Densidade Eletrônica por Difração de raios-X à Alta Resolução e Análise Topológica com Modelo Multipolar em Compostos Mono-cristalinos de Interesse Biológico

José Ricardo Sabino

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, da Universidade de São Paulo para obtenção do título de doutor em física.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Ernesto Castellano

USP/IFSC/SBI

8-2-001539

São Carlos
2003

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Sabino, José Ricardo

"Densidade Eletrônica por Difração de Raios-X à Alta Resolução e Análise Topológica com Método Multipolar em Compostos Mono-cristalinos de Interesse Biológico"
José Ricardo Sabino – São Carlos, 2003

Tese (Doutorado) – Área de Física Aplicada da Universidade de São Paulo, 2003 - Páginas: 133

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Ernesto Castellano

1. *Densidade Eletrônica Experimental.*

I. Título

UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO
Instituto de Física de São Carlos

Av. Trabalhador São-carlense, 400
Caixa Postal 369
13560-970 - São Carlos - SP - Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE JOSÉ RICARDO SABINO APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 25-09-2003.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Eduardo Ernesto Castellano (Orientador e Presidente) – IFSC/USP

Prof. Dr. Josué Mendes Filho – UFC

Prof. Dr. Nivaldo Lúcio Speziali – UFMG

Dr. Hélio César Nogueira Tolentino – LNLS

Prof. Dr. Igor Polikarpov – IFSC/USP

Para Dani e Iris

Agradecimentos

Agradeço inicialmente ao Prof. Dr. Castellano pelo apoio durante todas as etapas da elaboração deste trabalho. À Profª Maria H. Torre e à pesquisadora Gianella Facchin da Faculdade de Química da Universidade da República - Uruguai, pelos cristais do complexo Cu(II)-L-alanyl-L-valina e ao pesquisador Alejandro P. Ayala do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, pelos cristais de Taurina. Ao Prof. Dr. Javier Ellena pela colaboração na coleta de dados com o KappaCCD e por transferir sua experiência com o tema. Ao Prof. Dr. Philip Coppens da Universidade Estadual de Nova Iorque em Buffalo, pela motivação e apoio ao trabalho durante o estágio em seu laboratório e por viabilizar a coleta de dados no NSLS. Ao pesquisador Guang Wu da Universidade Estadual de Nova Iorque em Buffalo, por realizar a coleta e integração dos dados no NSLS. Ao Prof. Dr. Tibor Koritsanszky e ao pesquisador Anatoliy Volkov pelas esclarecedoras discussões sobre o refinamento por mínimos quadrados e a determinação da cargas atômicas com o modelo multipolar, respectivamente. Às pessoas que contribuíram com produtivas discussões: Prof. Dr. Oscar Piro, Prof. Dr. Brian Craven, Prof. Dr. Nelson Fernandes e Bernardo Rodrigues. Pelo companheirismo dos amigos do laboratório de cristalografia em São Carlos: Sauli, Alexandre, Ricardo, Gustavo, e outras dezenas de pessoas; e especialmente às secretárias do grupo de cristalografia: Maria Helena, Cláudia e Jaciara. Agradeço ainda aos amigos do laboratório de cristalografia em Buffalo: Irina, Kris Kim, Li Xue, Baoqing Ma, Robert Bogadi, Sebastien Pillet, Andrej, Oksana e Pankaj, por toda ajuda que me prestaram durante o tempo em que estive em Buffalo. E por fim, agradeço à FAPESP pela bolsa de doutorado e por viabilizar o trabalho em sua totalidade.

Sumário

Agradecimentos ii

Sumário v

Lista de Figuras vii

Lista de Tabelas viii

Lista de Abreviaturas ix

Lista de Símbolos x

Resumo 1

Abstract 2

Introdução 3

I Metodologia 6

1 Metodologia 7

1.1 Difração de raios-X 7

1.1.1 Espalhamento por Uma Carga Pontual 8

1.1.2 Espalhamento por Uma Rede 2D e 3D 12

1.1.3 Rede Recíproca e a Esfera de Ewald 15

1.2 Radiação Síncrotron 16

1.3 Correções dos Dados Experimentais 17

1.3.1 Correção por Absorção 17

1.3.2 Determinação dos Coeficientes 19

1.3.3 Fator de Polarização 21

1.3.4 Fator de Lorentz 21

2 Densidade de Carga: Conceitos Teóricos **23**
2.1 Fator de Estrutura 24
2.1.1 Sistemas de Coordenadas 31
2.2 Topologia da Densidade de Carga 32
2.2.1 Pontos Críticos 33
2.2.2 Curvaturas nos Pontos Críticos 35
2.3 Ligação Química 35
2.3.1 Classificação das Ligações Químicas 37
2.3.2 Ordem da Ligação 38
2.3.3 Elipticidade da Ligação 38
2.4 Refinamento de Parâmetros Multipolares 39
2.4.1 Síntese de Fourier com Modelo Multipolar 41
2.4.2 Mapas Deformação da Densidade 42
2.5 Orientação dos Orbitais *d* 44
2.5.1 Harmônicos Esféricos 46
2.5.2 Rotação de Harmônicos Esféricos 46
2.5.3 População dos Orbitais *d* 49

3 Métodos *Ab Initio* **51**
3.1 Equação de Schröedinger e Hamiltoniano 51
3.2 A aproximação de Born-Oppenheimer 52
3.3 A aproximação de Orbitais Moleculares 53
3.4 Princípio Variacional 54
3.5 Funções Base 57
3.6 Ajuste de Funções Base às de Slater 60

II Experimental **62**

4 Estruturas Moleculares **63**
4.1 Resolução das Estruturas Moleculares 63
4.1.1 Coleta de Dados para Estudo da Densidade de Carga 64
4.2 Pentacyclododecane Acetates 65
4.3 6-Aminopyridine-3-thiol 66
4.4 O complexo Cu(II)-L-alanil-L-valina 67
4.4.1 Coleta de Dados com o Difratômetro KappaCCD 68
4.4.2 Coleta de Dados no Síncrotron 69
4.5 A molécula de Taurina 71

5 Densidade de Carga **74**
5.1 Cu(II)-L-alanil-L-valina 74
5.1.1 Escolha dos Sistemas de Coordenadas 75
5.1.2 Seleção de Parâmetros Multipolares Relevantes 77

5.1.3 Refinamento com Dados de Alta Ordem 80
5.1.4 Refinamento Multipolar 80
5.1.5 Propriedades de $\rho(\vec{r})$ nos Pontos Críticos 82
5.1.6 Cálculos *Ab initio* 89
5.2 Orientação dos Orbitais d 91
5.3 Taurina 92
5.3.1 Escolha dos Sistemas de Coordenadas 95
5.3.2 Fatores de Forma 96
5.3.3 Modelo Multipolar 96
5.3.4 Refinamento Multipolar 98
5.3.5 Propriedades de $\rho(\vec{r})$ nos Pontos Críticos 101
5.3.6 Cálculos *Ab Initio* 107
5.3.7 Expansão Multipolar 107

III Comentários e Conclusões 109

Comentários e Conclusões 110

Trabalhos Futuros 113

Referências Bibliográficas 120

Lista de Figuras

1.1 Geometria do Espalhamento de Raios X 9
1.2 Índices Atribuídos aos Picos no Padrão de Difração 10
1.3 Diferença dos Caminhos Óticos 12
1.4 Cones de Interferência Construtiva 12
1.5 Espalhamento por Uma Rede Bidimensional 13
1.6 Equação de Bragg 14
1.7 Rede Direta e Recíproca 15
1.8 Corte da Esfera de Ewald em $l = 0$ 16

2.1 Perfil da função gaussiana diferentes κ 28
2.2 Mapa do Laplaciano de $\rho(\vec{r})$ 37
2.3 Mapa Deformação Estática 39
2.4 Separação de Energia dos Orbitais d 45
2.5 Ângulos de Euler. 47
2.6 Varredura das Orientações dos Sistemas de Coordenadas 48

