.1 Teoria do Funcional da Densidade	26

2.1.1	O Modelo de Thomas-Fermi	26
2.1.2	Fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade	28
2.1.3	A Formulação de Kohn-Sham	33
2.1.4	Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação E_{xc}	36
3	Análise de Propriedades Estruturais	39
3.1	Coleta de Dados e Resolução da Estrutura dos Complexos	39
3.2	Cálculos da Estrutura Eletrônica	53
3.3	Análise das Propriedades Moleculares	54
	Conclusão	57
	Referências Bibliográficas	58

Lista de Figuras

1.1	Esquema de um tubo de produção de raios X.	3
1.2	Espectros contínuos de raios X, emitidos por um ânodo, para diversas diferenças de potencial.	4
1.3	Espectros de raios X com picos característicos: MoK α , 50 kV; CuK α , 35 kV.	5
1.4	Representação do uso de um filtro para a obtenção de radiação monocromática.	6
1.5	Ilustração da lei de Bragg.	7
1.6	Espalhamento por uma distribuição de cargas.	10
1.7	Composição do vetor de espalhamento \vec{S} definido através da geometria de espalhamento.	11
1.8	Fator de espalhamento atômico para o átomo de carbono em função $\sin\theta/\lambda$ [1].	13
1.9	Posições atômicas em uma cela unitária.	14
1.10	Diagrama de Argand mostrando a soma vetorial da função de espalhamento.	15
1.11	Diagrama de Argand ilustrando o espalhamento total de uma molécula num cristal.	16
1.12	Diagrama ilustrando a esfera de Ewald.	18
2.1	Ciclo de autoconsistência.	36
3.1	Estrutura molecular do complexo de cobre(II) com a guanidina.	42
3.2	Empacotamento cristalino do complexo conforme observado no sistema cristalino triclinico.	46
3.3	Superposição das moléculas polimórficas, os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza, (índice a) monoclinico e (índice b) triclinico.	49
3.4	Empacotamento cristalino do complexo conforme observado no sistema cristalino monoclinico.	53

Lista de Tabelas

3.1	Os dados cristalográficos do primeiro polimorfo	40
3.2	Os dados da coleta do primeiro polimorfo	40
3.3	Os dados do refinamento do primeiro polimorfo	42
3.4	Parâmetros geométricos: comprimentos das ligações molecular do primeiro polimorfo	43
3.5	Parâmetros geométricos: ângulos das ligações molecular do primeiro polimorfo	44
3.6	Parâmetros geométricos: diedros das ligações molecular do primeiro polimorfo	45
3.7	Parâmetros geométricos: pontes de hidrogênio do primeiro polimorfo	47
3.8	Os dados cristalográficos do segundo polimorfo	47
3.9	Os dados da coleta do segundo polimorfo	48
3.10	Os dados do refinamento do segundo polimorfo	48
3.11	Parâmetros geométricos: comprimento das ligações molecular do segundo polimorfo	50
3.12	Parâmetros geométricos: ângulos das ligações molecular do segundo polimorfo	51
3.13	Parâmetros geométricos: diedros das ligações molecular do segundo polimorfo	52
3.14	Parâmetros geométricos: pontes de hidrogênio do segundo polimorfo	52
3.15	Os dados numéricos das diferentes conformações dos complexos, (I), (II) e no cálculo por DFT	55

Resumo

Apresentamos um estudo estrutural, por difração de raios X, das estruturas cristalinas e moleculares de um composto metalorgânico no estado monocristalino Dicloro [N-benzoil-N'-(4-metilfenil)-N''-(2-piridinil)-guanidina] Cobre(II). O qual apresenta atividade biológica de catálise do processo de oxidação de fenóis. O complexo é de cobre(II) com um derivado do grupo químico orgânico guanidina. A motivação ao exposto nesta dissertação foi a ocorrência de duas formas polimórficas do complexo supracitado variando-se as condições de cristalização. As estruturas foram resolvidas utilizando o Método Direto e para o refinamento dos parâmetros térmicos usou-se o método dos mínimos quadrados de matriz completa.

O complexo de cobre(II) $C_{19}H_{22}Cl_2CuN_4O$ foi cristalizado no sistema cristalino triclinico, no grupo espacial $P\bar{1}$, com uma molécula independente por unidade assimétrica e parâmetros de cela: $a = 8,616$ (3) Å, $b = 9,288$ (3) Å, $c = 13,623$ (2) Å, $\alpha = 106,96$ (2)°, $\beta = 96,02$ (3)°, $\gamma = 100,60$ (2)° com volume de $1010,3$ (5) Å³ e a densidade calculada $1,528$ Mgm⁻³. O mesmo composto cristalizou-se no sistema cristalino monoclinico, no grupo espacial $P2_1/n$, em que foi observada uma molécula por unidade assimétrica com parâmetros cela unitária: $a = 7,937$ (2) Å, $b = 18,727$ (2) Å, $c = 13,993$ (2) Å, $\beta = 102,03$ (2)°, volume $2034,2$ (6) Å³, densidade calculada $1,518$ Mgm⁻³. Estruturalmente idênticas as moléculas apresentaram diferentes conformações moleculares e seus dois empacotamento apresentaram interações intermoleculares bastante distintas. Em função dos diferentes arranjos cristalinos e das diferentes interações intermoleculares, foram feitos cálculos de estrutura eletrônica com a Teoria do Funcional Densidade para inferir as diferenças energéticas, incluindo dímeros que interagem por pontes de hidrogênio, com o objetivo de avaliar a influência do empacotamento cristalino na estabilidade do complexo nas estruturas cristalinas.

Abstract

We present the structural study, by x-rays diffraction, of two forms on the crystalline and molecular structures of the metal-organic single-crystal compounds Dicloro[N-benzoyl-N'-(4-methylphenyl)-N''-(2-pyridinyl)-guanidine]copper(II). Such compound is known for the phenol oxidative catalytic bioactivity. The compound is a copper(II)-guanidine derivative complex. The main motivation of the present work is the polymorphism observed on such complex when the crystallization conditions are changed. The structures were solved using the Direct Methods method and the structural parameters were refined with full matrix least-squares method.

The copper(II) complex $C_{19}H_{22}Cl_2CuN_4O$ crystallizes in the triclinic system in the $P\bar{1}$ space group, with a single molecule in the asymmetric unit and unit cell parameters: $a = 8.616$ (3) Å, $b = 9.288$ (3) Å, $c = 13.623$ (2) Å, $\alpha = 106.96$ (2) $^\circ$, $\beta = 96.02$ (3) $^\circ$, $\gamma = 100.60$ (2) $^\circ$, with volume 1010.3 (5) Å³ and calculated density of 1.528 Mgm⁻³. The same compound also crystallizes in the monoclinic system in the $P2_1/n$ space group and unit cell parameters: $a = 7.937$ (2) Å, $b = 18.727$ (2) Å, $c = 13.993$ (2) Å, $\beta = 102.03$ (2) $^\circ$, with volume 2034.2 (6) Å³ and calculated density 1.518 Mgm⁻³. The two isomeric molecules showed different conformations from one crystal packing to the other, due to the different intermolecular interactions. Given the different crystal packing and intermolecular interactions, we performed electronic structure calculations using the Density Functional Theory in order to derive the energetic differences, including calculations of dimers linked by hydrogen bonds, for evaluating the crystal packing influence on the complex stability in their crystal structures.

Introdução

A cristalografia dedica-se ao estudo das formas, das propriedades e das estruturas dos cristais. É uma ciência interdisciplinar com contribuições relevantes à Mineralogia, Química, Biologia Molecular e à Física do Estado Sólido.

O estudo da física do estado sólido começou com a descoberta da difração de raios X por cristais. Um cristal é formado pelo acúmulo de átomos em um ambiente estável com a adição de unidades idênticas. O cristal assim formado é um arranjo periódico tridimensional dessas unidades, contendo possivelmente um pequeno número de imperfeições e impurezas.

A primeira indicação de periodicidade dos cristais foi feita com a descoberta de que os índices que definem as orientações das faces de um cristal são números inteiros. Esta conclusão foi confirmada com a descoberta em 1912 da difração de raios X. A difração é um fenômeno que ocorre com as ondas quando elas passam por um orifício ou contornam um objeto cuja dimensão é da mesma ordem de grandeza que o seu comprimento de onda.

Em cristalografia, o fenômeno da difração é o resultado da interação dos cristais à incidência dos raios X, sendo uma consequência do espalhamento dos raios X pelo agrupamento periódico dos átomos ou moléculas no interior do cristal. A difração de raios X é um método importante na investigação de sistemas cristalinos em nível atômico.

O objetivo deste trabalho é a determinação da estrutura cristalina de um composto polimorfo com atividade biológica oxidativa, utilizando-se a técnica de difração de raios X por monocristais e a análise da estrutura eletrônica com o Método do Funcional da Densidade (DFT).

Recentes revisões de química de coordenação das guanidinas e guanidinas mostraram um grande interesse neste grupo funcional, com especial interesse na complexação com metais de transição. Essa frente de pesquisa é motivada pela flexibilidade eletrônica e a capacidade do grupo guanidina de atuar em uma variedade de modos de coordenação

quando são substituídas por grupos químicos doadores e de diferente natureza química.

O composto apresentado é oriundo de uma colaboração científica numa pesquisa que busca obter modelos mimetizados de sítios ativos de enzimas que executam reações importantes, neste caso o processo de oxidação. Embora vários complexos de metais de transição estejam caracterizados e publicados, a síntese de complexos de cobre que contêm guanidinas coordenadas é recente e restrita a um número relativamente pequeno de complexos.

Neste trabalho é apresentada a estrutura do complexo formado pela reação do cloreto de cobre com N-benzol-N-(4-metilfenilamina)N-(2-piridiona) guanidina dihidrato. Variando-se as condições de cristalização, foram obtidas duas formas polimórficas do complexo supracitado, ou seja, o composto em diferentes estruturas cristalinas.

Em função dos diferentes empacotamentos foram feitos cálculos de estrutura eletrônica utilizando o método DFT para inferir as diferenças energéticas, os cálculos foram realizados incluindo dímeros que interagem por pontes de hidrogênio com o objetivo de avaliar a influência do empacotamento cristalino na estabilidade do complexo nos sistemas cristalinos.

Capítulo 1

A Difração de Raios X

1.1 A Natureza e a Produção de Raios X

Em 1895, na Universidade de Württemberg, ao proceder à experiências com raios catódicos W. C. Röntgen descobriu uma radiação cuja natureza não conseguiu desvendar. Por essa razão, ele designou a nova radiação por raios X. Em suas pesquisas, Röntgen verificou que o ânodo de um metal pesado emite raios X mais penetrantes do que o ânodo de um outro elemento leve e a penetrabilidade aumenta com o aumento da voltagem. Em 1898, Stokes e Stoney verificaram que a radiação não sofria desvios quando submetidas à campos elétricos e magnéticos, admitiram que os raios X seriam ondas eletromagnéticas [2].

Um tubo de produção de raios X é basicamente constituído por um filamento (cátodo) e por um ânodo encerrados num recipiente à vácuo, como mostra a Fig. 1.1.

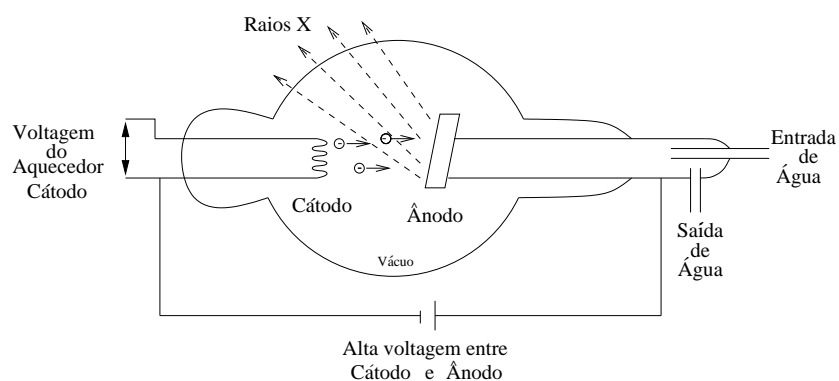


Figura 1.1 : Esquema de um tubo de produção de raios X.

Quando o filamento é aquecido pela passagem de uma baixa corrente elétrica

ocorre a emissão de elétrons. Devido a diferença de potencial aplicada entre o cátodo e o ânodo, os elétrons são acelerados adquirindo alta velocidade e bombardeiam o ânodo. Como consequência da colisão com os átomos do ânodo, os elétrons são freados imediatamente e sua energia se converte em raios X. Então, quando a matéria é irradiada por um feixe de elétrons com alta energia os raios X são produzidos com comprimento de onda mínimo dado por

$$\lambda_0 = \frac{h c}{e V} = \frac{12,397}{V} \text{Å} \quad (1.1)$$

onde h é a constante de Planck, c é a velocidade da luz, e é a carga do elétron e V é a diferença de potencial, em quilovolts, entre o filamento (cátodo) e o ânodo [3].

Os raios X produzidos pela desaceleração do feixe eletrônico de alta energia formando um espectro contínuo de comprimentos de onda, a partir de um valor mínimo (λ_0) que depende apenas da diferença de potencial aplicada. Uma curva típica dessa radiação contínua é mostrada na Fig. 1.2.

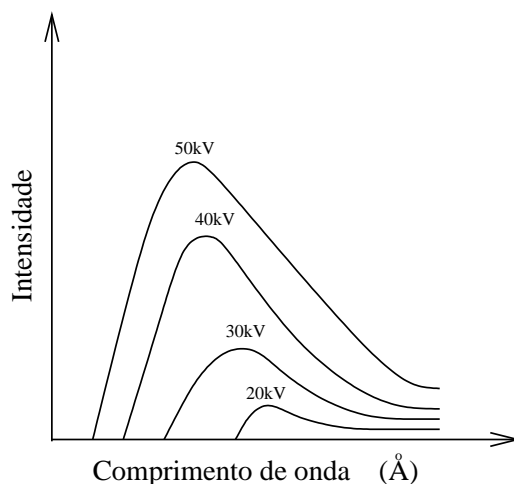


Figura 1.2 : Espectros contínuos de raios X, emitidos por um ânodo, para diversas diferenças de potencial.

Na Fig. 1.2 observa-se que todas as curvas têm em comum o fato de que há um comprimento de onda mínimo no espectro dos raios X emitidos, que é o comprimento de onda de corte e corresponde à conversão da energia cinética do elétron em um único fóton. Esses valores não dependem do material do ânodo mas do potencial V usado para acelerar

o feixe de elétrons.

Quando o alvo é constituído pelo elemento cobre, de número atômico ($Z=29$), obtem-se como resultado o espectro mostrado na Fig. 1.3, nesta mesma figura também é visto o espectro do molibdênio de número atômico ($Z=42$).

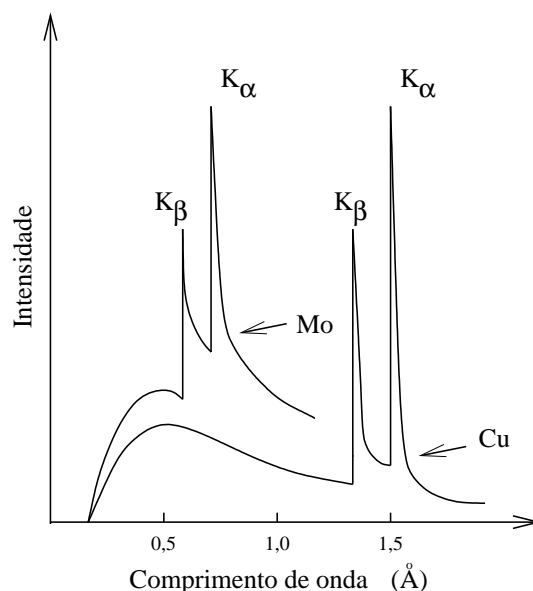


Figura 1.3 : Espectros de raios X com picos característicos: MoK α , 50 kV; CuK α , 35 kV.

As principais diferenças entre as figuras 1.2 e 1.3 são os picos existentes para o molibdênio em aproximadamente 0,6 e 0,7 Å e para o cobre em aproximadamente 1,35 e 1,55 Å. Estes picos são característicos dos elementos contidos nos ânodos, respectivamente, do molibdênio e do cobre [1, 4].

1.2 Absorção e Filtros

A passagem de raios X através da matéria é acompanhada por uma progressiva diminuição de sua intensidade. A intensidade do feixe diminui exponencialmente com a espessura do material atravessado, sendo possível definir um coeficiente de absorção linear μ tal que vale a expressão de Beer-Lambert:

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

em que I_0 e I são, respectivamente, as intensidades dos feixes de raios X incidente e transmitido e t é a espessura da substância atravessada.

Em muitas situações exige-se o uso de raios X monocromáticos e diversas técnicas têm sido implementadas com o uso de cristais monocromadores, os quais, permitem obter uma linha espectral bastante precisa.

Os filtros são escolhidos de acordo com a radiação que se deseja selecionar e seu uso baseia-se nas diferentes capacidades de absorção de cada substância. A espessura de um filtro é um fator muito importante a ser considerado. Se, por um lado, a espessura do filtro aumenta a precisão do feixe monocromático de raios X filtrado, por outro lado, a intensidade desse feixe diminui, podendo ser inconveniente. Os filtros comumente usados são filtros para a radiação K_β , devido as linhas características K_α serem mais intensas que as K_β , como mostra a Fig. 1.4 [2].

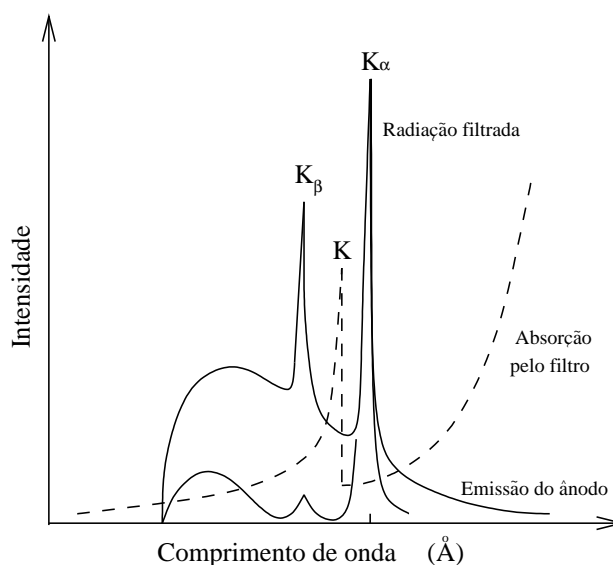


Figura 1.4 : Representação do uso de um filtro para a obtenção de radiação monocromática.

1.3 Espalhamento

O espalhamento ocorre quando a radiação eletromagnética interage com a matéria. Um exemplo bem conhecido e que faz parte de nosso cotidiano é o espalhamento da luz proveniente do espaço. O azul do céu é visto devido ao espalhamento da luz visível por moléculas de gás ou partículas difusas na atmosfera [5].

A Lei de Bragg

A estrutura de um cristal pode ser estudada através da difração de raios X. Esta difração depende da estrutura do material e do comprimento de onda utilizado. Quando o comprimento de onda é da mesma ordem ou menor que a distância entre os sítios da rede, surgem feixes difratados em direções discretas [6].

Suponha que as ondas incidentes sejam refletidas por planos paralelos de átomos no cristal, separados por uma distância d . Os feixes difratados são observados nas direções em que as reflexões por planos paralelos interferem construtivamente. A diferença de percurso entre os raios refletidos por planos vizinhos é $2d \sin\theta$, como mostrada na Fig. 1.5.

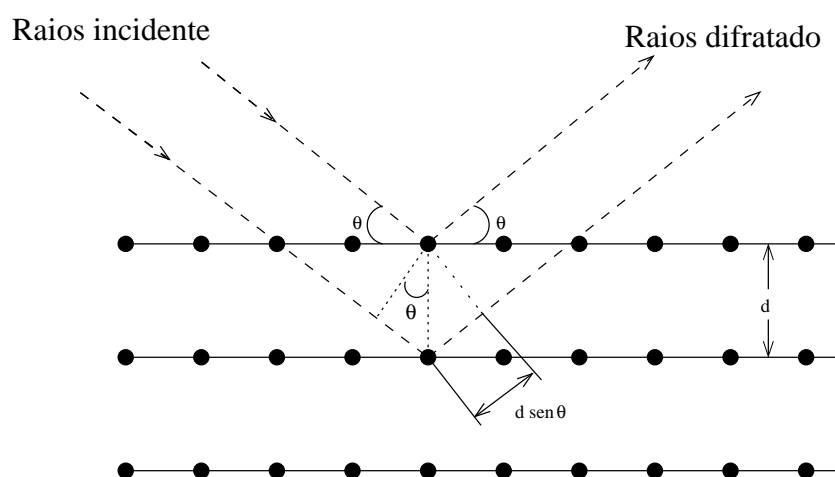


Figura 1.5 : Ilustração da lei de Bragg.

Os raios refletidos pelos diferentes planos interferem construtivamente quando a

diferença de percurso é igual a um número inteiro (n) de comprimentos de onda λ , ou seja:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

onde θ é o ângulo de incidência, d é a distância interplanar e n é um número inteiro correspondente à n -ésima ordem de difração.

1.4 Espalhamento de Raios X

Quando um feixe de raios X atinge um material, as partículas carregadas são forçadas a oscilar devido ao campo eletromagnético da radiação incidente, tornando-se fontes secundárias de ondas [7]. Esse espalhamento pode ter o mesmo comprimento de onda da radiação incidente, chamado espalhamento coerente ou elástico, e também pode ter comprimento de onda diferente (menor), chamado espalhamento incoerente ou inelástico. Estas partículas carregadas da matéria são os elétrons. Apesar de um elétron ter a mesma carga elementar e que o próton, a sua massa é cerca de 1840 vezes menor que a massa do próton, o que torna admissível a aproximação de se considerar somente o espalhamento pelos elétrons, segundo a teoria do espalhamento de Thomson [3].

1.5 Espalhamento Thomson

A teoria clássica de espalhamento de raios X por átomos considera os raios X como um feixe de ondas eletromagnéticas cujo campo elétrico oscilante interage com as cargas dos elétrons do alvo. Essa interação faz com que os elétrons oscilem e como resultado de suas oscilações irradiam ondas eletromagnéticas com a mesma frequência e com defasagem de $\pi/2$ em relação as fases das ondas incidentes. Portanto, os elétrons dos átomos absorvem energia do feixe de raios X incidente e espalham em todas as direções, sem modificar seu comprimento de onda.

A intensidade (I) do feixe de raios X espalhado por um elétron de massa m e

carga e a uma distância r é dada por

$$I = I_0 \frac{e^4}{(r m c^2)^2} \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \quad (1.2)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente, 2θ é o ângulo de espalhamento da radiação medido em relação à direção do feixe incidente e o termo $(1 + \cos^2(2\theta))/2$ é chamado fator de polarização [7].

1.6 Espalhamento Compton

Experimentalmente encontra-se que o espalhamento das radiações consiste em duas partes. A primeira está associada com o espalhamento Thomson, no qual a onda espalhada tem o mesmo comprimento de onda da onda incidente. E a segunda parte, tem-se uma onda de maior comprimento de onda do que o da radiação incidente com uma diferença de comprimento de onda dependendo do ângulo de espalhamento [5, 7].

A partir da conservação do momento e da energia nas colisões dos fótons com os elétrons, obtemos a expressão:

$$d\lambda = \frac{h}{mc} [1 - \cos(2\theta)]. \quad (1.3)$$

Substituindo as constantes físicas encontramos

$$d\lambda = 0,024[1 - \cos(2\theta)] \quad (1.4)$$

onde 2θ é o ângulo de espalhamento e $d\lambda$ é a diferença entre o comprimento de onda das ondas espalhada e incidente. Portanto, a radiação espalhada possui um comprimento de onda maior que o da radiação incidente, configurando o espalhamento inelástico, que é caracterizado devido à transferência de energia do fóton para o elétron.

1.7 Espalhamento por Corpos não Pontuais

Se as dimensões do objeto espalhador são pequenas comparadas com o comprimento de onda incidente, o espalhamento é idêntico em todas as direções e como as ondas

espalhadas por diferentes partes do objeto não tem diferença de caminhos ópticos, estarão em fase.

A Fig. 1.6 ilustra uma distribuição de elétrons com densidade eletrônica ρ não uniforme.

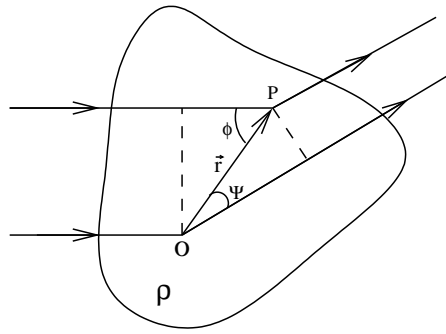


Figura 1.6 : Espalhamento por uma distribuição de cargas.

Consideremos um ponto P geral e \vec{r} o vetor posição do ponto P em relação a O , ϕ é o ângulo entre \vec{r} e a direção do feixe incidente, Ψ é o ângulo entre \vec{r} e a direção do feixe espalhado. A diferença de caminho óptico entre os feixes incidentes que são espalhados em P e em O , será dada por $|\vec{r}|(\cos\Psi - \cos\phi)$. A diferença de fase entre os feixes espalhados será $(2\pi/\lambda)|\vec{r}|(\cos\Psi - \cos\phi)$, visto que, se a diferença de caminho óptico for λ , a diferença de fase será de 2π .

Por conveniência, adotamos que a fase da onda espalhada na origem é 0° , bem como utilizamos a amplitude espalhada por um elétron livre na origem, como unidade de medida para amplitudes espalhadas por $\rho(\vec{r})$ (função densidade eletrônica) no ponto P . O elemento de volume dv em torno do ponto P contém $\rho(\vec{r})dv$ elétrons. Logo, a amplitude espalhada em P , é exatamente $\rho(\vec{r})dv$. Portanto, a expressão para a onda espalhada em P é

$$\rho(\vec{r})dv \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} |\vec{r}| (\cos\Psi - \cos\phi) \right]. \quad (1.5)$$

A amplitude total da onda espalhada pelo objeto é dada por,

$$\int \rho(\vec{r}) \exp \left[\frac{2\pi i}{\lambda} |\vec{r}| (\cos\Psi - \cos\phi) \right] dv. \quad (1.6)$$

Definimos \hat{s}_0 como um vetor unitário com direção e sentido do feixe incidente e de módulo $1/\lambda$, onde λ é o comprimento de onda da radiação. Analogamente, definimos também \hat{s} como um vetor unitário com direção e sentido do feixe emergente com o mesmo módulo de \hat{s}_0 .

A Eq. 1.5 pode ser reescrita em notação vetorial como:

$$\rho(\vec{r}) \exp \left[2\pi i \vec{r} \cdot \left(\frac{\hat{s} - \hat{s}_0}{\lambda} \right) \right] dv. \quad (1.7)$$

Agora, usando a notação $\vec{S} = \vec{s} - \vec{s}_0$, temos que:

$$G(\vec{S}) = \int \rho(\vec{r}) \exp \left[2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S} \right] dv, \quad (1.8)$$

$G(\vec{S})$ é chamada de função de espalhamento e que é a transformada de Fourier da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

O vetor \vec{S} determina a geometria do espalhamento chamado *vetor espalhamento*.

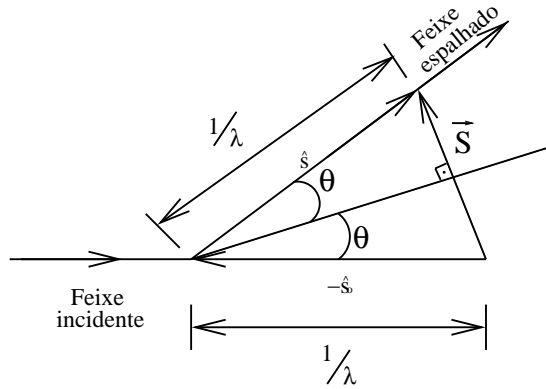


Figura 1.7 : Composição do vetor de espalhamento \vec{S} definido através da geometria de espalhamento.

Da Fig. 1.7 temos:

$$|\vec{S}| = \frac{2s \sin \theta}{\lambda} \quad (1.9)$$

onde 2θ é o ângulo de espalhamento. A dimensão de $|\vec{S}|$ é o inverso do comprimento de onda e por esta razão \vec{S} é também chamado de “vetor recíproco”. A extremidade de \vec{S} percorre

uma região chamada de “espaço recíproco”, no qual é definida a função de espalhamento $G(\vec{S})$.

A intensidade da onda espalhada pode ser obtida da função de espalhamento por

$$I = G(S) \cdot G^*(S) \quad (1.10)$$

onde o símbolo $*$ indica o complexo conjugado de $G(S)$ e I é a intensidade ideal relacionada com a intensidade observada experimentalmente a ser corrigida por certas funções que dependem das condições do experimento [8].

1.8 Fator de Espalhamento Atômico

Suponha que o objeto espalhador seja um único átomo que pode ser considerado como uma nuvem esférica de elétrons ligados ao núcleo. Suponha também que a energia do fóton de raios X é grande comparada com a energia de ligação de qualquer um dos elétrons que espalham sem introduzir por si só o deslocamento de fase. Além disso, despreza-se os efeitos do espalhamento pelo núcleo em comparação ao espalhamento pelos elétrons.

Neste caso, devemos descrever os elétrons pela densidade eletrônica total $\rho(\vec{r})$, que tomada em relação à uma origem do núcleo atômico, deve depender apenas de $r = |\vec{r}|$. Se Ψ_{at} é a função de onda normalizada do átomo em questão, então $\rho_{at}(r)$ é obtido por [8,9]

$$\rho_{at}(r)dr = 4\pi z \varphi_{at} \varphi_{at}^* \quad (1.11)$$

onde z é o número atômico e o fator 4π é devido à integração das coordenadas angulares.

O fator de espalhamento atômico é definido como a razão entre a amplitude espalhada por um átomo (ϵ_{at}) e a amplitude espalhada por um elétron (ϵ_{el}) isolado, sob condições idênticas

$$f = \frac{\epsilon_{at}}{\epsilon_{el}}. \quad (1.12)$$

Considerando um átomo esférico $\rho_{at}(r)$, temos que a onda espalhada por um pequeno volume dv numa posição \vec{r} terá uma amplitude espalhada proporcional a

$\rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}) dv$, ou seja, uma amplitude espalhada proporcional a $\rho(\vec{r}) dv$ e a uma fase $2\pi \vec{r} \cdot \vec{S}$.

A onda espalhada por um átomo é calculada pela integral das ondas espalhadas pelos elementos de volume dv

$$f(\vec{S}) = G_{at}(\vec{S}) = \int \rho_{at}(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}) dv, \quad (1.13)$$

em que $f(\vec{S})$ é chamado de Fator de Espalhamento Atômico e depende apenas de $|\vec{S}| = (2 \text{sen} \theta) / \lambda$. A Fig. 1.8 mostra o valor do fator de espalhamento atômico $f(\vec{S})$ para o átomo de carbono, número atômico $Z = 6$. Nota-se que para o valor especial de $(\text{sen} \theta) / \lambda = 0$, o valor máximo do fator de espalhamento atômico $f(\vec{S})$ será igual ao próprio número atômico do átomo, Z , pois os elétrons espalham em fase.

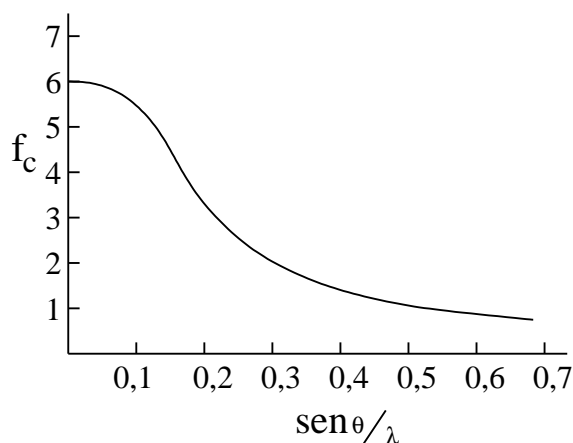


Figura 1.8 : Fator de espalhamento atômico para o átomo de carbono em função $\text{sen} \theta / \lambda$ [1].

1.9 Fator de Espalhamento Molecular

Supondo que o objeto espalhador seja uma molécula ou um grupo de átomos e que tenhamos n átomos no grupo, cada qual com um fator de espalhamento $f_n(\vec{S})$ e vetor posição \vec{r}_n em relação a um sistema de referência. O átomo 1 na Fig. 1.9 está a uma distância \vec{r}_1 da origem O .

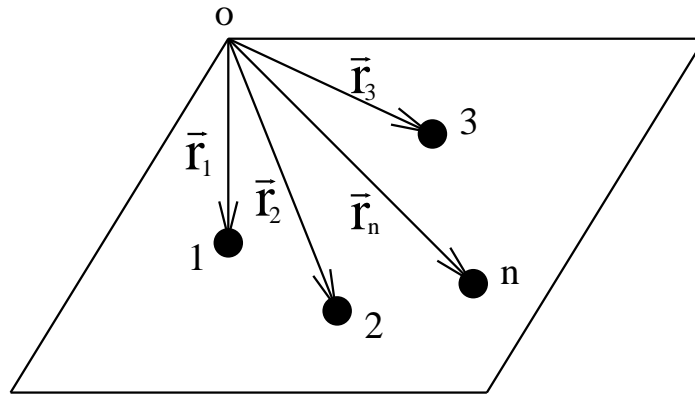


Figura 1.9 : Posições atômicas em uma cela unitária.