4.1 Estrutura Molecular do Composto Pentacyclododecane Acetate . . 65
4.2 Superposição das Half-Cages 66
4.3 Estrutura Molecular do composto 6-Aminopyridine-3-thiol. 67
4.4 Cu(II)-L-alanil-L-valina 68
4.5 Estrutura Molecular da Taurina 71

5.1 Sistemas de Coordenadas Locais nos Sítios Atômicos 75
5.2 Mapas Deformação Estática 78
5.3 Laplaciano do Complexo Cu(II)-L-alanil-L-valina 81
5.4 Superfície de Isodeformação Estática 86
5.5 Perfil do Laplaciano no cobre 87
5.6 Sistema de Coordenadas Após Minimização 93
5.7 Caminhos das Ligações do complexo Cu(II)-alanyl-valine 94
5.8 Sistemas de Coordenadas Locais em Cada Sítio Atômico 95
5.9 Mapas Deformação e Residual 99
5.10 Mapas Deformação Estática 101
5.11 Laplaciano da Taurina 102
5.12 Posição dos PC (3,-1) na Taurina 103

5.13 Superfície de Isodeformação da Taurina 106
5.14 Estrutura da Taurina Após Otimização de Coordenadas 107

Lista de Tabelas

2.1 Valores de L para as diferentes combinações de l e l'. 31
2.2 Regras de Seleção de Harmônicos Esféricos 40

4.1 Dados Cristalográficos do complexo *Cu(II)-L-alanil-L-valina* 69
4.2 Dados Cristalográficos Obtidos com Radiação Síncrotron 70
4.3 Dados Cristalográficos da Taurina 72
4.4 Comparação entre Coordenadas de Neutrons e Raios-X 73

5.1 Parâmetros Multipolares Selecionados por Restrição de Simetria. . . 76
5.2 Refinamento κ de Fatores de Estrutura Experimentais. 79
5.3 Parâmetros Multipolares do Cu(II)-L-alanil-L-valina 83
5.4 Pontos Críticos (3, -1) do Complexo *Cu(II)-L-alanil-L-valina* 84
5.5 Comparação das Cargas Atômicas 88
5.6 População Percentual dos Orbitais d do íon Cu(II) 91
5.7 Termos Cruzados dos Orbitais d do Cu(II) 92
5.8 Multipólos Selecionados por Restrição de Simetria. 96
5.9 Refinamento κ da Taurina 98
5.10 Parâmetros Multipolares da Taurina 100
5.11 Pontos Críticos (3, -1) da Taurina 104
5.12 Cargas Atômicas da Taurina 105
5.13 Parâmetros κ refinados com fatores de estrutura teóricos. 108

Lista de Abreviaturas

Alta resolução	AR
Baixa resolução	BR
Caminho de ligação	CL
Densidade de carga	DC
Densidade de valência esférica	SV
Deformação da densidade de valência	DV
Dirac-Fock	DF
Fator de estrutura	FE
Hartree e Fock	HF
Mapa deformação	MD
Mapa residual	MR
Ponto crítico	PC
Sistema de coordenadas	SC
Transformada de Fourier	TF

Lista de Símbolos

Carga do elétron	e
Constante de Plank	h ou $\hbar$
Coordenada no espaço 3D	$\vec{r}$ ou r
Densidade de carga na posição $\vec{r}$	$\rho(\vec{r})$
Massa do elétron	m
Número imaginário	i
Tempo	t
Velocidade da luz	c
Vetores unitários ortonormais	$\hat{x}$, $\hat{y}$ e $\hat{z}$
Vetores da rede direta (rede de Bravais)	$\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$
Vetores da rede recíproca	$\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ e $\vec{c}^*$
Vetor posição do Ponto Crítico	$\vec{r}_{PC}$
Vetor recíproco	$\vec{H}$
Volume da cela unitária	V

Resumo

As propriedades das ligações do complexo com metal de transição Cu(II)-L-alanil-L-valina e do composto orgânico Taurina foram determinadas por difração de raios-X a alta resolução. A análise da densidade de carga foi feita com o modelo multipolar de Hansen-Coppens para o estudo topológico da densidade de carga e determinação de populações dos orbitais orbitais d do metal. Radiação síncrotron (0.394 Å) e temperatura de hélio vaporizado foram utilizados na coleta de dados de difração de raios-X do complexo metálico. Para o orbital $d_{x^2-y^2}$, a população reduzida é descrita pelas zonas de fuga de carga com eixo de simetria 4 nos mapas de deformação estática da densidade e do Laplaciano. Os valores da densidade de carga e das curvaturas nos pontos críticos localizados nas ligações Cu-N e Cu-O, indicam o caráter não iônico dessas ligações. Foi desenvolvido um algoritmo para obter as orientações preferenciais dos orbitais d de metais de transição da primeira linha coordenados em sítios assimétricos. As cargas atômicas foram determinadas por integração da densidade no esquema de partição de átomos topológicos (basins). O estudo de densidade de carga da Taurina foi realizado com dados coletados no difratômetro KappaCCD, usando radiação Kα-Mo à temperatura de N_2 vaporizado e dados de neutrons obtidas na literatura. Propriedades topológicas de $\rho(\vec{r})$ foram calculadas do modelo. Os valores dos monopólos são comparados com cargas calculadas pela integração de $\rho(\vec{r})$ dentro de basins e determinadas por cálculos *ab initio*.

Abstract

The bonding properties of the transition metal complex Cu(II)-L-alanyl-L-valine and the Taurine compound have been determined by high resolution x-ray diffraction. The charge density analysis is performed using the Hansen-Coppens multipole model for both, the topological study of the electron density $\rho(\vec{r})$ and the orbital population's analysis of the transition metal. Short wavelength synchrotron radiation (0.394 Å) and vaporized helium temperature were used in the x-ray diffraction data collection of the metal complex. For the $d_{x^2-y^2}$ orbital, the half population obtained is shown by the 4-fold depletion region in the static deformation and negative Laplacian maps. Values of the charge density and its curvature in the critical points located at the Cu-N and Cu-O bonds show the non-ionic character of these interactions. We have derived an algorithm to perform preferencial orientation search for the first row transition metal d-orbitals in non-symmetric sites. Atomic charge integration was carried out applying topological atoms partitioning (basins). The charge density of Taurine has been studied with data collected with a KappaCCD diffractometer using Kα-Mo radiation at vaporized N_2 temperature and neutron diffraction data obtained from the literature. Topological properties of $\rho(\vec{r})$ were calculated from the fitted model. Atomic charges given by the monopole parameters have been compared with those obtained by integration of the atomic basins and theoretical molecular calculations.

Introdução

O objetivo deste estudo é a determinação da densidade de carga de dois compostos de interesse biológico, o complexo Cu(II)-L-alanil-L-valina e a Taurina, por difração de raios-X à alta resolução. O primeiro é um composto modelo para o sítio metálico de metaloproteínas como também em complexos com substâncias orgânicas. O segundo é sintetizado a partir de um aminoácido e utilizado no organismo animal para estabilizar membranas celulares e promover a digestão. Os resultados obtidos serão adicionados às bases de dados que estão sendo construídas para estudos estruturais de proteínas em alta resolução com fator de estrutura calculado com o modelo multipolar.

O estudo da densidade de carga por difração de raios-X é uma ferramenta da cristalografia estrutural, e atualmente, o estudo a alta resolução é possível devido à superação de limites experimentais com o advento da radiação síncrotron, criogenia, detetor CCD e o desenvolvimento avançado dos "softwares"que viabilizam o estudo em todas as suas etapas. Ele possibilita obter informações quantitativas de ligações químicas, que não são acessíveis nos estudos estruturais convencionais em que os fatores de forma atômicos são da aproximação esférica. Estas informações incluem determinação de "lone-pairs", ordem de ligação, caráter iônico/covalente, etc.