O deslocamento do centro do átomo implica que a distância \vec{r} na Eq. 1.13 pode ser substituída por $\vec{r}_1 + \vec{r}_n$. Assim a expressão da onda espalhada pelo n -ésimo átomo será dado por

$$\int \rho(\vec{r}) \exp \left[2\pi i (\vec{r}_1 + \vec{r}_n) \cdot \vec{S} \right] dv, \quad (1.14)$$

$$\left\{ \int \rho(\vec{r}) \exp \left(2\pi i \vec{r}_1 \cdot \vec{S} \right) dv \right\} \exp \left(2\pi i \vec{r}_n \cdot \vec{S} \right), \quad (1.15)$$

$$f_n(\vec{S}) \exp \left(2\pi i \vec{r}_n \cdot \vec{S} \right)$$

e a onda total espalhada por n átomos será dada pela soma vetorial das contribuições de cada átomo na Fig. 1.10, a função de espalhamento da cela unitária é dada por:

$$G(\vec{S}) = \sum_{n=1}^N f_n(\vec{S}) \exp \left(2\pi i \vec{r}_n \cdot \vec{S} \right). \quad (1.16)$$

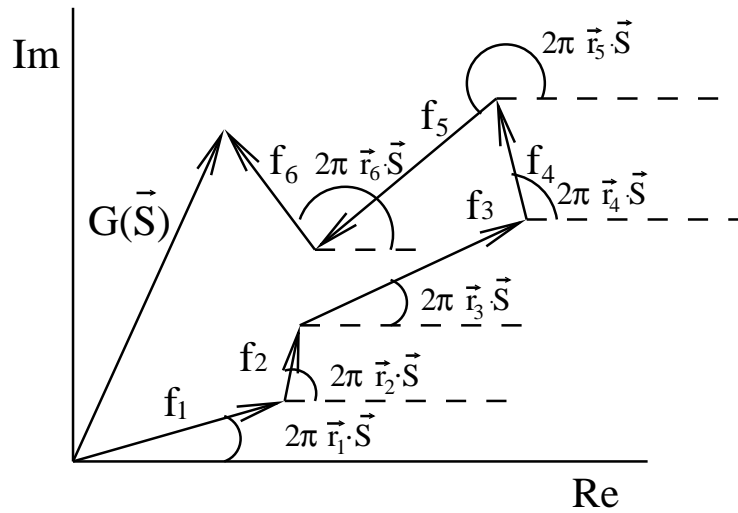


Figura 1.10 : Diagrama de Argand mostrando a soma vetorial da função de espalhamento.

1.10 Difração de Raios X por um Cristal

Considere um cristal unidimensional composto de um arranjo linear de células unitárias com um espaçamento \vec{a} entre elas. A amplitude total espalhada pelo cristal em uma dimensão será a soma das ondas espalhadas por cada célula unitária. A amplitude da onda espalhada pela primeira célula unitária relativa a origem é simplesmente $G(\vec{S})$, a amplitude espalhada pela segunda célula unitária relativa à mesma origem é $G(\vec{S}) \exp(2\pi i \vec{a} \cdot \vec{S})$ e a amplitude da onda espalhada pela n -ésima célula unitária é $G(\vec{S}) \exp(2\pi i (n-1) \vec{a} \cdot \vec{S})$.

Conseqüentemente, a amplitude total espalhada é

$$F(\vec{S}) = \sum_{n=1}^T G(\vec{S}) \exp(2\pi i (n-1) \vec{a} \cdot \vec{S}) \quad (1.17)$$

onde T é o número total de células unitárias.

A maneira que cada uma das contribuições individuais se somam pode ser vista na Fig. 1.11. A onda espalhada por cada uma das células unitárias está fora de fase com a sua vizinha por uma quantidade de $2\pi \vec{a} \cdot \vec{S}$. Então, conforme o número de células unitárias aumenta, a amplitude total espalhada $F(\vec{S})$ fica da mesma ordem de $G(\vec{S})$ observe a Fig. 1.11.

O espalhamento só será observado quando a diferença de fase entre as ondas

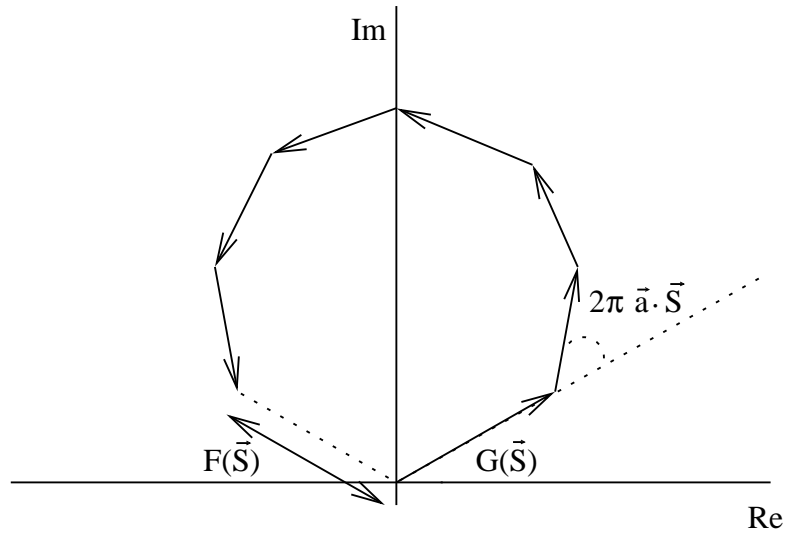


Figura 1.11 : Diagrama de Argand ilustrando o espalhamento total de uma molécula num cristal.

espalhadas por celas unitárias sucessivas for um múltiplo inteiro de 2π , ou seja, $\vec{a} \cdot \vec{S} = h$, onde h é um número inteiro. Sob estas condições, as ondas se somam para formar uma onda espalhada mais intensa.

Visto que um cristal consiste de um grupo de átomos arranjados regularmente em três dimensões, ou seja, a rede que supomos ter translação primitiva com uma cela unitária definida pelos vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} .

Em resumo, para uma rede unidimensional, só observamos espalhamento quando $\vec{a} \cdot \vec{S} = h$. Para três dimensões (rede tridimensional), a condição para ocorrer a difração é

$$\vec{a} \cdot \vec{S} = h, \quad \vec{b} \cdot \vec{S} = k \quad e \quad \vec{c} \cdot \vec{S} = l \quad (1.18)$$

onde h , k , e l inteiros e que as Eqs. 1.18 sejam satisfeitas simultaneamente. Estas condições correspondem às equações de Laue [1, 5].

Podemos escrever a amplitude total espalhada da seguinte forma,

$$F(\vec{S}) = \sum_{n=1}^N f_n \exp(2\pi i \vec{r}_n \cdot \vec{S}) \quad (1.19)$$

onde $\vec{r}_n = \vec{a}x_n + \vec{b}y_n + \vec{c}z_n$ e x_n , y_n , z_n são as coordenadas fracionárias do n -ésimo átomo.

1.11 A Rede Recíproca de um Cristal

Usando na primeira equação das equações de Laue (1.18) o valor de $h = 0$. temos $\vec{a} \cdot \vec{S} = 0$, implica que \vec{S} só poderá assumir valores sobre um plano perpendicular a \vec{a} que passa pela origem. Igualmente para $h = 1$, temos que:

$$\begin{aligned}\vec{a} \cdot \vec{S} = 1 &\Rightarrow \vec{a} \cdot \vec{S} - 1 = 0 \\ \vec{a} \cdot \vec{S} - \vec{a} \cdot \vec{a} &= 0 \\ \vec{a} \cdot \vec{S} - \vec{a} \cdot \left(\frac{1}{|\vec{a}|} \hat{a} \right) &= 0 \\ \vec{a} \cdot \left(\vec{S} - \frac{1}{|\vec{a}|} \hat{a} \right) &= 0\end{aligned}\tag{1.20}$$

Observa-se que da Eq. 1.20, o vetor \vec{S} só pode assumir valores sobre um outro plano também perpendicular a \vec{a} , paralelo ao primeiro plano mas a uma distância $1/|\vec{a}|$ na direção de \hat{a} do primeiro plano. Logo a expressão $\vec{a} \cdot \vec{S} = h$ representa um conjunto de planos equidistantes no *espaço recíproco*, todos normais a \vec{a} e separados por $1/|\vec{a}|$ na direção de \hat{a} .

O mesmo vale para as outras duas equações das Eqs. 1.18. Assim, os valores máximos das ondas difratadas ocorrem quando a extremidade de \vec{S} estiver sobre a intersecção entre planos representados pelas equações de Laue. A intersecção de 3 planos não paralelos é sempre um ponto e esses pontos correspondem às intersecções entre os planos definidos pelas equações de Laue, constituindo a rede de Bravais, a qual chamamos de rede recíproca.

Em termos da teoria das transformadas, a transformada de Fourier da rede direta é a rede recíproca. Considerando que um retículo cristalino possua uma cela unitária dada pelos vetores \vec{a} , \vec{b} e \vec{c} , definimos uma cela unitária do retículo recíproco pelos vetores \vec{a}^* , \vec{b}^* e \vec{c}^* dados por [5] [10]:

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V},\tag{1.21}$$

$$\vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V},\tag{1.22}$$

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}\tag{1.23}$$

onde $V = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}$ é o volume da cela unitária.

Em geral, as posições atômicas são medidas em relação aos parâmetros cristalinos diretos, na forma de coordenadas fracionárias

$$\vec{r}_n = x_n \vec{a} + y_n \vec{b} + z_n \vec{c}. \quad (1.24)$$

No retículo recíproco podemos construir um vetor \vec{H} , como mostra a Fig. 1.12, desenhado a partir da origem até um ponto interno a este retículo, com coordenadas h , k , l e perpendicular ao plano do retículo cristalino, onde h , k , l são chamados de índices de Miller. O vetor \vec{H} é escrito em termos dos parâmetros recíprocos,

$$\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*. \quad (1.25)$$

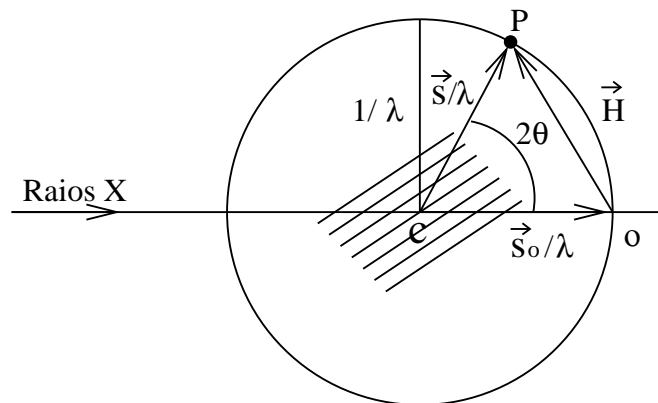


Figura 1.12 : Diagrama ilustrando a esfera de Ewald.

Uma outra propriedade do vetor \vec{H} que podemos destacar é que seu módulo é igual ao recíproco das distâncias interplanares,

$$H = \frac{1}{d(hkl)} \quad (1.26)$$

onde $d(h, k, l)$ é a distância interplanar.

1.12 O Fator de Estrutura

A radiação difratada é definida pela função de espalhamento contínua no espaço recíproco. Como os máximos de difração ocorrem sobre uma rede discreta definimos o Fator de Estrutura, $F(hkl)$, como a função de espalhamento que assume valores somente nos pontos da rede recíproca.

Quando as três equações de Laue são satisfeitas, o vetor espalhamento $\vec{S} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda}$ coincide com o vetor da rede recíproca \vec{H}_{hkl} . Podemos escrever o Fator de Estrutura para a cela unitária dado por:

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n \exp \left[2\pi i \vec{r}_n \cdot \frac{(\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda} \right], \quad (1.27)$$

em termos do vetor espalhamento \vec{S}

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n \exp \left[2\pi i \vec{r}_n \cdot \vec{S} \right] \quad (1.28)$$

onde \vec{r}_n são os vetores posições dos átomos na cela unitária, dado por:

$$\vec{r}_n = x_n \vec{a} + y_n \vec{b} + z_n \vec{c} \quad (1.29)$$

Considerando as equações de Laue, temos que:

$$\vec{r}_n \cdot \vec{S} = x_n \vec{a} \cdot \vec{S} + y_n \vec{b} \cdot \vec{S} + z_n \vec{c} \cdot \vec{S},$$

$$\vec{r}_n \cdot \vec{S} = hx_n + ky_n + lz_n$$

Substituindo o produto $\vec{r}_n \cdot \vec{S}$ na Eq. 1.28, obtemos:

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n \exp [2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n)] \quad (1.30)$$

A Eq. 1.30 mostra que a magnitude depende somente da disposição relativa dos N átomos na cela unitária e de seus respectivos fatores de espalhamento f_n .

1.13 A Relação do Fator de Estrutura e a Intensidade do Feixe de Raios X

Na equação do Fator de Estrutura, Eq. 1.28, o valor de $\vec{r}_n \cdot \vec{S}$, usando o vetor $\vec{r}_n = x_n\vec{a} + y_n\vec{b} + z_n\vec{c}$ e $\vec{S} = h\vec{a} + k\vec{b} + l\vec{c}$, é dado por

$$\vec{r}_n \cdot \vec{S} = hx_n + ky_n + lz_n. \quad (1.31)$$

Agora calculando $\vec{H} \cdot \vec{r}_n$, sabemos que o vetor $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ e $\vec{r}_n = x_n\vec{a} + y_n\vec{b} + z_n\vec{c}$, podemos realizar produto escalar dos dois vetores, então temos:

$$(h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*) \cdot (x_n\vec{a} + y_n\vec{b} + z_n\vec{c}), \quad (1.32)$$

Devido a uma propriedade da rede recíproca com a rede direta:

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{a}^* &= 1 & \vec{a} \cdot \vec{b}^* &= 0 & \vec{a} \cdot \vec{c}^* &= 0 \\ \vec{b} \cdot \vec{a}^* &= 0 & \vec{b} \cdot \vec{b}^* &= 1 & \vec{b} \cdot \vec{c}^* &= 0 \\ \vec{c} \cdot \vec{a}^* &= 0 & \vec{c} \cdot \vec{b}^* &= 0 & \vec{c} \cdot \vec{c}^* &= 1 \end{aligned} \quad (1.33)$$

somente nos resta os seguintes termos

$$hx_n\vec{a}^* \cdot \vec{a} + ky_n\vec{b}^* \cdot \vec{b} + lz_n\vec{c}^* \cdot \vec{c}$$

que resulta

$$hx_n + ky_n + lz_n \quad (1.34)$$

que é igual ao valor de $\vec{H} \cdot \vec{r}_n$.

Agora considerando a notação vetorial da Eq. 1.28 para o espaço recíproco

$$F(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n \exp\left(2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}_n\right) \quad (1.35)$$

nos permite observar que o fator de Estrutura $F(hkl)$ é um número complexo com amplitude e fase [1].

Escrevendo

$$F(hkl) = A + iB \quad (1.36)$$

então

$$A(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n \cos(2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_n) \quad (1.37)$$

e

$$B(hkl) = \sum_{n=1}^N f_n \operatorname{sen}(2\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_n) \quad (1.38)$$

Neste caso

$$F(hkl) = |F(hkl)| \exp[i\phi(hkl)], \quad (1.39)$$

a amplitude e a fase são dados, respectivamente, por

$$|F(hkl)| = \sqrt{A^2 + B^2} \quad (1.40)$$

e

$$\phi(hkl) = \operatorname{arctg} \frac{B(hkl)}{A(hkl)} \quad (1.41)$$

O módulo e a fase do Fator de Estrutura correspondem, respectivamente, a amplitude de onda difratada na direção definida pelo vetor espalhamento \vec{S} e a fase da onda difratada, medida em relação a origem. Como a intensidade de uma onda é proporcional ao quadrado da amplitude

$$I(hkl) \propto |F(hkl)|^2. \quad (1.42)$$

1.14 A Densidade Eletrônica

O Fator de Estrutura pode ser considerado como a soma de pequenas ondas espalhadas a partir de todos os elementos infinitesimais da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ da cela unitária. A Eq. 1.28 tem a forma de uma integral de Fourier, relacionando o padrão de difração $F(\vec{S})$ com o objeto espalhador $\rho(\vec{r})$ pela transformada de Fourier [9]

$$F(\vec{S}) = \sum_{n=1}^N f_n \exp(2\pi i \vec{r}_n \cdot \vec{S}), \quad (1.43)$$

a integral de Fourier do Fator de Estrutura dado pela transformada de Fourier

$$F(\vec{S}) = \int_V \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}) dv \quad (1.44)$$

onde \vec{S} é usado para representar a posição no espaço recíproco, $\rho(\vec{r})$ é a densidade eletrônica.

Multiplicando ambos os lados da Eq. 1.44 por $\exp(-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S})$ e integrando sobre o volume recíproco $V^* = 1/V$.

Temos a transformada inversa é dada por

$$\rho(\vec{r}) = \int_{V^*} F(\vec{S}) \exp(-2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}) dv^* \quad (1.45)$$

onde dv^* é o elemento de volume no espaço recíproco.

A integral pode ser substituída por uma somatória, visto que $F(\vec{S})$ não é contínua e que é diferente de zero somente nos pontos do retículo recíproco [1].

Conseqüentemente

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(hkl) \exp(-2\pi i(hx + ky + lz)). \quad (1.46)$$

1.15 O Problema das Fases

Os dados obtidos através de experimentos de difração de raios X consistem apenas da intensidade dos feixes difratados, a partir dos quais podemos obter a amplitude dos fatores de estrutura, $|F| \propto \sqrt{I}$ [1], pois $I(hkl) = (Lp/K) |F(hkl)|^2$, onde p é o fator de polarização, que é dado por; $p = (1 + \cos^2 2\theta)/2$ e o fator de Lorentz L , depende da geometria da técnica de medida. Toda informação explícita das fases é perdida, o que torna impossível a determinação direta da estrutura a partir das intensidades medidas.

Os valores máximos da função $\rho(\vec{r})$ determinam as posições atômicas, conforme visto, $\rho(\vec{r})$ pode ser representada pela função dada por

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) \exp(-2\pi i \vec{H} \cdot \vec{r}) \quad (1.47)$$

onde os coeficientes $F(\vec{H}) = |F(\vec{H})| \exp[i\phi(\vec{H})]$ são os fatores de estrutura.

Pode-se reescrever essa expressão da seguinte forma

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\vec{H}} |F(\vec{H})| \exp i \left[-2\pi\vec{H} \cdot \vec{r} + \phi(\vec{H}) \right]. \quad (1.48)$$

Na equação 1.48, \vec{r} varia de 0 a a na direção de \vec{a} , de 0 a b na direção de \vec{b} e de 0 a c na direção de \vec{c} , para que todo espaço delimitado pela cela unitária seja varrido, e caso o valor de $\phi(\vec{H})$ fosse conhecido para cada reflexão \vec{H} a estrutura estaria resolvida.

Se o fator de estrutura $F(\vec{H})$ fosse conhecido para todas as reflexões, a densidade eletrônica poderia ser obtida, e conseqüentemente a estrutura estaria determinada. Porém, como foi visto, o fator de estrutura é um número complexo e composto de amplitude $|F(hkl)|$ e fase $\phi(hkl)$. Através da difração de raios X podemos conhecer somente a amplitude, pois toda informação explícita da fase é perdida. Desta forma, o problema central de determinar estruturas cristalinas consiste em obter os valores corretos das fases a partir das intensidades relativas $|F(\vec{H})|^2$ obtidas experimentalmente.

Mesmo não existindo ainda uma solução geral para o problema da fase, foram desenvolvidas certas relações entre alguns fatores de estrutura, a partir dos quais um certo conjunto de fases pode ser encontrado. O objetivo da determinação de estrutura cristalina é localizar as posições atômicas em uma cela unitária e através do ordenamento tridimensional dos cristais, determinar a estrutura cristalina.

De forma geral, o método envolvido no trabalho cristalográfico de busca da estrutura cristalina é a repetida comparação entre as intensidades calculadas, a partir de um modelo encontrado, e as intensidades medidas.

As restrições aos valores de $\rho(\vec{r})$ são impostos aos $F(\vec{H})$, de modo que qualquer restrição sobre a densidade implicará em relações específicas entre os fatores de estrutura, tal que suas amplitudes e fases estejam correlacionadas através da densidade eletrônica.

Existem alguns métodos para encontrar soluções aproximadas para este problema dos quais destacamos o método de Patterson (auto-correlação) e os Métodos Diretos.

Capítulo 2

Métodos de Estrutura Eletrônica

O desenvolvimento de métodos para cálculos de estrutura eletrônica de sistemas atômicos, moleculares e de fase condensada ocorrem desde o início da Mecânica Quântica. Hoje, existe uma grande variedade de metodologias e técnicas computacionais, com diferentes níveis de sofisticação e precisão. Neste capítulo apresentamos os fundamentos de uma dessas metodologias: a Teoria do Funcional de Densidade (DFT).

Várias são as aproximações *ab initio*, as quais são utilizadas para cálculos da estrutura eletrônica e propriedades moleculares, sendo uma dessas aproximações o método de Hartree-Fock. Os métodos de estrutura eletrônica usam leis da Mecânica Quântica como a base para seus cálculos. Os estados, a energia e outras propriedades descritas de uma molécula são obtidas pela solução da equação de Schrödinger.

O método de Hartree-Fock é muito utilizado na obtenção de soluções aproximadas para a equação de Schrödinger. Uma das suas vantagens é que este método fornece uma solução aproximada para o problema de muitos elétrons. Cálculos *ab initio* de sistemas moleculares consistem na determinação de soluções aproximadas da equação de Schrödinger independente do tempo, dentro da chamada aproximação de Born-Oppenheimer apenas o movimento aos elétrons é considerado ao redor dos núcleos “fixos”.

A equação de Schrödinger que descreve o sistema é descrita por

$$H\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

onde H é o operador Hamiltoniano que descreve o sistema, E a energia total e Ψ é a função

de onda de n -elétrons do sistema molecular.

Podemos interpretar o Hamiltoniano Eq. 2.1 como sendo uma composição da energia cinética dos elétrons, energia cinética dos núcleos e termos que correspondem às energias potenciais eletrostáticas entre elétrons-elétrons, núcleos-núcleos e elétrons-núcleos.

A primeira aproximação a ser considerada aqui é a separação dos movimentos dos elétrons e dos núcleos, chamada de separação de Born-Oppenheimer [11, 12]. A separação de Born-Oppenheimer baseia-se no fato de que os núcleos são muito mais pesados que os elétrons de forma que movem-se muito mais lentamente. Neste caso pode-se desprezar a energia cinética dos núcleos no Hamiltoniano molecular.

Para um sistema molecular, o Hamiltoniano eletrônico em unidades atômicas pode ser escrito como

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{a=1}^N \frac{Z_a}{r_{ia}} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

onde r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j e r_{ia} é a distância entre o elétron i e o núcleo a cujo número atômico é Z_a .

Nas abordagens convencionais da química quântica, diversas metodologias foram desenvolvidas e implementadas computacionalmente. Nestas, a solução da parte eletrônica da equação de Schrödinger é feita por meio de aproximações para a função de onda, geralmente expandida em funções de base. Uma importante característica dessa abordagem é que suas soluções podem ser sistematicamente melhoradas em relação à solução exata, como por exemplo, aumentando o número de funções de base e a ordem da perturbação.

No entanto, como Ψ é uma função de $3N$ variáveis, onde N é o número de elétrons, o tempo computacional desses métodos se torna inviável para sistemas grandes. Essa dificuldade motivou o desenvolvimento de uma nova metodologia: a Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

2.1 Teoria do Funcional da Densidade

A teoria do funcional da densidade (DFT) é uma teoria de Mecânica Quântica usada em física e química para investigar sistemas de muitos corpos, em particular, átomos, moléculas e fase condensada. Vem crescendo bastante o uso desta teoria e desde a última década tem-se mostrado um dos métodos mais eficientes para cálculos de propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental.

Para um sistema de muitos corpos, com um certo grau de aproximação, podemos transformá-lo num problema tratável como se fez na teoria de Hartree-Fock, que transforma o problema de N corpos em N problemas de um corpo. A função de onda total Ψ , que depende das coordenadas dos N elétrons, é o objeto fundamental. Existe, no entanto, outra maneira de resolver o problema, em que o objeto fundamental é a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Ou seja, a equação de Schrödinger de N elétrons com a função de onda com $3N$ variáveis (se não considerarmos o spin) pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica com somente três variáveis.

A solução foi dada por Hohenberg e Kohn [11,13,14] em 1964 e é conhecida como Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Um avanço na aplicabilidade da DFT foi feito em 1965 por Kohn e Shan [11,13,14].

2.1.1 O Modelo de Thomas-Fermi

O primeiro modelo para a teoria do funcional da densidade foi o modelo de Thomas-Fermi, desenvolvido independentemente por Thomas (1927) e Fermi (1928), originando a formulação conhecida como aproximação de Thomas-Fermi (TF), a qual descreveremos como o funcional de Thomas-Fermi.

Eles usaram um modelo estatístico para aproximar o modelo de distribuição de elétrons no átomo. O postulado matemático básico de que os elétrons são distribuídos uniformemente no espaço de fase e que cada par de elétrons ocupa um volume de h^3 , onde h é a constante de Planck.

Considerando um gás de elétrons livres confinados numa caixa cúbica de lado $L = V^{1/3}$. A solução da equação de Schrödinger é dada por

$$\phi_k(\vec{r}) = \frac{1}{V^{1/2}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}, \quad (2.3)$$

com energia

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad (2.4)$$

das condições de contorno, temos que cada ponto \vec{k} ocupa um volume

$$\Omega_k = \left(\frac{2\pi}{L} k_F\right)^3 \quad (2.5)$$

onde o volume total será dado por uma esfera de raio de Fermi k_F

$$\Omega_t = \frac{4}{3}\pi k_F^3. \quad (2.6)$$

Portanto, para o número total de elétrons N , teremos

$$N = 2 \frac{\Omega_t}{\Omega_k} = \frac{k_F^3 V}{3\pi^2} \quad (2.7)$$

e a densidade eletrônica será dada por

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}. \quad (2.8)$$

Neste modelo as interações entre elétrons e entre esses e os núcleos são tratadas classicamente. Já a energia cinética do sistema é obtida considerando-se um gás de elétrons uniforme, com densidade eletrônica constante. Desse forma, o funcional da energia pode ser expresso como:

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(\vec{r}) d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2, \quad (2.9)$$

na qual o primeiro termo à direita é o funcional de energia cinética, $T_{TF}[\rho]$, o segundo é a interação elétron-núcleo e o último é a expressão clássica da energia de interação elétron-elétron ou termo de Hartree.

A densidade e a energia do estado fundamental neste modelo podem ser obtidas minimizando o funcional $E_{TF}[\rho]$ na Eq. 2.9 para todas as possíveis densidades $\rho(\vec{r})$, sujeitas ao vínculo do número total de elétrons:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N. \quad (2.10)$$

Entretanto, essa aproximação não oferece bons resultados para a maioria dos sistemas, pois a aproximação de T_{TF} é muito grosseira em relação à energia cinética real e além disso os efeitos de Troca e Correlação não são considerados. Assim, a importância do modelo de Thomas-Fermi não está na sua capacidade de descrever a energia do sistema corretamente mas sim no fato da energia ser expressa completamente em termos da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.

2.1.2 Fundamentos da Teoria do Funcional da Densidade

Um caminho diferente foi trilhado por Walter Kohn, onde as diferenças podem ser evidenciadas com uma regressão aos primórdios da mecânica quântica.

Uma simplificação drástica e admirável: a equação para um sistema de N elétrons, e portanto, com $3N$ coordenadas independentes, é reduzida pela aproximação de Thomas-Fermi a um problema em 3 dimensões apenas. Algumas observações sobre a aproximação de Thomas-Fermi e o formalismo de Schrödinger são pertinentes.

Cálculos com a equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos requerem a solução de integrais envolvendo, simultaneamente, coordenadas de um elétron ou de dois elétrons, com recorrências a espaços de três e seis dimensões, respectivamente. Sendo os elétrons partículas indistinguíveis, percebe-se que bastaria conhecer as funções de distribuição de um e dois elétrons para calcular estas integrais.

A partir das idéias de Thomas-Fermi, em 1964, Hohenberg e Kohn consolidaram a teoria do funcional da densidade na forma que é conhecida atualmente por meio de dois teoremas [11, 13–15].

Consideremos um sistema com N elétrons, sendo $\vec{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$ o vetor posição do i -ésimo elétron movendo sob influência de um potencial externo $v(\vec{r})$.

Teorema 2.1 *O potencial externo $v(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.*

Seja Ψ a função de onda do estado fundamental do sistema, caracterizado por um hamiltoniano \hat{H} com potencial externo $v(\vec{r})$. O funcional da energia $E[\rho(\vec{r})]$ pode ser escrito em termos deste potencial $v(\vec{r})$ na seguinte maneira

$$E[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r})v(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho(\vec{r})] \quad (2.11)$$

onde $F[\rho(\vec{r})]$ é um funcional da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. O hamiltoniano para o sistema pode ser descrito tal que a função de onda eletrônica Ψ minimiza o valor esperado da energia no estado fundamental, considerando estados não-degenerados, temos

$$E[\rho(\vec{r})] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \quad (2.12)$$

O hamiltoniano para o sistema é escrito como

$$\hat{H} = \hat{F} + \hat{V} \quad (2.13)$$

onde \hat{F} é o hamiltoniano eletrônico baseado no operador energia cinética e um operador de interação elétron-elétron \hat{U}

$$\hat{F} = \hat{T} + \hat{U} \quad (2.14)$$

o operador \hat{F} é o mesmo para todo sistema de N -elétrons, então \hat{H} é definido em termos de N elétrons e do potencial externo \hat{V} .

Suponhamos que exista um outro potencial externo \hat{v}'_{ext} , resultando em \hat{H}' e um estado fundamental Ψ' . Por hipótese, considera-se que os dois potenciais levam à mesma densidade $\rho(\vec{r})$.

O teorema variacional é uma forma de se obter solução aproximada para a equação de Schrödinger independente do tempo, a solução é encontrada supondo que seja possível definir um funcional $S[f]$ tendo por argumento funções f pertencentes ao domínio de definição de S . A demonstração considera que a equação de Schrödinger é decorrente da condição de extremo do funcional

$$E[\psi] = \frac{\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.15)$$

sendo \hat{H} o operador hamiltoniano do sistema físico.

Existe uma função de estado $|\varphi\rangle$ que minimiza esse valor médio e satisfaz a equação de Schrödinger. Portanto a equação de Schrödinger é equivalente ao teorema variacional.

Qualquer que seja o estado dinâmico $|\psi\rangle$ do sistema físico descrito por \hat{H} , o valor médio de sua energia será igual ou maior do que a energia E_0 do estado fundamental $|\psi_0\rangle$. Temos pelo teorema variacional, que

$$E = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi' \rangle$$

$$E = \langle \psi' | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi' \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle$$

ou

$$\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle < \langle \psi' | \hat{H} | \psi' \rangle < \langle \psi' | \hat{H}' | \psi' \rangle + \langle \psi' | \hat{V} - \hat{V}' | \psi' \rangle. \quad (2.16)$$

Lembrando que:

$$\rho(\vec{r}) = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) | \psi \rangle \quad \text{e} \quad \hat{V} \sum_{i=1}^N v(\vec{r}_i) \quad (2.17)$$

temos

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_N \psi^*(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) v(\vec{r}_i) \psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$$

ou

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \sum_{i=1}^N \int d^3 r \int d^3 r_1 \dots \int d^3 r_i v(\vec{r}_i) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \int d^3 r_{i+1} \dots \int d^3 r_N \psi^* \psi$$

$$\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle = \int \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) d^3 r. \quad (2.18)$$

Agora, utilizando o resultado da Eq. 2.18 na Eq. 2.16, teremos:

$$E < E' + \int [v(\vec{r}) - v'(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3r \quad (2.19)$$

se repetirmos o procedimento para $\langle \psi | \hat{H} | \psi \rangle$, obteremos

$$E' < E + \int [v'(\vec{r}) - v(\vec{r})]\rho(\vec{r})d^3r. \quad (2.20)$$

Portanto somando a desigualdade, temos

$$E + E' < E' + E. \quad (2.21)$$

Então, como assumimos a mesma densidade $\rho(\vec{r})$ para $v \neq v'$, obtemos um absurdo decorrente do fato que $\psi \neq \psi'$. Para evitar o absurdo, podemos concluir que a unicidade de $\rho(\vec{r})$ exige considerar $\psi = \psi'$. Concluindo, o primeiro teorema nos diz que a densidade $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental deve conter as mesmas informações que a função de onda do estado em questão. Do ponto de vista prático, um observável físico designado pelo operador \hat{O} é determinado da seguinte forma:

$$O = \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = O[\rho(\vec{r})], \quad (2.22)$$

está será um funcional único da densidade.