A estrutura da tese inclui, na parte de métodos e conceitos teóricos, uma introdução à difração de raios-X no capítulo 1, com uma discussão breve sobre es-

palhamento elástico sem aprofundar em conceitos de interação da radiação com a matéria e da simetria cristalina, que levariam o assunto muito além do objetivo principal.

No capítulo 2, são apresentados conceitos teóricos do estudo da densidade de carga e uma discussão detalhada sobre os fatores de estrutura do espalhamento por uma distribuição esférica de cargas até uma distribuição eletrônica mais geral como a do modelo multipolar.

No capítulo 3, são discutidos os aspectos gerais de cálculos moleculares *ab initio*. O estudo experimental é freqüentemente limitado em resolução e viabilidade e por isso o estudo puramente teórico favorece a exploração de propriedades que não podem ser obtidas somente com experimentação. Os conceitos de mecânica quântica aplicam-se à natureza de toda espécie atômica e molecular e no nosso caso permitem o estudo da distribuição de elétrons não esférica e da contração/expansão da camada eletrônica de valência sem a interferência de fenômenos como absorção, espalhamento múltiplo, desordem, degradação radiativa e de agitação térmica, inerente ao trabalho experimental.

O trabalho experimental começa no capítulo 4. Simultâneo às pesquisas da densidade de carga dos compostos supra citados, várias estruturas foram resolvidas para aprendizagem da coleta de dados e das técnicas de resolução de estruturas. Neste capítulo apresentamos duas dessas estruturas inéditas e os detalhes das coletas de dados do Cu(II)-L-alanil-L-valina e da Taurina, já conhecidas na literatura, para determinação da densidade de carga a alta resolução.

Nos capítulos 5 e 6 são apresentados os estudos da densidade de carga. A escolha do modelo multipolar baseado na seleção de simetria no sistema de coordenadas atômico é enfatizada devido à importância de se definir quais os parâmetros a refinar por mínimos quadrados. O modelo multipolar foi refinado contra fatores de

estrutura teóricos para determinar os parâmetros radiais κ' e viabilizar o refinamento do modelo experimental. Informações da topologia de $\rho(\vec{r})$ determinadas de mapas deformação da densidade, dos pontos críticos da função $\rho(\vec{r})$ caracterizados pelos valores da densidade e o Laplaciano no ponto são aplicadas na descrição das ligações na molécula. Cargas atômicas determinadas por integração da densidade eletrônica dentro da superfície onde o fluxo do gradiente da densidade de carga se anula ($\vec{\nabla}\rho(\vec{r}) \cdot \hat{n} = 0$) são comparadas com cargas calculadas por outros esquemas de partição atômica. As populações dos orbitais d do cobre foram determinadas e um algoritmo foi proposto para calcular a orientação preferencial dos orbitais d de metais de transição, em coordenações assimétricas, baseado na minimização das populações orbitais segundo a Teoria do Campo Ligante.

Parte I

Metodologia

Capítulo 1

Metodologia

1.1 Difração de raios-X

Raios-x são ondas eletromagnéticas de comprimentos de onda muito curtos, $\lambda \cong 1\,\text{Å}$, que atravessam toda matéria e são absorvidos e/ou espalhados pelos átomos que compõem a matéria. Quando estas ondas passam por um cristal, a radiação espalhada pelos átomos interferem formando um padrão de difração. O espalhamento é o resultado da interação com as cargas elétricas da matéria. Os elétrons produzem efeito mais pronunciante no padrão de difração devido a enorme razão entre a massa do próton e do elétron ($\frac{m_p}{m_e} = 1836$), daí surge a possibilidade de determinar a densidade eletrônica experimentalmente. A reconstrução da densidade eletrônica baseia-se na característica recíproca entre as coordenadas no cristal (a rede direta) e o espaço da transformada de Fourier da densidade eletrônica cristalina (a rede recíproca). Em analogia a formação de imagens em óptica geométrica, não existem lentes para raios-X com a mesma funcionalidade das lentes para a luz visível, a solução é coletar individualmente cada feixe espalhado (componente de Fourier) e calcular a densidade observada através da transformada inversa de

Fourier.

1.1.1 Espalhamento por Uma Carga Pontual

Para interpretação dos padrões de difração de raios-X admite-se, como primeira aproximação, a validade da Teoria Cinemática da Difração e da teoria descrita pela fórmula de Espalhamento de Thompson. Seja o feixe de raios-X representado por uma onda plana com vetor de onda apontando a direção do eixo $\vec{x}$. O campo elétrico da onda eletromagnética (Figura 1.1) é descrito por:

$$E = E_{incidente} e^{2\pi i \nu (t - \frac{r}{c})} \tag{1.1}$$

em que $E_{incidente}$ é a amplitude do campo elétrico na coordenada espacial r e no instante de tempo t. Um elétron sujeito ao campo elétrico descrito pela equação 1.1 é forçado a executar um movimento harmônico com frequência ν. A teoria clássica do eletromagnetismo prevê a emissão de ondas eletromagnéticas por cargas aceleradas. O campo elétrico da onda eletromagnética reemitida será descrito por:

$$E = E_{espalhada} e^{2\pi i \nu [(t - \frac{r}{c}) - \tau]} \tag{1.2}$$

em que τ é tempo de defasagem entre a onda incidente e a onda espalhada, e

$$E_{espalhada} = \frac{1}{r} E_{incidente} (\frac{e^2}{mc^2}) \sin \phi \tag{1.3}$$

é a equação de Thompson para a amplitude da onda espalhada por uma carga livre, ϕ é o ângulo entre a direção de oscilação do elétron e a direção de observação e r é a posição espacial onde o campo elétrico é referido.

Quando uma frente de onda plana incide sobre um átomo, a interação entre a

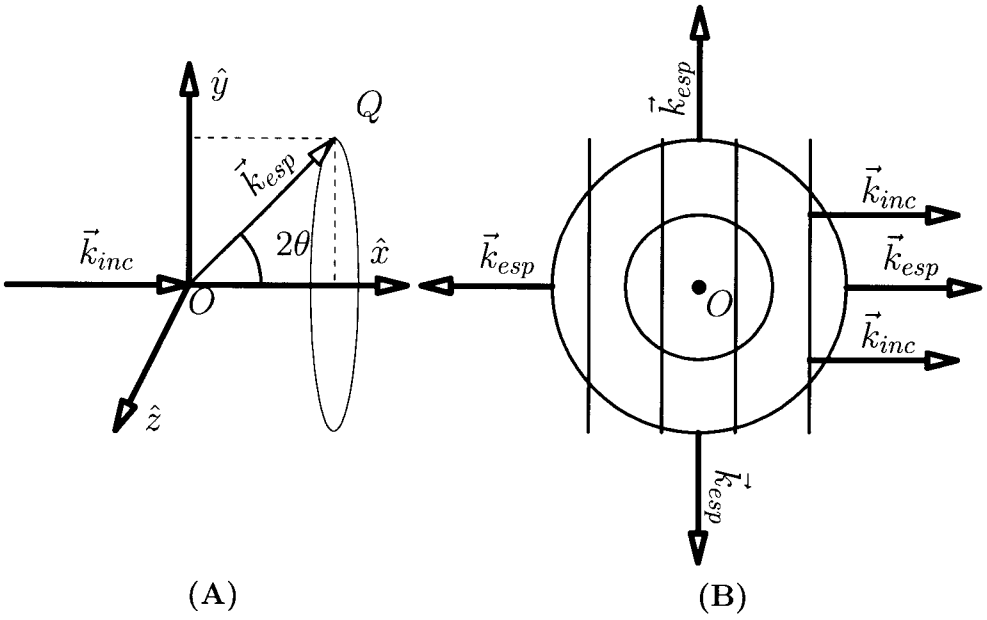


Figura 1.1: **(A)** Geometria do espalhamento de raios X; **(B)** Átomo na origem O irradiado por uma onda plana de raios x representada pelo vetor $\vec{k}_{inc}$. As ondas espalhadas pela nuvem eletrônica são uma frente de onda esférica oriunda do átomo e representadas por $\vec{k}_{esp}$.

radiação e os elétrons gera a reemissão em todas as direções de parte da radiação incidente na forma de uma frente de onda esférica com o mesmo comprimento de onda da radiação incidente (Figura 1.1). Essa é uma situação ideal e fundamental do espalhamento elástico utilizado na solução da estrutura molecular. Segundo a equação de Thompson, a intensidade espalhada na direção do vetor OQ (Figura 1.1) é relacionada à intensidade da onda incidente pela equação:

$$I_{espalhado} = I_{incidente}\frac{e^4}{m^2r^2c^4}\sin^2(2\theta) \tag{1.4}$$

em que 2θ é o ângulo entre a direção do vetor de onda incidente e a direção do vetor OQ.