Teorema 2.2 *A energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ é mínima para a densidade $\rho(\vec{r})$ exata,*

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} + \hat{V} | \psi \rangle. \quad (2.23)$$

A energia do estado fundamental pode ser obtida variacionalmente. Neste caso, a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ é a densidade de um determinado estado ψ , não necessariamente a densidade proveniente de $\hat{H} = \hat{T} + \hat{U} + \hat{V}$ que é ρ_0 . Então

$$\rho \neq \rho_0 \Rightarrow \psi \neq \psi_0, \quad \text{ou seja } E > E_0$$

$$\rho = \rho_0 \Rightarrow \psi = \psi_0, \quad \text{ou seja } E = E_0.$$

Dito de outra forma, o segundo teorema expressa que $E[\rho]$ é um funcional de ρ_0 , cujo valor mínimo é obtido através da densidade eletrônica do estado fundamental.

Considerando a Eq. 2.23, podemos escrevê-la na forma:

$$E[\rho] = \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.24)$$

ou

$$E[\rho] = F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle. \quad (2.25)$$

Na Eq. 2.23 $F[\rho]$ é um funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano e o termo $\langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$ depende do sistema em questão.

Analogamente, a Eq. 2.25, podemos escrever

$$E[\rho_0] = F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle \quad (2.26)$$

onde ψ_0 é a função de onda do estado fundamental. Como ρ_0 determina ψ_0 e ρ determina ψ , assumindo que tanto ρ_0 como todos os ρ são determinados por algum potencial externo, isto é, que são v -representáveis, então podemos aplicar o teorema variacional, ou seja,

$$E[\psi_0] < E[\psi] \quad (2.27)$$

$$\langle \psi_0 | \hat{T} + \hat{U} | \psi_0 \rangle + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < \langle \psi | \hat{T} + \hat{U} | \psi \rangle + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle$$

$$F[\rho_0] + \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle < F[\rho] + \langle \psi | \hat{V} | \psi \rangle \quad (2.28)$$

então, o segundo teorema de Hohenberg-Kohn é obtido

$$E[\rho_0] = E[\rho]. \quad (2.29)$$

Embora os teoremas de Hohenberg-Kohn sejam eficazes, eles não oferecem uma maneira de calcular a densidade do estado fundamental para um sistema na prática. Aproximadamente um ano depois, Kohn e Sham [13, 15] desenvolveram um método para cálculos de densidade em DFT.

2.1.3 A Formulação de Kohn-Sham

Os resultados apresentados nas seções anteriores podem ser considerados como teoremas de existência, ou seja, eles indicam que as propriedades físicas do estado fundamental são funcionais da densidade e que essa densidade minimiza o funcional da energia. Portanto, os teoremas de Hohenberg-Kohn não fornecem nenhum guia prático de como o funcional relacionado à energia do estado fundamental deve ser construído. Nesta seção, mostraremos como a DFT pode ser definida para torna-se aplicável aos cálculos reais de estrutura eletrônica [11, 15, 16].

Dado um sistema específico, $v(\vec{r})$ conhecido, o problema agora é minimizar a energia

$$E[\rho] = F[\rho] + \int d^3r \rho(\vec{r}) v(\vec{r}) \quad (2.30)$$

em relação a $\rho(\vec{r})$, com vínculo

$$N = \int d^3r \rho(\vec{r}), \quad (2.31)$$

isto é, deve-se resolver a equação

$$\frac{\delta}{\delta \rho(\vec{r})} \left[E[\rho] - \mu \left(\int d^3r \rho(\vec{r}) - N \right) \right], \quad (2.32)$$

na qual μ é o multiplicador de Lagrange associado à Eq. 2.31.

No entanto, o primeiro problema que se encontra é que a forma exata para o funcional $F[\rho(\vec{r})]$ não é conhecido e o que se faz são aproximações para esse termo. Como citado anteriormente, a primeira aproximação foi a de Thomas-Fermi. Porém, dada a simplicidade do seu funcional da energia cinética, os resultados obtidos com essa abordagem não são satisfatórios. A partir dessas considerações, Kohn e Sham estabeleceram uma proposta mais precisa para tratar o termo de energia cinética.

O modelo de Kohn-Sham consiste em decompor $T[\rho]$ em dois termos: um que representa a energia cinética de partículas não-interagentes $T_s[\rho]$, e outro que representa a diferença desse termo com o funcional exato $T_c[\rho]$. Apesar da forma funcional de $T_s[\rho]$ não ser

conhecida exatamente, esse termo pode ser facilmente expresso em função dos orbitais $\phi_i(\vec{r})$ de um sistema de partículas não-interagentes com densidade ρ . Dessa maneira, o funcional da energia pode ser agora reescrito como:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V[\rho] \quad (2.33)$$

$$E[\rho] = T_s[\phi_i[\rho]] + V_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + V[\rho]$$

$$E[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \phi_i | \nabla^2 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.34)$$

onde E_{xc} é chamado de energia de Troca e Correlação e V_H é a energia eletrostática clássica ou termo de Hartree.

O termo de Troca e Correlação E_{xc} contém tanto a diferença entre as energias cinéticas do sistema integrante de muitos corpos e do sistema fictício de partículas independentes, isto é, $T_c = T - T_s$, como a diferença entre as energias internas de cada um desses sistemas, ou seja $V_{ee} - V_H$. A vantagem de escrever o funcional da energia na forma da Eq. 2.34 é que $E_{xc}[\rho]$ é tipicamente muito menor do que os termos conhecidos T_s , V_H e V . Portanto, espera-se que aproximações para esse funcional forneçam bons resultados para a energia total.

Para contornar o problema de minimização da energia em relação à densidade ρ uma vez que T_s está expresso em função dos orbitais, Kohn e Sham [13–15] propuseram um modelo no qual considera-se um sistema auxiliar de elétrons sem interação com a mesma densidade do sistema físico real onde os elétrons são integrantes. Para mostrar esse esquema, começamos escrevendo a minimização da energia expressa na Eq. 2.34, conforme sugerido pela Eq. 2.32

$$0 = \frac{\delta E}{\delta \rho} - \mu = \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + \frac{\delta V_H}{\delta \rho} + \frac{\delta V}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} - \mu$$

$$0 = \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + v_H(\vec{r}) + v(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) - \mu \quad (2.35)$$

na qual o potencial de Hartree é dado por:

$$v_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad (2.36)$$

e

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \quad (2.37)$$

onde $v_{xc}(\vec{r})$ é chamado de potencial de Troca e Correlação.

Agora considere um sistema de partículas não-interagentes na presença de um potencial efetivo local $v_{ef}(\vec{r})$. Neste caso, a condição de minimização da energia é simplesmente expressa como,

$$0 = \frac{\delta E}{\delta \rho} = \frac{\delta T_s}{\delta \rho} + V_{ef}(\vec{r}) - \mu. \quad (2.38)$$

Comparando as Eqs. 2.35 e 2.38, vemos que elas terão a mesma solução $\rho(\vec{r})$ se $v_{ef}(\vec{r})$ for expresso desta forma,

$$v_{ef}(\vec{r}) = v_H(\vec{r}) + v_{xc}(\vec{r}) + v(\vec{r}) \quad (2.39)$$

Desta forma, pode-se calcular a densidade do sistema de muitos corpos interagentes num potencial $v(\vec{r})$ resolvendo-se as equações de uma partícula para um sistema de partículas não-interagentes sujeito ao potencial efetivo $v_{ef}(\vec{r})$. Da equação de Schrödinger para esse sistema auxiliar,

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla_s^2 + v_{ef}(\vec{r}) \right) \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad (2.40)$$

resultam orbitais que reproduzem a densidade $\rho(\vec{r})$ do sistema original

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.41)$$

As Eqs. 2.39 e 2.41 são conhecidas como equações de Kohn-Sham. Essas têm a forma de equações de partículas independentes com um potencial que também depende da densidade eletrônica. Assim, as soluções das equações de Kohn-Sham são obtidas de forma auto-consistente, isto é, parte de uma densidade inicial, constrói-se o potencial efetivo e resolve-se a Eq. 2.40, obtendo uma nova densidade através da Eq. 2.41. Esse ciclo é continuado até que a diferença entre as densidades inicial e final no ciclo seja menor do que um valor previamente determinado, como é mostrado na Fig. 2.1.

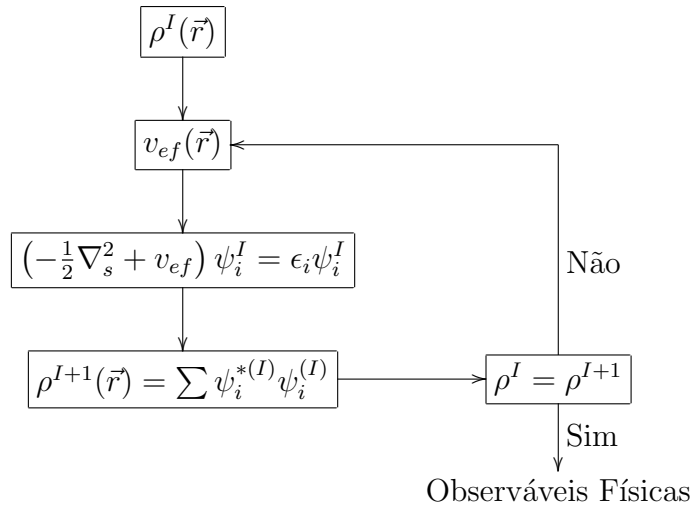


Figura 2.1 : Ciclo de autoconsistência.

Portanto, as equações de Kohn-Sham produzem, em princípio, uma solução exata para o problema de calcular a densidade eletrônica de um sistema com interação, desde que seja conhecido o funcional $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$.

2.1.4 Aproximações para o Funcional de Troca e Correlação E_{xc}

Na seção anterior, vimos que as equações de Kohn-Sham são especificadas dada a forma funcional de E_{xc} ; no entanto, a expressão exata desse funcional não é conhecida. Dessa maneira, um dos grandes objetivos de pesquisa metodológica na área de DFT é encontrar aproximações cada vez melhores para esses funcionais, uma vez que a qualidade do cálculo de DFT é determinada pela precisão da aproximação escolhida para E_{xc} [12–15, 17].

No entanto, ao contrário dos métodos usuais baseados na função de onda, na DFT não existe uma maneira sistemática de se melhorar as aproximações. O funcional exato é universal e, portanto, deveríamos esperar que suas aproximações fossem igualmente precisas tanto para moléculas quanto para sólidos, e para os casos intermediários como moléculas biológicas e aglomerados, o que nem sempre ocorre.

O desenvolvimento de aproximações para o funcional de troca e correlação possui basicamente duas filosofias.

A primeira supõe que como não é possível, pelo menos até o momento, saber

a forma exata do funcional, então a melhor estratégia é propor uma forma paramétrica e otimizá-la ajustando-a para um conjunto de dados experimentais. No entanto, mesmo a melhor construção semi-empírica pode falhar para situações diferentes das quais ela foi ajustada.

A segunda abordagem adota a idéia de que as aproximações para o funcional devem ser desenvolvidas a partir de primeiros princípios, incorporando condições exatas conhecidas. Os funcionais não-empíricos não são ajustados para experimentos reais ou computacionais, porém são validados por eles. Os funcionais semi-empíricos usados atualmente podem fornecer grande precisão para átomos e moléculas, sendo, no entanto, menos precisos para sólidos e superfícies.

A aproximação para E_{xc} proposta no trabalho inicial de Kohn e Sham é a chamada Aproximação da Densidade Local (LDA - Local Density Approximation). Essa aproximação considera o sistema não-homogêneo de muitos corpos como composto localmente de sistemas homogêneos de gás de elétrons interagentes.

Por construção, a LDA é um funcional puramente local da densidade, tornando-se exato para uma densidade uniforme e deveria funcionar apenas no limite de densidade variando muito lentamente no espaço. Por essa razão, ela fornece resultados melhores para sólidos e piores para sistemas não-homogêneos, como átomos e moléculas, nos quais as densidades variam rapidamente.

Apesar de sua simplicidade, essa aproximação fornece resultados surpreendentemente bons e a isso se deve o sucesso inicial da DFT. A LDA obteve, e ainda tem, grande aceitação e popularidade na comunidade de Matéria Condensada. Entretanto, esse funcional não possui a precisão desejada para cálculos moleculares. Dessa maneira, a utilização em larga escala da DFT pela comunidade de Química Quântica só ocorreu após o desenvolvimento das aproximações que utilizam o gradiente da densidade.

O outro funcional utilizado, o B3LYP, combina o funcional de troca proposto por Becke com o funcional de correlação desenvolvido por Lee, Yang e Parr. O funcional de

Becke é determinado semi-empiricamente ajustando as energias de troca exatas de alguns átomos de gás nobre. Já o funcional de correlação (LYP) contém quatro parâmetros semi-empíricos, obtidos via um procedimento de ajuste que envolve o átomo de Hélio. Apesar da aproximação BLYP não satisfazer certos critérios formais como o limite de gás uniforme, ela é bastante utilizada por fornecer bons resultados para moléculas.

O funcional da teoria dos trabalhos de Becke, Lee, Yang e Parr, é conhecido como B3LYP tem proporcionado bons resultados para cálculos de química quântica.

O grande impacto da DFT na química quântica está relacionado com o fato desta teoria produzir resultados superiores aos obtidos com o método de Hartree-Fock, a um custo computacional muito menor. Muito recentemente, a DFT foi implementada em vários programas computacionais de química quântica, entre estes, o programa Gaussian produzido pelo grupo do Prof. Pople. Destaca-se também a evolução de conceitos e metodologias para extrair da DFT grandezas úteis para a interpretação de propriedades moleculares. Estas novas facilidades computacionais, apoiadas por uma fundamentação teórica consistente, tem incentivado a utilização da DFT na investigação de propriedades eletrônicas de sistemas químicos poliatômicos. Exemplos incluem o estudo dos sítios ativos de enzimas, reações em superfície, propriedades de catalisadores, propriedades eletrônicas de sólidos, polímeros, etc.

Capítulo 3

Análise de Propriedades Estruturais

Neste trabalho foi utilizada a técnica da difração de raios X para determinar a estrutura cristalina de monocristais do complexo de cobre com guanidina com atividade biológica, onde se usa o espalhamento coerente para construir um mapa de densidade eletrônica através do qual são identificados os átomos espalhadores [1,5]. Os monocristais obtidos através da técnica da evaporação lenta e difusão na interface do solvente apresentaram diferentes estruturas cristalinas, como discutiremos.

Como os detectores de raios X medem as intensidades das ondas espalhadas, não é possível obter o valor das fases dos fatores de estrutura, dando origem ao Problema das Fases. Estas fases estão relacionadas às coordenadas dos átomos na cela unitária e para resolver o Problema das Fases utilizou-se dos Métodos Diretos [1, 18].

A partir da solução inicial, os demais átomos foram localizados por contraste das densidades calculadas e observadas, chamado de Fourier Diferença. Por fim, os parâmetros estruturais foram refinados por mínimos quadrados [19] para ajustar univocamente as densidades eletrônicas calculada e observada.

3.1 Coleta de Dados e Resolução da Estrutura dos Complexos

A coleta de dados foi executada com um difratômetro CAD-4 [20] da Enraf-Nonius, usando radiação de cobre Cu-K α de comprimento de onda $\lambda=1,54180 \text{ \AA}$ e detector

pontual a temperatura ambiente. O composto cristaliza-se em dois sistemas cristalinos, devido às diferentes condições de cristalização.

Primeiro Polimorfo

O primeiro polimorfo com fórmula molecular $C_{20}H_{10}CuN_4O$, no formato prisma e com dimensões 0,15x0,25x0,35 mm. A matriz de orientação e os parâmetros de cela unitária foram determinados pelo método de mínimos quadrados, a partir da medida das intensidades de 25 reflexões. A Tab. 3.1 mostra os dados do cristal obtidos pela difração e na Tab. 3.2 são mostrados os dados da coleta.

$C_{20}H_{10}CuN_4O$	$V = 1010,3 (5) \text{ \AA}^3$
$M_r = 464,82$	$Z = 2$
Triclínico, $P\bar{1}$	$D_x = 1,528 \text{ Mg m}^{-3}$
$a = 8,616 (3) \text{ \AA}$	Radiação Cu $K\alpha$
$b = 9,288 (3) \text{ \AA}$	Parâmetros de cela para 25 reflexões
$c = 13,623 (2) \text{ \AA}$	$\theta = 11\text{--}35^\circ$
$\alpha = 106,96 (2)^\circ$	$\mu = 4,11 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 96,02 (3)^\circ$	$T = 297 (2) \text{ K}$
$\gamma = 100,60 (2)^\circ$	Prisma, azul

Tabela 3.1 : Os dados cristalográficos do primeiro polimorfo

Difratômetro CAD-4 da Enraf Nonius	$R_{int} = 0,029$
Varredura do tipo $\omega/2\theta$	$\theta_{max} = 68,0^\circ$
Correção por absorção: ψ scan	$h = -10 \rightarrow 10$
$T_{min} = 0,684$, $T_{max} = 0,684$	$k = -11 \rightarrow 10$
4776 reflexões medidas	$l = -1 \rightarrow 16$
3612 reflexões independentes	2 reflexões padrões
3446 reflexões com $I > 2\sigma(I)$	A cada 120 minutos

Tabela 3.2 : Os dados da coleta do primeiro polimorfo

As medidas das intensidades foram realizadas usando radiação monocromatizada por cristal de grafite, na coleta dos dados empregou-se o modo zig-zag com varredura do tipo $\omega/2\theta$ com intervalos de θ variando de $3,44^\circ$ a $68,04^\circ$. Durante a coleta de dados foram usadas as reflexões (2, -4, 2) e (-2, -2, 6) para controle de intensidade.