Para um feixe incidente de raios-X linearmente polarizado em direção oblíqua,

como emitido em dipólos magnéticos das fontes de luz síncrotron, com o vetor campo elétrico apontando na direção $\hat{u} = a\hat{x} + b\hat{y}$, tal que $a^2 + b^2 = 1$, a intensidade espalhada observada na direção do vetor $\vec{k}_{esp}$, será dada por:

$$I_{espalhado} = I_{incidente}\frac{e^4}{m^2r^2c^4}(A_\perp + A_\parallel \cos^2(2\theta)) \tag{1.5}$$

em que $A_\perp \equiv b^2$ e $A_\parallel \equiv a^2$, representam as intensidades das componentes do vetor campo elétrico projetado na direção paralela e normal ao plano de incidência (O plano formado pelos vetores de onda incidente e espalhado), em especial, se o campo elétrico da onda eletromagética incidente for polarizado na direção normal ao plano de incidência, temos:

$$I_{espalhado} = I_{incidente}\frac{e^4}{m^2r^2c^4} \tag{1.6}$$

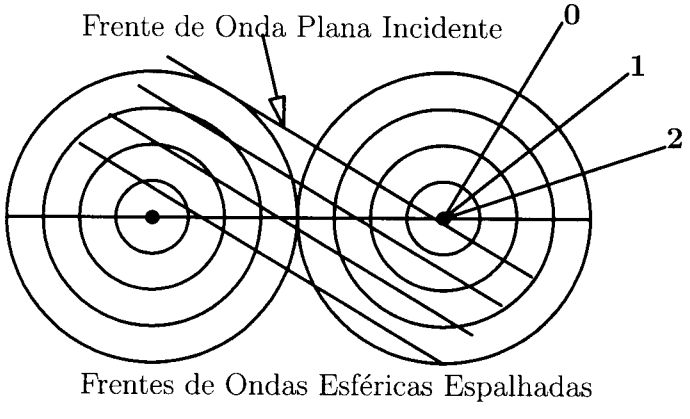


Figura 1.2: Índices atribuídos aos picos de intensidade observados no padrão de difração de um arranjo linear de átomos quando irradiada por uma onda plana de raios x. As frentes de ondas esféricas ao interferirem entre si formam um padrão de interferência com a simetria pontual do arranjo atômico irradiada por raios x.

Em feixes de raios-X não polarizados , como ocorre em fontes convencionais,

$A_\perp = A_\parallel = \frac{1}{2}$, o termo entre parenteses na equação 1.5 é:

$$P(2\theta) = \frac{1}{2}(1 + \cos^2(2\theta)) \tag{1.7}$$

denominado fator de polarização.

Considere um arranjo linear de átomos, separados pela distância a. Quando esta linha de átomos é irradiada por uma onda plana de raios-X, obliquamente pelo ângulo μ, radiação eletromagnética de mesmo comprimento de onda é reemitido na forma de ondas esféricas centradas em cada núcleo atômico (Figura 1.2). As ondas esféricas interferem entre si e o padrão de difração terá máximos nas posições em que a diferença de caminho(Figura 1.3):

$$PR - OQ = n\lambda \tag{1.8}$$

Se a diferença de caminho entre as frentes de ondas esféricas é múltiplo do comprimento de onda então a interferência será construtiva (Figura 1.3). Com a simetria cilíndrica do arranjo linear, a interferência entre ondas esféricas emitidas por diferentes átomos do arranjo irradiado por raios-X forma cones em que a inteferência é construtiva e regiões escuras em que a interferência é destrutiva. Os cones tem ângulo de abertura 2ν, e valores discretos de ν (Figura 1.4).

É importante ressaltar que a onda de radiação espalhada é tridimensional e esférica. Um arranjo linear de átomos gera um padrão de interferência construtiva na forma de superfícies cônicas. O primeiro cone corresponde a um comprimento de onda de defasagem entre frentes de onda espalhadas por átomos diferentes, o segundo cone ocorre com 2 comprimentos de onda de defasagem e assim sucessivamente. O número n é denominado a ordem de difração (Figura 1.2 e Figura 1.4). Na equação 1.8 para n crescente o ângulo ν diminui.

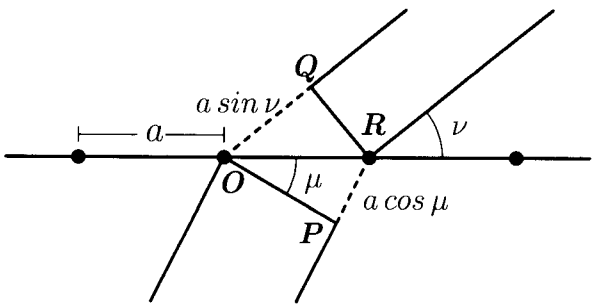


Figura 1.3: Diferença entre os comprimentos dos caminhos óticos de dois feixes de raios x antes e depois do espalhamento. Quando PR - OQ tem valor múltiplo do comprimento de onda ocorre um máximo na intensidade espalhada direção da superfície de um cone de ângulo de abertura 2ν.

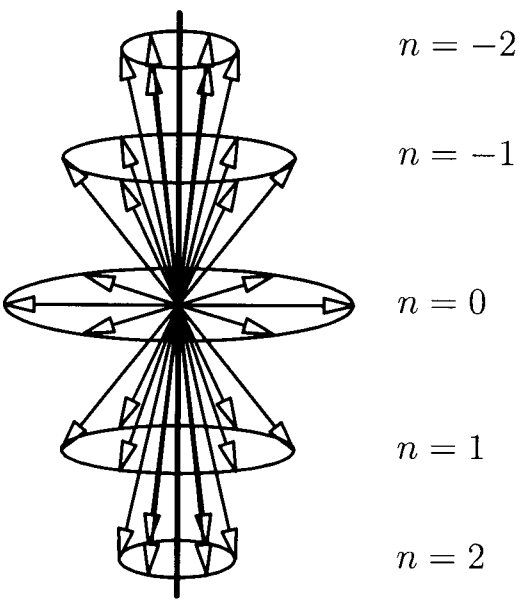


Figura 1.4: Cones de interferência construtiva formado no padrão de difração por uma linha de átomos. Conforme a Figura 1.3, se o ângulo de incidência é $\mu = 90^o$, a diferença de caminho só depende do ângulo de espalhamento ν.

1.1.2 Espalhamento por Uma Rede 2D e 3D

Vamos considerar um arranjo planar de átomos dispostos como mostrado na Figura 1.5. O espalhamento por cada linha de átomos é independente sendo descrito pelo

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

mesmo critério, ou seja, o padrão de difração de cada linha é composto por cones que interseccionam em interferência construtiva formando linhas de máximo de difração.

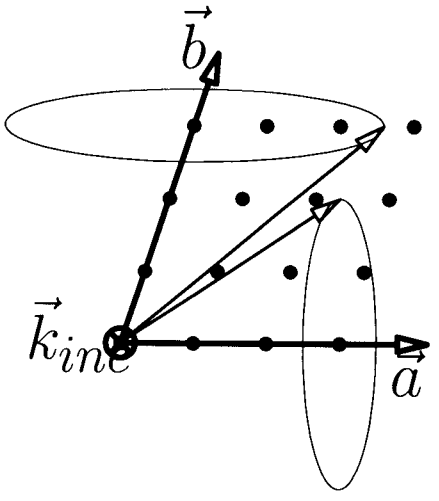


Figura 1.5: Espalhamento por uma rede bidimensional construída com linhas de átomos dispostas obliquamente. Cada linha de átomos reemite a radiação em cones que interferem entre si, os máximos resultantes são linhas.