O intervalo de medida da coleta de dados foi de -10 a 10 em h , de -11 a 10 em k e de -1 a 16 em l . Das 4776 reflexões medidas, 3612 foram consideradas independentes [$R_{int} = 0,029$] e $R_{sigma} = 0,021$] e 3446 reflexões observadas [$I > 2\sigma(I)$].

O valor de R_{int} é usado como um teste do grupo de Laue contando que as reflexões equivalentes apropriadas foram medidas. Geralmente R_{int} deve estar abaixo de 0,1 para a atribuição correta do grupo pontual. R_{sigma} é simplesmente a soma de $\sigma(F_o^2)$ dividido pela soma do F_o^2 , onde F_o é o fator de estrutura observado. Se o valor de R_{sigma} estiver acima de 0,1, indica que os dados são fracos ou foram processados incorretamente.

O mapa das densidades eletrônicas foi construído com um conjunto de fases e localizou-se os átomos pesados, referentes à molécula esperada. Conhecidas as coordenadas iniciais do cobre, foram utilizadas aplicações de sucessivos mapas de Fourier diferença, os quais forneceram as coordenadas posicionais dos demais átomos da estrutura.

Refinou-se apenas o fator de escala, por Fourier diferença, foram encontrados alguns picos irregulares de densidade eletrônica, divergindo da molécula esperada. Após o refinamento feito por mínimos quadrados obtiveram-se as coordenadas finais de todos os átomos da estrutura.

O refinamento isotrópico trata os átomos como se vibrassem com igual deslocamento em relação aos seus centros, em todas as direções. Os átomos não hidrogenóides foram refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos enquanto os átomos de hidrogênio foram posicionados em coordenadas idealizadas geometricamente e refinados com parâmetros térmicos isotrópicos, usando o vínculo de ligação rígida (riding constraints). Os grupos metila foram refinados com permissão de girar para acomodar-se à densidade eletrônica. Na Tab. 3.3 são mostrados os dados do refinamento.

Refinamento em F^2	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,063$	Peso calculado $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1039P)^2 + 0,6573P]$ Onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0,169$	$(\Delta/\sigma)_{max} < 0,0001$
$S = 1,17$	$\Delta\rho_{max} = 1,02$ e \AA^{-1}
3612 reflexões	$\Delta\rho_{min} = -0,70$ e \AA^{-1}
255 parâmetros	Correção de extinção: SHELXL

Tabela 3.3 : Os dados do refinamento do primeiro polimorfo

A representação ORTEP [21] da estrutura molecular do primeiro polimorfo está apresentada na Fig. 3.1 com nomes dos átomos e elipsóides da vibração térmica representados com 30% de probabilidade.

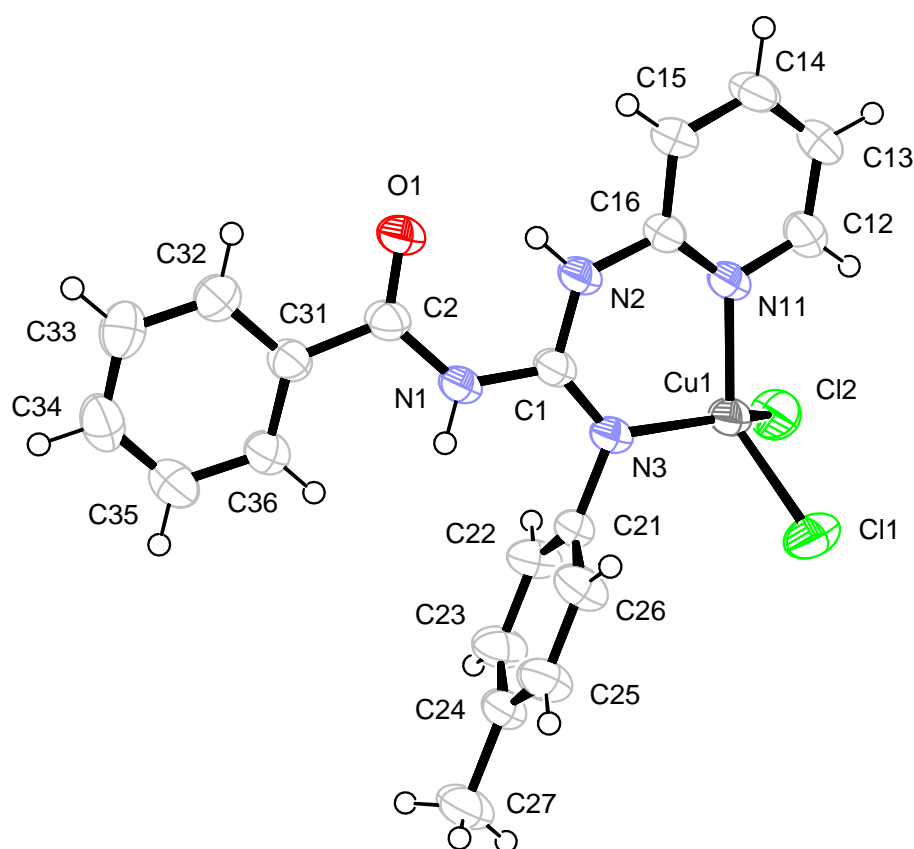


Figura 3.1 : Estrutura molecular do complexo de cobre(II) com a guanidina.

A molécula mostrada na Fig. 3.1 tem seus parâmetros geométricos listados nas Tabs. 3.4, 3.5 e 3.6. A estrutura cristalina deste polimorfo tem uma molécula por cela unitária, onde íon Cu(II) está localizado em uma posição geral da cela unitária com um ambiente de coordenação tetraédrico distorcido. A coordenação é feita por dois átomos de nitrogênio do grupo guanidina, pelo átomo de nitrogênio do grupo piridina substituinte e por dois átomos de cloro correspondendo a um complexo neutro.

O comprimento das ligações Cu1–N e Cu1–Cl estão compreendidos dentro de uma variação de 1,965(3)–1,992(3) e 2,2174(13)–2,2186(12) Å, respectivamente, veja (Tab. 3.4). A distorção do tetraédro é descrita por uma rotação dos planos passando pelos átomos Cl1–Cu1–Cl2 and N3–Cu1–N11 por um ângulo de aproximadamente 60,0(1)°.

Cu1–N3	1,965 (3)	C21–C22	1,377 (5)
Cu1–N11	1,993 (3)	C22–C23	1,388 (5)
Cu1–Cl2	2,2174 (13)	C22–H22	0,93
Cu1–Cl1	2,2186 (12)	C23–C24	1,377 (5)
O1–C2	1,215 (4)	C23–H23	0,93
N1–C2	1,377 (4)	C24–C25	1,375 (5)
N1–C1	1,391 (4)	C24–C27	1,513 (4)
N1–H1	0,86	C25–C26	1,399 (5)
N2–C1	1,355 (4)	C25–H25	0,93
N2–C16	1,396 (4)	C26–H26	0,93
N2–H2	0,86	C27–H27A	0,96
N3–C1	1,292 (4)	C27–H27B	0,96
N3–C21	1,440 (4)	C27–H27C	0,96
N11–C16	1,326 (4)	C31–C36	1,385 (5)
N11–C12	1,357 (4)	C31–C32	1,391 (5)
C2–C31	1,492 (4)	C32–C33	1,386 (5)
C12–C13	1,369 (5)	C32–H32	0,93
C12–H12	0,93	C33–C34	1,363 (6)
C13–C14	1,372 (6)	C33–H33	0,93
C13–H13	0,93	C34–C35	1,378 (6)
C14–C15	1,379 (5)	C34–H34	0,93
C14–H14	0,93	C35–C36	1,383 (5)
C15–C16	1,394 (4)	C35–H35	0,93
C15–H15	0,93	C36–H36	0,93
C21–C26	1,364 (5)		

Tabela 3.4 : Parâmetros geométricos: comprimentos das ligações molecular do primeiro polimorfo

N3–Cu1–N11	92,57 (11)	C22–C21–N3	119,6 (3)
N3–Cu1–Cl2	137,17 (9)	C21–C22–C23	119,4 (3)
N11–Cu1–Cl2	98,23 (9)	C21–C22–H22	120,3
N3–Cu1–Cl1	99,90 (9)	C23–C22–H22	120,3
N11–Cu1–Cl1	134,56 (9)	C24–C23–C22	121,3 (3)
Cl2–Cu1–Cl1	101,37 (5)	C24–C23–H23	119,3
C2–N1–C1	128,2 (3)	C22–C23–H23	119,3
C2–N1–H1	115,9	C25–C24–C23	118,5 (3)
C1–N1–H1	115,9	C25–C24–C27	120,6 (3)
C1–N2–C16	129,8 (3)	C23–C24–C27	121,0 (3)
C1–N2–H2	115,1	C24–C25–C26	120,7 (3)
C16–N2–H2	115,1	C24–C25–H25	119,7
C1–N3–C21	117,6 (3)	C26–C25–H25	119,7
C1–N3–Cu1	124,1 (2)	C21–C26–C25	119,9 (3)
C21–N3–Cu1	116,29 (19)	C21–C26–H26	120,1
C16–N11–C12	117,1 (3)	C25–C26–H26	120,1
C16–N11–Cu1	125,4 (2)	C24–C27–H27A	109,5
C12–N11–Cu1	116,9 (2)	C24–C27–H27B	109,5
N3–C1–N2	124,5 (3)	H27A–C27–H27B	109,5
N3–C1–N1	121,3 (3)	C24–C27–H27C	109,5
N2–C1–N1	114,1 (3)	H27A–C27–H27C	109,5
O1–C2–N1	122,4 (3)	H27B–C27–H27C	109,5
O1–C2–C31	121,3 (3)	C36–C31–C32	119,7 (3)
N1–C2–C31	116,3 (3)	C36–C31–C2	123,9 (3)
N11–C12–C13	123,2 (3)	C32–C31–C2	116,3 (3)
N11–C12–H12	118,4	C33–C32–C31	119,6 (3)
C13–C12–H12	118,4	C33–C32–H32	120,2
C12–C13–C14	119,0 (3)	C31–C32–H32	120,2
C12–C13–H13	120,5	C34–C33–C32	120,0 (4)
C14–C13–H13	120,5	C34–C33–H33	120
C13–C14–C15	119,0 (3)	C32–C33–H33	120
C13–C14–H14	120,5	C33–C34–C35	121,0 (3)
C15–C14–H14	120,5	C33–C34–H34	119,5
C14–C15–C16	118,6 (3)	C35–C34–H34	119,5
C14–C15–H15	120,7	C34–C35–C36	119,6 (4)
C16–C15–H15	120,7	C34–C35–H35	120,2
N11–C16–C15	123,1 (3)	C36–C35–H35	120,2
N11–C16–N2	120,6 (3)	C35–C36–C31	119,9 (3)
C15–C16–N2	116,3 (3)	C35–C36–H36	120
C26–C21–C22	120,3 (3)	C31–C36–H36	120
C26–C21–N3	120,2 (3)		

Tabela 3.5 : Parâmetros geométricos: ângulos das ligações molecular do primeiro polimorfo

O grupo guanidina é planar com o plano (α) dos átomos (N1/N2/N3/C1) com desvio médio quadrático de 0,007Å. Este grupo tem uma pequena distorção piramidal com

N11-Cu1-N3-C1	13,1 (3)	C14-C15-C16-N11	1,5 (5)
C12-Cu1-N3-C1	-91,9 (3)	C14-C15-C16-N2	-177,2 (3)
Cl1-Cu1-N3-C1	149,3 (3)	C1-N2-C16-N11	10,4 (5)
N11-Cu1-N3-C21	176,5 (2)	C1-N2-C16-C15	-170,8 (3)
C12-Cu1-N3-C21	71,4 (3)	C1-N3-C21-C26	-93,6 (4)
Cl1-Cu1-N3-C21	-47,4 (2)	Cu1-N3-C21-C26	101,9 (3)
N3-Cu1-N11-C16	2,1 (3)	C1-N3-C21-C22	87,2 (4)
C12-Cu1-N11-C16	140,5 (3)	Cu1-N3-C21-C22	-77,3 (3)
Cl1-Cu1-N11-C16	-104,5 (3)	C26-C21-C22-C23	0,7 (6)
N3-Cu1-N11-C12	172,7 (3)	N3-C21-C22-C23	179,8 (3)
C12-Cu1-N11-C12	-48,9 (3)	C21-C22-C23-C24	-0,7 (6)
Cl1-Cu1-N11-C12	66,1 (3)	C22-C23-C24-C25	0,2 (6)
C21-N3-C1-N2	178,0 (3)	C22-C23-C24-C27	-179,9 (4)
Cu1-N3-C1-N2	-18,9 (5)	C23-C24-C25-C26	0,3 (6)
C21-N3-C1-N1	0,4 (4)	C27-C24-C25-C26	-179,6 (4)
Cu1-N3-C1-N1	163,5 (2)	C22-C21-C26-C25	-0,2 (6)
C16-N2-C1-N3	6,7 (5)	N3-C21-C26-C25	-179,4 (3)
C16-N2-C1-N1	-175,5 (3)	C24-C25-C26-C21	-0,3 (6)
C2-N1-C1-N3	-169,6 (3)	O1-C2-C31-C36	162,8 (3)
C2-N1-C1-N2	12,6 (5)	N1-C2-C31-C36	-18,5 (5)
C1-N1-C2-O1	-8,3 (5)	O1-C2-C31-C32	-15,0 (5)
C1-N1-C2-C31	173,0 (3)	N1-C2-C31-C32	163,7 (3)
C16-N11-C12-C13	0,1 (5)	C36-C31-C32-C33	2,5 (5)
Cu1-N11-C12-C13	-171,3 (3)	C2-C31-C32-C33	-179,5 (3)
N11-C12-C13-C14	1,5 (6)	C31-C32-C33-C34	-1,8 (6)
C12-C13-C14-C15	-1,5 (6)	C32-C33-C34-C35	0,1 (6)
C13-C14-C15-C16	0,1 (5)	C33-C34-C35-C36	0,8 (6)
C12-N11-C16-C15	-1,5 (5)	C34-C35-C36-C31	0,0 (6)
Cu1-N11-C16-C15	169,0 (2)	C32-C31-C36-C35	-1,6 (5)
C12-N11-C16-N2	177,1 (3)	C2-C31-C36-C35	-179,4 (3)
Cu1-N11-C16-N2	-12,3 (4)		

Tabela 3.6 : Parâmetros geométricos: diedros das ligações molecular do primeiro polimorfo

o átomo de carbono C1 em 0,012(3) Å acima e os átomos de nitrogênios N 0,0039(8) Å abaixo do plano. Os átomos do anel quelante (Cu1/N11/C16/N2/C1/N3) estão todos acima do plano α para distâncias de 0,089(5) Å (C16), 0,417(6) Å (N11) e 0,476(5) Å (Cu(II)), refletindo um ângulo torcional de 6,8(5)° (N3/C1/N2/C16), 10,3(5)° (C1/N2/C16/N11) e -12,3(4)° (N2/C16/N11/Cu1).

O empacotamento é estabilizado por uma ligações de hidrogênio do tipo C23-H23...O1ⁱⁱ [códigos de simetria: ii) x, 1+y, z] e uma interação intermolecular não hidrogenóide do tipo C1...Cl2ⁱ formada pela união de dois radicais sobre um centro de inversão [código

de simetria: $i) 2-x, 2-y, 1-z]$. Os dímeros formados são ligados por uma ponte de hidrogênio intermolecular do tipo $C23...H23...O1^i$ que forma uma cadeia linear ao longo da direção $[1\ 0\ 0]$.

O átomo C1 está interagindo com o átomo Cl2 com distância de $3,235(3)\text{\AA}$, sendo $0,22\text{\AA}$ mais curta que a soma dos raios das esferas de van der Waals. O empacotamento é mostrado na Fig. 3.2, com pontes de hidrogênio intramolecular e intermolecular dados na Tab. 3.7.