Para extender a idéia ao arranjo tridimensional, uma linha de átomos é adicionada perpendicularmente ao plano de átomos inicial. Os cones produzidos passam a interferir com os cones do plano de átomos e as condições para observação de máximos ficam mais restritas. A difração pela rede tridimensional projetará a intersecção de todos os cones no padrão de difração. Localizar as linhas de máximos, decorrente da intersecção dos cones, só é possível em algumas orientações e com condições de incidência especiais. Para obter as condições de difração é comum que o cristal rotacione em um intervalo angular pequeno (o método de rotação). No aparato de Weissenberg para fotografar o padrão de difração, o cristal e o filme se movem.

Bragg em 1913 propôs que as condições de interferência construtiva são equivalentes ao fenômeno de reflexão dos raios-X por planos de átomos espaçados por uma

distância d, da mesma order de grandeza que o comprimento de onda dos raios-X e introduziu a equação para a diferença de fase entre os feixes incidente e refletido (Figura 1.6):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \tag{1.9}$$

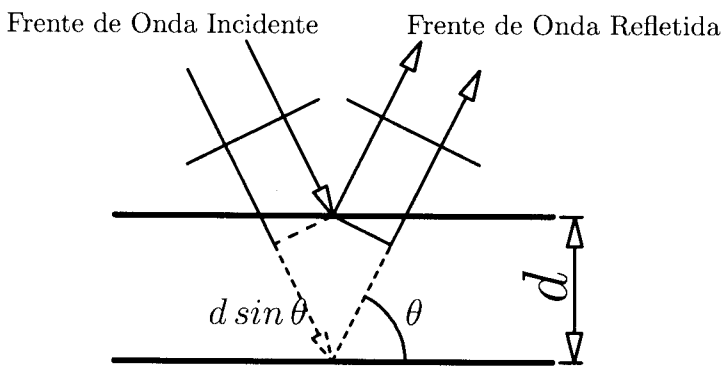


Figura 1.6: Condição de reflexão construtiva ocorre com a diferença de caminho $2\,d\,sen\,\theta = n\,\lambda$.

Os planos cristalinos são representados por índices de Miller (hkl). Com essa descrição, cada cela unitária é representada por um ponto e a rede cristalina é representada por uma rede de pontos chamada rede de Bravais. O máximo valor de $sen\,\theta$ (máximo de $sen\,\theta = 1$ ocorre para $\theta = 90^o$) corresponde à incidência perpendicular ao plano de Bragg. Nesse caso a lei de Bragg é $2d = n\lambda$, o menor espaçamento interplanar que pode ser observado é metade do comprimento de onda dos raios-X incidentes. O valor de n é sempre admitido ser 1 pelos cristalógrafos. Com essa convenção a equação de Bragg seria escrita como:

$$\lambda = 2d \sin\theta \tag{1.10}$$

em que d é o espaçamento entre planos de átomos espalhadores. Rearranjando a

equação de Bragg obtemos:

$$\lambda d^{-1} = 2 \sin \theta \tag{1.11}$$

verifica-se que o valor de sin θ é proporcional ao recíproco do espaçamento interplanar $\frac{1}{d}$.

1.1.3 Rede Recíproca e a Esfera de Ewald

O cristal é descrito por uma rede de pontos, cujos índices de Miller são (hkl), e as distâncias interplanares são calculadas a partir dos vetores de rede ($\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$) e os índices de Miller, Ewald construiu a rede recíproca em 1912 para desenhar a interpretação das condições de interferência construtiva da radiação espalhada.

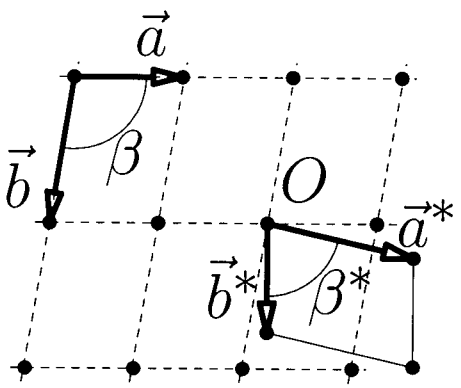


Figura 1.7: Rede direta de parâmetros $(\vec{a}, \vec{b}, \beta)$ e a correspondente rede recíproca (com origem em O) de parâmetros $(\vec{a}^*, \vec{b}^*, \beta^*)$.

Os vetores da rede recíproca são dados por:

$$\vec{a}^\star = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}, \qquad \vec{b}^\star = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V} \qquad e \qquad \vec{c}^\star = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}. \tag{1.12}$$

em que $V = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c}$ é o volume da cela unitária. Cada vetor da rede recíproca é perpendicular à uma família de planos da rede direta (Figura 1.7 e Figura 1.8).

São definidos de maneira a satisfazer o teorema de Laue:

$$\vec{a}\cdot\vec{a}^{\star} = \vec{b}\cdot\vec{b}^{\star} = \vec{c}\cdot\vec{c}^{\star} = 1; \qquad \vec{a}\cdot\vec{b}^{\star} = \vec{a}\cdot\vec{c}^{\star} = \vec{b}\cdot\vec{c}^{\star} = 0 \tag{1.13}$$

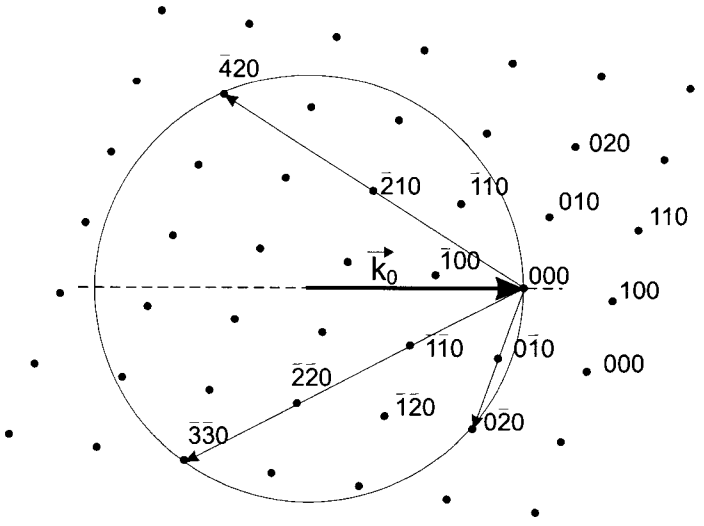


Figura 1.8: Corte bidimensional da esfera de Ewald no plano $l = 0$. Os pontos representam a rede recíproca. A condição de máximo de interferência ocorre quando o ponto da rede recíproca coincide com a superfície da esfera. Na situação mostrada, as reflexões que tem interferência construtiva são $\bar{4}20$, $\bar{3}\bar{3}0$ e $0\bar{2}0$. O comprimento do vetor espalhamento é inversamente proporcional ao espaçamento interplanar da rede direta.