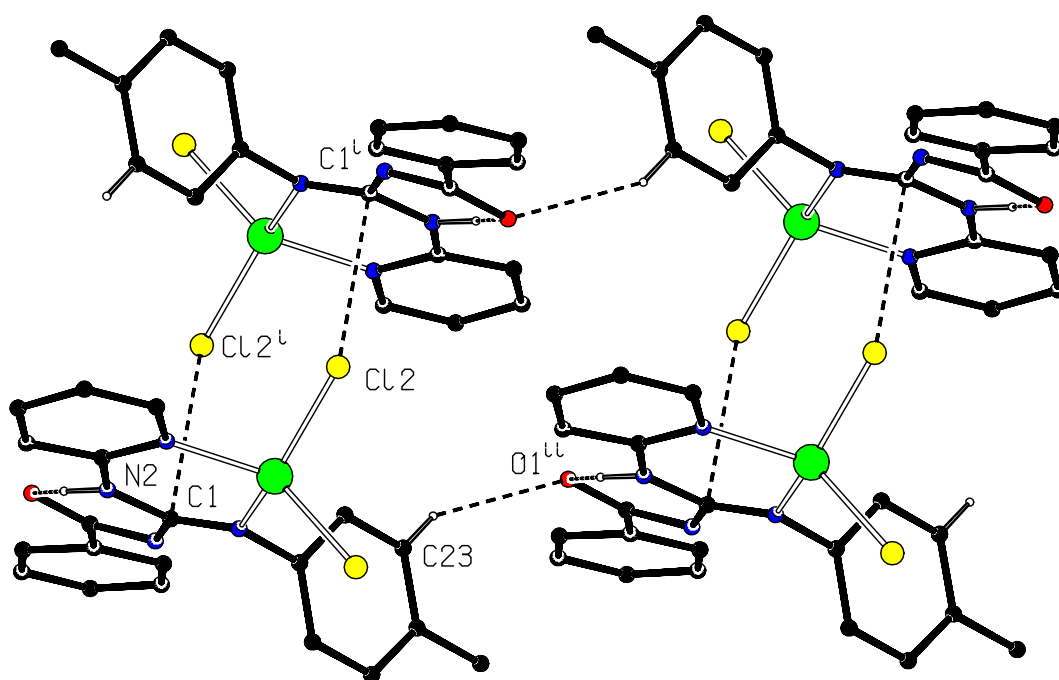


Figura 3.2 : Empacotamento cristalino do complexo conforme observado no sistema cristalino triclinico.

	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N2-H2...O1	0,86	1,91	2,610 (4)	137,4
C23-H23...O1 ⁱ	0,93	2,53	3,359 (4)	147,9
C32-H32...Cl1 ⁱⁱ	0,93	2,71	3,540 (4)	149
Código de Simetria: (ⁱ) (i) x, 1+y, z; (ⁱⁱ) -1+x, -1+y, z.				

Tabela 3.7 : Parâmetros geométricos: pontes de hidrogênio do primeiro polimorfo

Segundo Polimorfo

A amostra cristalina passou por um processo diferente de cristalização e terminou em acomodar a molécula de unidade assimétrica com diferente geometria.

O segundo polimorfo com fórmula molecular $C_{20}H_{10}CuN_4O$, no formato prisma, azul e com as dimensões 0,2x0,15x0,1 mm, teve seus dados cristalográficos coletados com o mesmo difratômetro utilizado no primeiro polimorfo. A matriz de orientação e os parâmetros de cela unitária foram determinados pelo mesmo método empregado para o primeiro polimorfo, o método mínimos quadrados. A Tab. 3.8 mostra os dados do cristal obtidos pela difração e os dados da coleta estão dispostos na Tab. 3.9.

$C_{20}H_{10}CuN_4O$	$Z = 4$
$M_r = 464,82$	$D_x = 1,518 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclínico, $P2_1/n$	Cu $K\alpha$ radiation
$a = 7,937 (2) \text{ \AA}$	Parametros de cela para 25 reflexões
$b = 18,727 (2) \text{ \AA}$	$\theta = 14,8-35^\circ$
$c = 13,993 (2) \text{ \AA}$	$\mu = 4,08 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 102,03 (2)^\circ$	$T = 297 (2) \text{ K}$
$V = 2034,2 (6) \text{ \AA}^3$	Prisma, vermelho

Tabela 3.8 : Os dados cristalográficos do segundo polimorfo

O intervalo de medida da coleta de dados foi de -9 a 9 em h , de -1 a 22 em k e de -16 a 1 em l . Das 4112 reflexões medidas, 3706 foram consideradas independentes [$R_{int} = 0,051$] e $R_{sigma} = 0,021$] e 3136 reflexões observadas [$I > 2\sigma (I)$].

As medidas de intensidades foram realizadas, no modo zig-zag com varredura do tipo $\omega/2\theta$ e intervalos de θ variando de 4° a $67,95^\circ$. Durante a coleta de dados foram usadas

Difratômetro CAD-4 da Enraf Nonius	$R_{int} = 0,051$
Varredura do tipo $\omega/2\theta$	$\theta_{max} = 68,0^\circ$
Correção por absorção: ψ scan	$h = -9 \rightarrow 9$
$T_{min} = 0,496$, $T_{max} = 0,686$	$k = -1 \rightarrow 22$
4112 reflexões medidas	$l = -16 \rightarrow 1$
3706 reflexões independentes	2 reflexões padrões
3136 reflexões observadas com $I > 2\sigma(I)$	A cada 120 minutos

Tabela 3.9 : Os dados da coleta do segundo polimorfo

as reflexões (-1, 8, -2) e (2, 4, -1) para controle de intensidade. Os átomos de hidrogênio foram refinados com parâmetros térmicos isotrópicos, usando o vínculo de ligação rígida (riding constraints) e posicionados em coordenadas idealizadas geometricamente enquanto os átomos não hidrogenóides foram refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos.

Na Tab. 3.10 é mostrado os dados do refinamento para o segundo polimorfo.

Refinamento em F^2	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,075$	Peso calculado $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,1593)^2 + 1,031P]$ Onde $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$wR(F^2) = 0,214$	$(\Delta/\sigma)_{max} < 0,0001$
$S = 1,06$	$\Delta\rho_{max} = 1,41$ e Å^{-1}
3706 reflexões	$\Delta\rho_{min} = -1,17$ e Å^{-1}
255 parametros	Correção de extinção: SHELXL

Tabela 3.10 : Os dados do refinamento do segundo polimorfo

Os empacotamentos cristalinos estudados apresentam duas formas polimórficas da estrutura, cuja composição química é a mesma nos dois sistemas cristalinos. A molécula para o segundo polimorfo cristalino também está mostrada na Fig. 3.1. A diferença conformacional está representada pela superposição das duas estruturas, como é mostrado na Fig. 3.3.

O segundo polimorfo tem seus parâmetros geométricos listados nas Tabs. 3.11, 3.12 e 3.13.

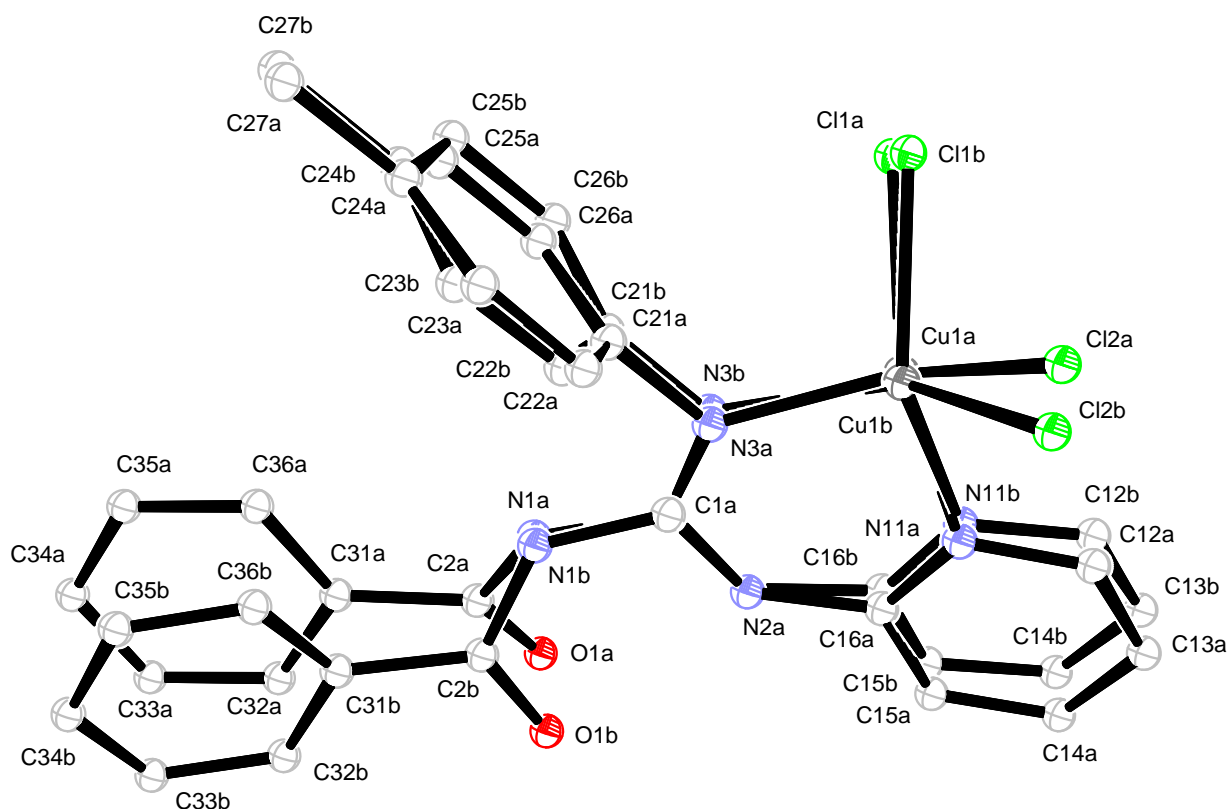


Figura 3.3 : Superposição das moléculas polimórficas, os átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza, (índice a) monoclinico e (índice b) triclínico.

A segunda estrutura cristalina apresentou-se no sistema cristalino monoclinico. O íon Cu(II) está localizado em uma posição geral da cela unitária com um ambiente de coordenação tetraédrico distorcido. A coordenação é feita por dois átomos de nitrogênio, do grupo guanidina e do grupo piridina substituinte, e por dois átomos de cloro, o que corresponde a um complexo neutro. A distorção do tetraédro é descrita por uma rotação dos planos passando pelos átomos $N3-Cu-N11$ e $Cl1-Cu-Cl2$ por um ângulo de aproximadamente 30° , em relação ao diedro esperado (90°). No sistema monoclinico o empacotamento é estabilizado por uma ponte de hidrogênio intermolecular do tipo $C14-H14 \cdots Cl1^i$ ($0,93 \text{ \AA}$, $2,81 \text{ \AA}$, $3,611(5) \text{ \AA}$, $145,1^\circ$, $i) -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z$) e duas outras pontes de hidrogênio intramolecular do tipo $C12-H12 \cdots Cl2$ ($0,93 \text{ \AA}$, $2,71 \text{ \AA}$, $3,309(5) \text{ \AA}$, $122,5^\circ$) e $N2-H2 \cdots O1$ ($0,86 \text{ \AA}$, $1,952 \text{ \AA}$, $2,655(5) \text{ \AA}$, $138,5^\circ$). O empacotamento é mostrado na Fig. 3.4. A quanti-

Cu1-N3	1,957 (3)	C31-C32	1,397 (6)
Cu1-N11	2,008 (3)	C31-C36	1,398 (7)
Cu1-C12	2,2118 (12)	C32-C33	1,380 (7)
Cu1-C11	2,2165 (13)	C33-C34	1,379 (8)
O1-C2	1,226 (5)	C35-C34	1,357 (7)
N1-C2	1,382 (5)	C36-C35	1,373 (7)
N3-C21	1,446 (5)	C15-H15	0,93
N11-C16	1,336 (6)	N2-H2	0,86
N11-C12	1,345 (6)	N1-H1	0,86
C1-N3	1,293 (5)	C36-H36	0,93
C1-N2	1,355 (5)	C32-H32	0,93
C1-N1	1,386 (5)	C14-H14	0,93
C21-C26	1,377 (6)	C35-H35	0,93
C21-C22	1,386 (6)	C26-H26	0,93
C12-C13	1,376 (7)	C27-H27A	0,96
C14-C13	1,378 (8)	C27-H27B	0,96
C15-C14	1,357 (8)	C27-H27C	0,96
C16-N2	1,381 (6)	C33-H33	0,93
C16-C15	1,396 (6)	C34-H34	0,93
C23-C22	1,374 (6)	C23-H23	0,93
C24-C25	1,383 (7)	C22-H22	0,93
C24-C23	1,391 (7)	C25-H25	0,93
C24-C27	1,514 (6)	C12-H12	0,93
C26-C25	1,373 (7)	C13-H13	0,93
C31-C2	1,476 (7)		

Tabela 3.11 : Parâmetros geométricos: comprimento das ligações molecular do segundo polimorfo

dade e a natureza das interações moleculares Tab. 3.14 são consequências das diferenciações nos empacotamentos, o polimorfismo. Nota-se que entre os sistemas cristalinos o volume molecular do segundo polimorfo é diferente, a densidade do empacotamento monoclinico é menor.

N3–Cu1–N11	91,03 (15)	C34–C33–C32	120,2 (5)
N3–Cu1–Cl2	136,72 (10)	C34–C35–C36	120,3 (5)
N11–Cu1–Cl2	100,60 (12)	C35–C34–C33	120,5 (5)
N3–Cu1–Cl1	100,08 (10)	C35–C36–C31	120,6 (5)
N11–Cu1–Cl1	134,78 (11)	C14–C15–H15	120,4
Cl2–Cu1–Cl1	100,53 (5)	C16–C15–H15	120,4
C2–N1–C1	128,8 (4)	C1–N2–H2	115
C1–N2–C16	130,0 (3)	C16–N2–H2	115
C1–N3–C21	118,8 (3)	C2–N1–H1	115,6
C1–N3–Cu1	126,3 (3)	C1–N1–H1	115,6
C21–N3–Cu1	114,9 (2)	C35–C36–H36	119,7
C16–N11–C12	118,2 (4)	C31–C36–H36	119,7
C16–N11–Cu1	124,4 (3)	C33–C32–H32	120
C12–N11–Cu1	116,2 (3)	C31–C32–H32	120
N3–C1–N2	123,9 (4)	C15–C14–H14	120,2
N3–C1–N1	120,9 (4)	C13–C14–H14	120,2
N2–C1–N1	115,2 (3)	C34–C35–H35	119,8
O1–C2–N1	121,7 (4)	C36–C35–H35	119,8
O1–C2–C31	123,0 (4)	C25–C26–H26	120,1
N1–C2–C31	115,3 (4)	C21–C26–H26	120,1
N11–C16–N2	121,0 (4)	C24–C27–H27A	109,5
N11–C16–C15	121,9 (4)	C24–C27–H27B	109,5
N2–C16–C15	117,1 (4)	H27A–C27–H27B	109,5
N11–C12–C13	122,5 (5)	C24–C27–H27C	109,5
C12–C13–C14	118,8 (5)	H27A–C27–H27C	109,5
C15–C14–C13	119,5 (4)	H27B–C27–H27C	109,5
C14–C15–C16	119,1 (5)	C34–C33–H33	119,9
C26–C21–C22	119,7 (4)	C32–C33–H33	119,9
C26–C21–N3	121,3 (4)	C35–C34–H34	119,7
C22–C21–N3	119,0 (3)	C33–C34–H34	119,7
C23–C22–C21	119,8 (4)	C22–C23–H23	119,4
C22–C23–C24	121,2 (4)	C24–C23–H23	119,4
C25–C24–C23	117,7 (4)	C23–C22–H22	120,1
C25–C24–C27	122,0 (5)	C21–C22–H22	120,1
C23–C24–C27	120,3 (5)	C26–C25–H25	119,2
C26–C25–C24	121,7 (4)	C24–C25–H25	119,2
C25–C26–C21	119,8 (4)	N11–C12–H12	118,8
C32–C31–C36	118,3 (4)	C13–C12–H12	118,8
C32–C31–C2	117,2 (4)	C12–C13–H13	120,6
C36–C31–C2	124,4 (4)	C14–C13–H13	120,6
C33–C32–C31	120,0 (5)		

Tabela 3.12 : Parâmetros geométricos: ângulos das ligações molecular do segundo polimorfo

Na superposição das estruturas, mostrada na Fig. 3.3, com base na superposição dos íons de Cu(II) e dos átomos das guanidinas, verifica-se uma diferença pronunciante

N3-Cu1-N11-C16	19,9 (4)	N2-C1-N1-C2	-17,0 (6)
Cl2-Cu1-N11-C16	158,0 (3)	C1-N1-C2-O1	5,5 (7)
Cl1-Cu1-N11-C16	-85,4 (4)	C1-N1-C2-C31	-173,6 (4)
N3-Cu1-N11-C12	-173,2 (4)	C32-C31-C2-O1	15,8 (6)
Cl2-Cu1-N11-C12	-35,1 (4)	C36-C31-C2-O1	-162,6 (5)
Cl1-Cu1-N11-C12	81,5 (4)	C32-C31-C2-N1	-165,1 (4)
C12-N11-C16-N2	177,5 (4)	C36-C31-C2-N1	16,5 (6)
Cu1-N11-C16-N2	-15,8 (6)	C32-C31-C36-C35	0,3 (7)
C12-N11-C16-C15	-3,0 (7)	C2-C31-C36-C35	178,7 (5)
Cu1-N11-C16-C15	163,6 (4)	C36-C31-C32-C33	-1,5 (7)
N2-C1-N3-C21	-178,9 (4)	C2-C31-C32-C33	179,9 (4)
N1-C1-N3-C21	0,2 (6)	C16-C15-C14-C13	-0,4 (9)
N2-C1-N3-Cu1	2,6 (6)	C31-C36-C35-C34	1,8 (9)
N1-C1-N3-Cu1	-178,3 (3)	C22-C21-C26-C25	-0,2 (7)
N11-Cu1-N3-C1	-13,5 (3)	N3-C21-C26-C25	-179,5 (4)
Cl2-Cu1-N3-C1	-120,2 (3)	C31-C32-C33-C34	0,7 (7)
Cl1-Cu1-N3-C1	122,5 (3)	C36-C35-C34-C33	-2,7 (9)
N11-Cu1-N3-C21	167,9 (3)	C32-C33-C34-C35	1,4 (8)
Cl2-Cu1-N3-C21	61,2 (3)	C25-C24-C23-C22	-1,7 (7)
Cl1-Cu1-N3-C21	-56,1 (3)	C27-C24-C23-C22	179,8 (5)
C1-N3-C21-C26	-76,3 (5)	C24-C23-C22-C21	0,6 (7)
Cu1-N3-C21-C26	102,4 (4)	C26-C21-C22-C23	0,4 (7)
C1-N3-C21-C22	104,4 (4)	N3-C21-C22-C23	179,7 (4)
Cu1-N3-C21-C22	-76,9 (4)	C21-C26-C25-C24	-1,0 (8)
N11-C16-C15-C14	2,1 (7)	C23-C24-C25-C26	1,9 (8)
N2-C16-C15-C14	-178,5 (5)	C27-C24-C25-C26	-179,6 (5)
N3-C1-N2-C16	9,5 (7)	C16-N11-C12-C13	2,4 (8)
N1-C1-N2-C16	-169,7 (4)	Cu1-N11-C12-C13	-165,3 (5)
N11-C16-N2-C1	-1,9 (7)	N11-C12-C13-C14	-0,9 (9)
C15-C16-N2-C1	178,6 (4)	C15-C14-C13-C12	-0,1 (9)
N3-C1-N1-C2	163,8 (4)		

Tabela 3.13 : Parâmetros geométricos: diedros das ligações molecular do segundo polimorfo

	D-H	H...A	D...A	D-H...A
N2-H2...O1	0,86	1,95	2,655 (5)	138,5
C12-H12...Cl2	0,93	2,71	3,309 (5)	122,5
C14-H14...Cl1 ⁱ	0,93	2,81	3,611 (5)	145,1
Código de Simetria: (<i>i</i>) -1/2+x, 1/2-y, 1/2+z.				

Tabela 3.14 : Parâmetros geométricos: pontes de hidrogênio do segundo polimorfo

nas posições dos átomos Cl2 e na conformação do anel toluil que girou em torno da ligação C1-N1, com uma diferença de 26°. Isso motivou o interesse para fazermos cálculos *ab initio* com o objetivo de explicar a cristalização dos empacotamentos diferentes. O efeito energético

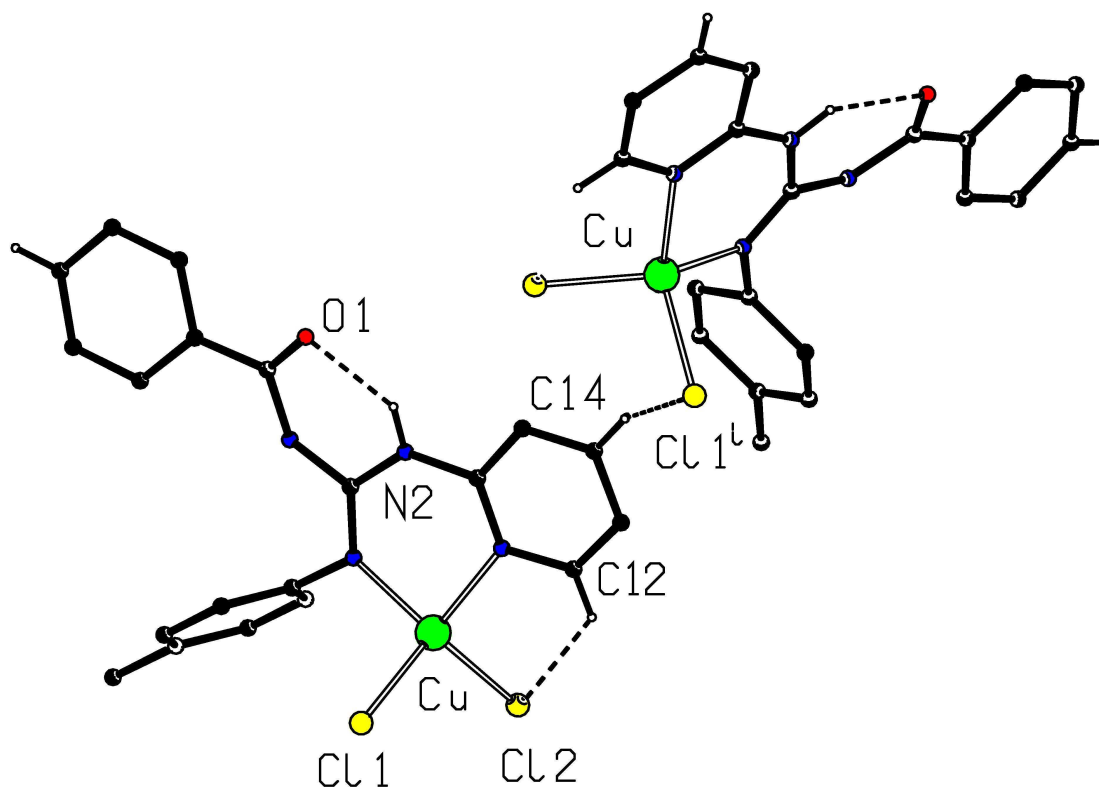


Figura 3.4 : Empacotamento cristalino do complexo conforme observado no sistema cristalino monoclinico.

dessas alterações do empacotamento cristalino, levando em conta que o abaixamento de energia, pode ser calculado usando o programa Gaussian com a metodologia do funcional de densidade (DFT).

3.2 Cálculos da Estrutura Eletrônica

Os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados utilizando Gaussian 03 [22], no nível de DFT.

Otimização da Geometria Molecular

A Modelagem Molecular é uma ferramenta utilizada para propor estruturas químicas

cas. Na modelagem, existem vários campos de trabalho, e um deles é utilizar métodos para cálculos de otimização de geometria. O programa utilizado foi o Gaussian, que é um software de modelagem e simulação molecular que permite realizar complexos cálculos químicos.

Para a otimização da geometria das estruturas e os resultados serão os valores das energias totais. Pode-se minimizar a energia ou otimizar a geometria ajustando as coordenadas atômicas no sentido de reduzir a energia eletrônica. Esses resultados permitirão estudar as diferenças entre os polimorfos.

O ponto de partida para se obter um bom cálculo de DFT, usando o funcional B3LYP, está na escolha adequada do conjunto das funções de base que descreverá o sistema em estudo. Conjuntos de bases existentes na literatura [12–15, 17, 23] e que fazem parte de pacotes de programas disponíveis são obtidos para átomos neutros [22].

Para calcularmos as propriedades eletrônicas da molécula $C_{20}H_{10}CuN_4O$ utilizamos um conjunto de funções base 6-31+G* com o funcional B3LYP. Tal conjunto de funções base é necessário para a determinação mais precisa das propriedades eletrônicas e para descrever a densidade difusa e efeitos de polarização.

3.3 Análise das Propriedades Moleculares

Com a otimização das coordenadas dessa estrutura molecular usando cálculos por DFT, podemos comparar a diferença de comprimentos de ligação e ângulos do complexo no vácuo e os resultados da cristalografia.

Foram realizados cálculos DFT com bases 6-31+G* de otimização de geometria na estrutura de unidade assimétrica mostrada na Fig. 3.1. Onde as conformações moleculares caracterizam-se por um conjunto de variáveis geométricas, como comprimento, ângulo de ligações, ângulo diedro e interações não ligadas. Nas duas estruturas encontram-se ligações de hidrogênio intermoleculares e intramoleculares. Sendo que estas ligações de hidrogênio são características presentes em quase todas as substâncias com atividade biológica.

Através de cálculos baseados nas coordenadas obtidas no estado cristalino obte-

	Estrutura (I)	Estrutura (II)	B3LYP
a (Å)	8,616(3)	7,937(2)	
b (Å)	9,288(3)	18,727(3)	
c (Å)	13,623(2)	13,993(5)	
α (°)	106,96(2)	90(0)	
β (°)	96,02(3)	102,03(2)	
γ (°)	100,60(2)	90(0)	
Volume (Å ³)	1010,3(5)	2034,2(6)	
Principais Ligações molecular			
Cu-N3	1,966(3)	1,956(3)	2,040
Cu-N11	1,992(3)	2,009(3)	2,131
Cu-Cl2	2,2176(13)	2,2125(11)	2,212
Cu-Cl1	2,2186(12)	2,2154(12)	2,232
C1-N3	1,290(4)	1,291(4)	1,297
C1-N1	1,393(4)	1,383(5)	1,403
C1-N2	1,355(4)	1,355(5)	1,367
Cl2-Cu-Cl1	101,35(5)	100,52(5)	105,912
N3-Cu-Cl2	137,18(9)	136,63(9)	142,516
N11-Cu-Cl1	98,19(9)	100,63(10)	130,853
C2-N1-C1	128,3(2)	134,81(10)	129,485
C1-N2-C16	129,8(3)	129,1(3)	129,356
C1-N3-Cu	124,1(2)	126,4(2)	122,697
C1-N3-C21	117,6(3)	118,6(3)	119,852
C12-N11-Cu	116,9(2)	116,3(3)	118,885
Cu-N3-C1-N2	-19,0(4)	2,7(5)	18,8
N3-Cu-N11-C16	2,1(3)	20,2(3)	32,1
C1-N3-C21-C26	-93,7(4)	-76,5(5)	-85,2
C1-N2-C16-N11	10,3(5)	-1,6(6)	-19,6
C2-N1-C1-N2	12,6(5)	-17,1(3)	5,5
C21-N3-C1-N2	178,0(0)	-179,0(3)	-174,1
C12-N11-C16-N2	177,1(3)	177,7(4)	178,5

Tabela 3.15 : Os dados numéricos das diferentes conformações dos complexos, (I), (II) e no cálculo por DFT

mos a energia total eletrônica de $-3627,72985$ e $-3627,73086$ hartrees, para as fases triclinica e monoclinica, respectivamente, o que corresponde a uma diferença de $0,0275$ eV. Sugerimos que a diferença, ainda que pequena, seja consequência das interações intermoleculares.

A energia eletrônica obtida da estrutura otimizada neste cálculo foi de $-3628,1307$ hartrees. Apontamos que a diferença para aquelas energias com as coordenadas do estado sólido é claramente a consequência da deformação estrutural que a molécula sofre para preencher a estrutura cristalina compacta. Nos dois empacotamentos cristalinos observados, a

diferença energética é explicada pelas diferentes interações intermoleculares. As diferentes conformações dos complexos em (I), (II) e no cálculo DFT, indicam que a (I) está sujeita a maiores tensões que podem ser o resultado do empacotamento em dímeros. Por outro lado, a energia muito menor na estrutura otimizada na fase gasosa indica que o processo de cristalização não causa um grande abaixamento de energia, o que nos permite indicar que a cristalização é guiada pela entropia e não pela entalpia, uma vez que as energias totais eletrônicas são maiores na fase sólida, por cerca de 250 kcal/mol.

De acordo com os resultados dos cálculos apresentados na Tab. 3.15 e devido as diferenças conformacionais dos empacotamentos, os quais apresentaram interações diferentes para formar cada estrutura cristalina, como nas pontes de hidrogênio formadas entre os pares de elétrons não compartilhados na estrutura monoclinica e as interações de pares de elétrons-elétrons π . Em referência à geometria otimizada nesta análise, constatamos que o cálculo B3LYP/6-31+G* reproduziu satisfatoriamente os valores experimentais de comprimentos de ligações, com exceção da ligações Cu-N.

Conclusão

Neste trabalho foram realizadas as resoluções das estruturas cristalinas e cálculos de energia da estrutura eletrônica para o estudo da geometria molecular do complexo de cobre com a guanidina. Com isso, foi possível comparar as propriedades estruturais obtidas por difração de raios X do complexo polimórfico com o valor esperado segundo a Teoria do Funcional Densidade. O íon Cu(II) está tetra-coordenado, onde dois dos ligantes são cloretos. Isso garante que o complexo está na sua forma neutra. Os dois compostos não apresentaram diferenças significativas na esfera de coordenação, exceto pela posição do átomo Cl2.

Observamos que este complexo apresentou formas polimórficas e estas diferenças estruturais moleculares levaram a uma pequena diferença entre as energias para cada molécula isoladamente, quando calculou-se com as coordenadas do estado sólido. Nos dois empacotamentos cristalinos observados, a diferença energética é explicada pelas diferentes interações intermoleculares. As diferentes conformações dos complexos em (I), (II) e no cálculo DFT, indica que a (I) está sujeita a maiores tensões que podem ser o resultado do empacotamento em dímeros via interações lone-pair- π .

Os cálculos de estrutura eletrônica usando o método de DFT para otimizar as coordenadas, levaram a uma estrutura em que na fase isolada apresentou uma menor energia do que no ambiente cristalino. Esse fato, demonstra que a capacidade do complexo cristalizar é guiado pela entropia do sistema, já que não se verificou uma redução da energia mediante o empacotamento cristalino. Estudos da estrutura eletrônica com dímeros envolvidos pelas interações intermoleculares estão em andamento.

Referências Bibliográficas

- [1] G. H. Stout & L. H. Jensen. *X-ray Structure Determination: A Practical Guide*. The Macmillan Company, London, 1989.
- [2] Frederico S. Borges. *Elementos de Cristalografia*. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996.
- [3] R. Eisberg & R. Resnick. *Física Quântica*. Editora Campus, Rio de Janeiro, 1979.
- [4] A. Guinier. *X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*. Dover Publications Inc, New York, 1994.
- [5] Michael M. Woolfson. *An Introduction To X-Ray Crystallography*. Cambridge University Press, United Kingdom, 1997.
- [6] C. Kittel. *Introdução a Física do Estado Sólido*. LTC, Rio de Janeiro, 2006.
- [7] B. D. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company Inc, Massachusetts, 1978.
- [8] A. J. C. Wilson. The Probability Distribution of X-Ray Intensities. *Acta Crystallographyca*, **2**, 318–321, 1949.
- [9] D. Schwarzenbach. *Crystallography*. John Wiley Sons, Inc., Chichester, 1996.
- [10] M. J. Buerger. *X-ray Crystallography*. John Wiley Sons, Inc., New York, 1942.
- [11] Nelson H. Morgon & Kaline Coutinho (Eds). *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. Livraria da Física, São Paulo, 2007.
- [12] Donald. A. McQuarrie. *Quantum Chemistry*. University Science Books, Sausalito, California, 1983.
- [13] Attila Szabo & Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 1996.

- [14] Ira. N. Levine. *Quantum Chemistry*. Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1991.
- [15] J. D. M. Vianna; A. Fazzio & S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*. Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [16] Hélio Anderson Duarte. Índices de Reatividade Química a Partir da Teoria do Funcional de Densidade: Formalismo e Perspectivas. *Quimica Nova*, **24**, 501–508, 2001.
- [17] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry*. Wiley, Chinchester, 1999.
- [18] Carmelo GIACOVAZZO et al. *Fundamentals of Crystallography*. Oxford: Oxford Science Publications, Oxford, 1992.
- [19] J.S. Rollet. *Computing Methods in Crystallography*. Oxford: Pergamon, 1965.
- [20] Enraf-Nonius. *CAD-4 EXPRESS*. Version 5.1/1.2. Enraf-Nonius, Delft., The Netherlands, 1994.
- [21] Louis J. Farrugia. *ORTEP-3*. Version 1.03. Program for crystal structure illustration. University Of Glasgow, Glasgow, Scotland-UK, 1988.
- [22] *Gaussian 03*. Gaussian, Inc. Products, USA, 2003.
- [23] J. B. Foresman & Aileen Frisch. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc. Products, 2nd ed., Pittsburgh, PA., 1998.