1.2 Radiação Síncrotron

Radiação síncrotron é o nome dado às ondas eletromagnéticas emitidas por elétrons ou pósitrons viajando com velocidades relativísticas em trajetórias curvelíneas cujos raios tem curvaturas grandes suficiente para que efeitos quânticos sejam desprezíveis. Suas características marcantes são o largo espectro de energia e a alta intensidade desde microondas até raios-X com alta focalização de fótons na direção vertical. Com essa radiação são possíveis estudos com comprimentos de onda, ultra violeta e raios-X duro, que não podem ser obtidos por outras fontes convencio-

nais em que a linha de emissão é característica do material utilizado como alvo, por exemplo tubos de raios-X com alvo de cobre ou molibdênio tem linhas características intensas de comprimento de onda 1.54 Å e 0.71 Å, respectivamente. Com raios-X é possível o estudo da estrutura eletrônica dos materiais em escala atômica e de propriedades das ligações (interações) químicas entre os átomos e moléculas. Historicamente, a radiação síncrotron foi obtida em experimentos com aceleradores de elétrons e foi identificada como um fator limitante para a energia atingida em aceleradores como o bétatron. No final dos anos 50 o estudo da radiação síncrotron foi reconhecido, por Tomboulian e Hartman, como um ferramenta experimental de grande potencial para pesquisas. Estes pesquisadores utilizaram o espectro desde ultravioleta distante até raios-X mole para estudar espectro de absorção, um experimento sem precedentes devido a disponibilidade da fonte de radiação eletromagnética de energia continuamente sintonizável. Em 1959 Paratt pela primeira vez mostrou resultados utilizando a radiação na região de raios-X duro. Neste trabalho, o experimento de difração de raios-X foi feito com radiação de comprimento de onda 0.394 Å no laboratório Brookhaven.

1.3 Correções dos Dados Experimentais

1.3.1 Correção por Absorção

Na trajetória do feixe de raios-X no interior de um cristal, sempre ocorre absorção. A lei de Beer-Lambert propicia calcular a atenuação do feixe incidente e difratado através do conhecimento do caminho descrito no sólido. A intensidade de uma reflexão corrigida terá o valor:

$$I_{corrigida} = \frac{I_{medida}}{A} \tag{1.14}$$

em que A é a transmissão calculada por:

$$A = \frac{1}{V} \int e^{-\mu(t_{inc} - t_{esp})} d^3t \tag{1.15}$$

em que t_{inc} e t_{esp} são o comprimento do caminho do feixe incidente e espalhado com relação ao elemento de volume d^3t.

Para um cristal de faces regulares e de dimensões conhecidas esse cálculo pode ser feito por integração numérica sobre cada reflexão. Para um cristal irregular, que são mais comuns, em que não há informação suficiente para calcular os caminhos dos feixes incidentes e refletidos, o fator de transmissão é definido como:

$$A = \frac{A_{esferico}}{A_{anisotropico}} \tag{1.16}$$

em que $A_{esferico} = A(\mu, R, 2\theta)$ é a transmissão de um cristal esférico equivalente e $A_{anisotropico}$ é uma correção à anisotropia da absorção, causada pela forma não esférica do cristal.

A formulação de $A_{anisotropico}$ é feita por:

$$A_{anisotropico} = 1 + \sum_{l=1}^{l_{max}} \sum_{-l}^{l} a_{lm} f_{lm} \tag{1.17}$$

com:

$$f_{lm} = \frac{y_{lm}(-\vec{\mu}_{inc}) + y_{lm}(-\vec{\mu}_{esp})}{2} \tag{1.18}$$

em que os y_{lm} são harmônicos esféricos reais com $-\vec{\mu}_{inc}$ e $-\vec{\mu}_{esp}$ vetores unitários, definidos no sistema de eixos ortonormais, nas direções incidente e espalhada, respectivamente. Os coeficientes a_{lm} são obtidos por mínimos quadrados das reflexões equivalentes por simetria ou rotação azimutal. Um requisito necessário é a multipli-

cidade das reflexões coletadas necessária para amostragem completa das trajetórias descritas pelos feixes incidentes e espalhados dentro do sólido.

Como esta correção avalia o desvio da superfície de absorção esférica, a anisotropia das reflexões equivalentes devido a todos os efeitos que acarretam em diferença de intensidades serão levados em conta conjuntamente sem distinção da sua natureza. No caso de ocorrência de extinção, as reflexões mais intensas devem ser retiradas do cálculo da superfície de absorção.

A escolha dos harmônicos esféricos é natural porque trata-se de uma correção por anisotropia esférica, além disso, a ortogonalidade dos y_{lm} facilita o ajuste dos a_{lm}. Se um cristal é irradiado uniformemente, somente as componentes pares dos y_{lm} serão preservadas, isso significa que girar o cristal de 180° em torno da origem não muda os caminhos das reflexões. Se no entanto o cristal está descentrado ou recebe irradiação irregularmente distribuída, as componentes ímpares devem ser aplicadas.

1.3.2 Determinação dos Coeficientes

Os coeficientes a_{lm} são obtidos por mínimos quadrados do resíduo:

$$\psi^2 = \psi_I^2 + \psi_A^2 \tag{1.19}$$

em que o primeiro termo da direita é o resíduo do ajuste das intensidades tal que $A_{anisotropico} = A_{hi}$, e o segundo termo é o vínculo aplicado aos A_{hi} ajustados para que $\langle A_{hi} \rangle \cong 1$, h e i são os índices das reflexões únicas e das n reflexões equivalentes, respectivamente. O resíduo do ajuste das intensidades ψ_I^2 é calculado por:

$$\psi_I^2 = \sum_h \sum_{i=1}^{n} w_{hi}(I_{hi}A_{hi} - \langle I_{hi}A_{hi} \rangle)^2 \tag{1.20}$$

em que:

$$\langle I_{hi} A_{hi} \rangle_h = \frac{\sum_{j=1}^{n} w_{hj} I_{hj} A_{hj}}{\sum_{j=1}^{n} w_{hj}} \tag{1.21}$$

$$w_{hi} = \frac{1}{\sigma^2(I_{hi})} \tag{1.22}$$

$$I_{hi} = |F(h)|_i^2 \tag{1.23}$$

são múltiplas reflexões equivalentes por simetria ou rotação azimutal. O resíduo do vínculo é calculado por:

$$w_A \psi_A^2 = w_A \sum_h \sum_{i=1}^{n} (A_{hi} - 1)^2, \quad w_A \psi_A^2 = w_A \sum_h \sum_{i=1}^{n} (\sum_{l=1}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^{l} a_{lm} f_{lm,hi})^2 \tag{1.24}$$

onde vemos que o fator w_A mede quanto fortemente está aplicado o vínculo de $\langle A_{hi} \rangle \cong 1$, sendo que o $w_A = 0$ leva a resultados sem sentido físico em regiões insuficientemente mapeadas por múltiplas reflexões. O valor mais apropriado para w_A é dado por:

$$w_A = \frac{1}{R_w^2} = \frac{\sum_h \sum_i w_{hi} (I_{hi})^2}{\sum_h \sum_i w_{hi} (I_{hi} - \langle I_{hi} \rangle)^2} \tag{1.25}$$

isso significa que quanto maior for a diferença relativa entre os I_{hi}, mais frouxo será o vínculo em torno de $\langle A_{hi} \rangle \cong 1$.

Efetivamente para a minimização do termo residual em ψ_I^2, foi proposta por Katayama em 1986, uma mudança de variáveis que torna a equação normal linear

nos parâmetros a_{lm}. Escrevendo a equação 1.20 como:

$$\psi_I^2 = \sum_h \sum_{i=l}^{n} w_{hi} \left(\sum_{j=1}^{n} I_{hi} A_{hi} \right)^2 \tag{1.26}$$

a mudança de variáveis é:

$$J_{hj} = -I_{hj} \frac{w_{hj}}{\sum_{k=1}^{n} w_{hk}}, \qquad i \neq j \tag{1.27}$$

e

$$J_{hj} = -I_{hj} \left(1 - \frac{w_{hj}}{\sum_{k=1}^{n} w_{hk}} \right), \qquad i = j. \tag{1.28}$$

1.3.3 Fator de Polarização

A correção depende do estado de polarização do feixe de raios-X incidente e do ângulo de espalhamento. Se o feixe de raios-X é não-polarizado, como obtido por fontes com alvo de estado sólido, o fator que atenua a intensidade espalhada é dada por:

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

em que 2θ é o ângulo de espalhamento.

1.3.4 Fator de Lorentz

Esta correção é baseada na espessura finita da esfera de Ewald, cujo raio $\frac{1}{\lambda}$ é apenas uma idealização. O tempo que um vetor recíproco passa pela condição de difração, durante a oscilação do cristal, varia com o ângulo de difração θ pela equação:

$$L = \frac{1}{sen(2\theta)}$$

A correção pelo fator de Lorentz é feita junto com a correção por polarização, e juntas são chamadas de correção Lp. A determinação do fator de estrutura quadrado a partir da intensidade medida I_{medido}, excluindo outras correções peculiares à técnica de medição, é feita por:

$$|F|^2 = \frac{1}{Lp} I_{medido}.$$

Capítulo 2

Densidade de Carga: Conceitos Teóricos

O arranjo tridimensional de carga negativa ao redor de um átomo ou molécula é determinado pela distribuição eletrônica. Como a densidade de carga é a distribuição de carga negativa no espaço direto, esta é uma grandeza física observável. A partir da densidade de carga ficam determinados a forma, o tamanho, os momentos da distribuição e propriedades químicas e físicas do sistema molecular. As forças exercidas sobre um átomo em uma molécula pelos átomos vizinhos e pela distribuição de elétrons podem ser rigorosamente calculadas pela teoria eletrostática clássica. A estabilidade de uma ligação química pode ser discutida em termos da anulação da força eletrostática sobre os núcleos atômicos na molécula (*Teorema de Hellmann-Feynman*). A ligação química resulta do acúmulo, em todas as regiões internucleares, de densidade de carga negativa suficiente para balancear a repulsão eletrostática entre os núcleos. A necessidade de balanço de forças é verdade para ligações covalentes, iônicas e forças de van der Waals. Em uma ligação covalente a densidade de carga de valência é compartilhada pela molécula e as forças atrativas

entre os átomos, responsáveis pela ligação, são exercidas pela densidade de carga compartilhada entre núcleos vizinhos. Na ligação iônica, a densidade de carga de valência é toda localizada sobre um núcleo e essa distribuição exerce a força atrativa necessária para a ligação dos átomos.

2.1 Fator de Estrutura

Quando um cristal é irradiado por um feixe de raios-X de comprimento de onda $\lambda \approx 1$ Å, o padrão de intensidade formado na radiação espalhada pelo cristal é obtida pela Transformada de Fourier (TF) da densidade de elétrons $\rho(\vec{r})$:

$$F(\vec{H}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{H}\cdot\vec{r}} d^3r \tag{2.1}$$

em que $\vec{H}$ é o vetor da rede recíproca, $\vec{r}$ e V são o vetor posição no sistema de eixos cristalino e volume da cela unitária, respectivamente. Com a aproximação esférica da densidade eletrônica, o estudo de estruturas moleculares determina coordenadas atômicas e parâmetros Debye-Waller. O cristal pode ser descrito como um arranjo periódico tridimensional resultante da convolução entre a densidade da cela unitária e a rede de Bravais:

$$\rho_{cristal}(\vec{r}) = \sum_n \sum_m \sum_p \rho_{cela}(\vec{r}) \delta(\vec{r} - n\vec{a} - m\vec{b} - p\vec{c}) \tag{2.2}$$

em que $\rho_{cela}(\vec{r})$ é uma função que descreve a densidade eletrônica da cela unitária, n, m e p são números inteiros. De acordo com o teorema de convolução, a TF da convolução de duas funções f_1 e f_2 é o produto das transformadas $TF\{f_1\}$ e

$TF\{f_2\}$ de cada função individualmente:

$$F(\vec{H}) = TF\{\rho_{cristal}(\vec{r})\} = \sum_n \sum_m \sum_p TF\{\rho_{cela}(\vec{r})\} TF\{\delta(\vec{r} - n\vec{a} - m\vec{b} - p\vec{c})\} \quad (2.3)$$

em que $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$ são os vetores da base do sistema de eixos cristalino. Como a TF da delta tridimensional é outra função delta com periodicidade inversa, temos:

$$F(\vec{H}) = \frac{1}{V} TF\{\rho_{cela}(\vec{r})\} \sum_h \sum_k \sum_l \delta(\vec{H} - h\vec{a}^* - k\vec{b}^* - l\vec{c}^*) \quad (2.4)$$

em que V é o volume da cela unitária e $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ e $\vec{c}^*$ são os vetores de base da rede recíproca. A geometria do espalhamento é descrita pelo vetor:

$$\vec{H} = u\vec{a}^* + v\vec{b}^* + w\vec{c}^* \quad (2.5)$$

com a propriedade:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j = \delta_{ij} \qquad (\vec{a}_1 = \vec{a}^*, \ \vec{a}_2 = \vec{b}^* \qquad e \qquad \vec{a}_3 = \vec{c}^*) \quad (2.6)$$

O Fator de Estrutura (FE) $F(\vec{H})$ é determinado pela TF da densidade de carga da cela unitária:

$$F(\vec{H}) = TF\{\rho(\vec{r})\} = \int_{cela} \rho_{cela}(\vec{r}) e^{i\vec{H}\cdot\vec{r}} d^3r \quad (2.7)$$

A densidade da cela unitária pode ser descrita pela convolução entre a densidade eletrônica de cada unidade atômica dentro da cela com funções delta centradas nas

posições atômicas:

$$\rho_{cela}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^{N} \rho_j(\vec{r}) \otimes \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \tag{2.8}$$

em que j indica o j-ésimo dos N átomos dentro da cela unitária.

Fazendo a TF e aplicando o teorema de convolução, obtemos o FE:

$$F(\vec{H}) = TF\{\rho_{cela}(\vec{r})\} = TF\{\sum_{j=1}^{N} \rho_j(\vec{r})\}TF\{\vec{r} - \vec{r}_j\} \tag{2.9}$$

Aplicando a propriedade da função δ:

$$\int \delta(r - a)f(r)dr = f(a) \tag{2.10}$$

e substituindo:

$$f_j(\vec{H}) = TF\{\rho_j(\vec{r})\} \tag{2.11}$$

em que $f_j(H)$ é o fator de forma do j-ésimo átomo, o FE dinâmico será:

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{N} f_j T_j(\vec{H}) e^{i\vec{H}\cdot\vec{r}} \tag{2.12}$$

O modelo atômico em que $\rho_j(\vec{r})$ é aproximada por uma distribuição esférica é chamado "Independent Atom Model" (IAM). No formalismo-κ de Coppens e Hansen a densidade atômica é descrita por:

$$\rho_{atomo}(\vec{r}) = P_{core}\rho_{core}(\vec{r}) + P_{valencia}\kappa^3\rho_{valencia}(\kappa\vec{r}) \tag{2.13}$$

em que $\rho_{core}(\vec{r})$ é a densidade esférica de elétrons do "core" (elétrons mais fortemente ligados), P_{core} é a população fixa de elétrons no core, $\rho_{valencia}(\kappa\vec{r})$ é a densidade

da camada de valência esférica, $P_{valencia}$ é a população da camada de valência que pode variar radialmente para levar em conta transferência de carga entre átomos e κ é o coeficiente de expansão/contração da camada de valência, o fator κ^3 satisfaz a normalização:

$$N4\pi \int \rho_{valencia}(\kappa\vec{r})r^2 d^3r = 1 \tag{2.14}$$

como a densidade não perturbada é normalizada, $N = \kappa^3$. O fator de forma para a densidade da camada de valência esférica escalonada por κ é dado por:

$$f_{valencia}(\vec{H}) = f_{valencia}(\frac{\vec{H}}{\kappa}) \tag{2.15}$$

em que preserva-se a característica recíproca. Na Figura abaixo (Figura 2.1) é vista a transformada de Fourier-Bessel da distribuição esférica para o átomo de hidrogênio com a função radial contraída pelo fator $\kappa > 1$:

$$\rho(\kappa\vec{r}) = Ne^{-\alpha(\kappa\vec{r})^2} \tag{2.16}$$

O parâmetro radial κ é introduzido no formalismo para escalonar a densidade de valência quando ocorre transferência de carga. A densidade eletrônica do hidrogênio ligado está sempre contraída devido ao compartilhamento de seu único elétron. Se for somado à densidade de valência do formalismo-κ a contribuição da deformação estática devido às ligações químicas que deslocam a densidade de valência, temos o formalismo multipolar de Hansen & Coppens:

$$\rho_{atomo}(\vec{r}) = P_c\rho_c(\vec{r}) + P_v\kappa^3\rho_v(\kappa\vec{r}) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_l(\kappa'\vec{r}) \sum_{m=0}^{l} P_{lmp} y_{lmp}(\theta, \phi) \tag{2.17}$$

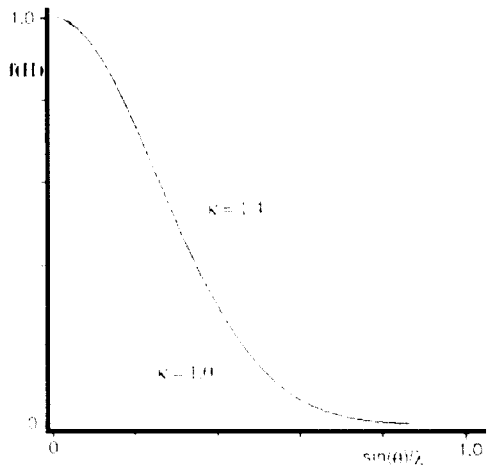


Figura 2.1: Perfil da função radial do hidrogênio escalada por diferentes parâmetros radiais $\kappa = 1.0$, 1.16 e 1.4. O último valor é recomendado para garantir a transferência de carga dos hidrogênios para a molécula.

em que os dois primeiros termos são os mesmos do formalismo-κ , os y_{lmp} são harmônicos esféricos e $p = \pm$. Para átomos do primeiro e segundo período da tabela periódica, o termo $l = 0$ pode ser excluído, para metais de transição. O monopólo é necessário para descrever a densidade da última camada s, mais difusa que o orbital d mais externo. O fator de forma da densidade descrita no modelo multipolar é:

$$f_{atomo}(\vec{H}) = P_c f_c(\vec{H}) + P_v f_v(\frac{\vec{H}}{\kappa}) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=0}^{l} \sum_{p=\pm} P_{lmp} f_{lmp}(\frac{\vec{H}}{\kappa'}) \tag{2.18}$$

em que $f_{lmp}(\frac{\vec{H}}{\kappa})$ é a transformada de Fourier dos harmônicos esféricos que permanece invariante e para uma escolha adequada de funções radiais temos:

$$f_{lmp}(\frac{\vec{H}}{\kappa'}) = 4\pi i^l \langle j_l \rangle d_{lmp}(\beta, \gamma) \tag{2.19}$$

em que:

$$\langle j_l \rangle = \int j_l(2\pi \frac{\vec{H} \cdot \vec{r}}{\kappa'}) R_l(\vec{r}) r^2 d^3 r \tag{2.20}$$

é a transformada de Fourier-Bessel de ordem l e d_{lmp} são os harmônicos esféricos reais não normalizados.

As funções radiais $R_l(\kappa r)$ do core e camada esférica de valência são calculadas de funções de onda atômicas calculadas com método de Hartree-Fock em funções de base de Slater:

$$R_l(\kappa r) = \left[\frac{(2\zeta_l)^{n_l + \frac{1}{2}}}{\sqrt{2n_l!}} \right] (\kappa r)^{n_l} e^{-\zeta \kappa r} \tag{2.21}$$

em que ζ_l são expoentes da função minimizada. As funções radiais da camada de deformação da densidade esférica são calculadas com a função de Slater:

$$R_l(\kappa r) = \frac{a_l^{n_l+3}}{(n_l+2)!} (\kappa r)^{n_l} e^{-a_l \kappa r} \tag{2.22}$$

em que $n(l) \geq l$ conforme equação de Poisson [1], a_l é deduzido de funções de onda simples e otimizados com o parâmetro κ.

A densidade eletrônica é a soma sobre os fatores de estrutura (equação 2.1), usando o fator de forma 2.18, e definida como:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} F(\vec{H}) e^{i\vec{H} \cdot \vec{r}} \tag{2.23}$$

[1] [1] apud [2]

Equivalência Entre os Modelos Multipolar e Orbital

A densidade eletrônica descrita em termos de orbitais ortogonais, para uma configuração de Slater (único determinante) é:

$$\rho = \sum_i n_i |\phi|^2{}_i \tag{2.24}$$

em que n_i é a ocupação orbital e ϕ é o i-ésimo orbital atômico descrito por:

$$\phi_i \equiv \rho_{nlm} = R_{nl} y_{lm} \tag{2.25}$$

R_{nl} é convenientemente expandido em termos das funções de base 2.21:

$$R_{nl} = \sum_j C_{nlj} R_{lj}.$$

A densidade eletrônica calculada a partir de produtos de orbitais fica:

$$\rho = \left[\sum_{jk} D_{njk} R_{lj} R_{lk} \right] y_{lm} y_{lm} = R_{nl}^2 y_{lm} y_{lm}. \tag{2.26}$$

Como os esféricos harmônicos formam um conjunto completo de funções ortogonais, podemos escrever:

$$y_{lm} y_{l'm'} = \sum_{LM} C_{Lll'Mmm'} y_{LM} \tag{2.27}$$

em que $C_{Lll'Mmm'}$ são os coeficiente de Clebsch-Gordon.

Os fatores de espalhamento de um produto entre orbitais são calculados pela transformada de Fourier-Bessel de ordem L, $\langle j_l \rangle_{ll'}$. Com a relação 2.27, L está relacionado aos coeficientes l e l' ($l, l' = 0, 1, 2$ para s, p e d, respectivamente) conforme indicado na tabela 2.1.

Tabela 2.1: Valores de L para as diferentes combinações de l e l'.

l l'	s	p	d
s	0	1	2
p		0 2	1 3
d			2 4

Tomando o carbono como exemplo, os fatores de espalhamento da DC esféricos gerados a partir da função de onda são: $\langle j_0 \rangle(1s1s)$ para o core e $\langle j_0 \rangle(2s2s) + \langle j_0 \rangle(2p2p)$ para a densidade esférica de valência. Para a camada de deformação, serão os termos dipolar $\langle j_1 \rangle(2s2p)$ e quadrupolar $\langle j_2 \rangle(2p2p)$. O íon cobre tem elétrons de valência somente na camada d, os seguintes termos são adicionados à deformação da camada de valência: $\langle j_0 \rangle(3d3d) + \langle j_2 \rangle(3d3d) + \langle j_4 \rangle(3d3d)$.

2.1.1 Sistemas de Coordenadas

O refinamento dos parâmetros da expansão multipolar contra dados de difração de raios-X é feito com referência ao sistema de coordenadas local em cada pseudo-átomo. O valor de grandezas calculadas sobre a densidade eletrônica molecular total é calculado no sistema global de coordenadas cartesianas. As posições e parâmetros de cada átomo são gerados das coordenadas fracionárias atômicas referente ao sistema de coordenadas local pela transformação:

$$\vec{r}_{global} = \begin{bmatrix} a & b\ \cos\gamma & c\ \cos\beta \\ 0 & b\ sen\gamma & \frac{c\ (\cos\alpha - \cos\beta\cos\gamma)}{sen\gamma} \\ 0 & 0 & \frac{c\left[1-\left(\cos^2\alpha+\cos^2\beta-2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma\right)\right]}{sen(\gamma)} \end{bmatrix} \vec{r}_{local} \tag{2.28}$$

em que $\vec{r}_{global}$ é a vetor posição descrito no sistema de coordenadas global em Å. É importante considerar o sistema de coordenadas porque os valores dos momentos de dipólo, quadrupólo e multipólos de ordem superior, dependem do sistema de coordenadas em que estão descritos.

2.2 Topologia da Densidade de Carga

A densidade de carga, $\rho(\vec{r})$, é um campo escalar tridimensional que tem um valor definido em cada ponto do espaço. As propriedades topológicas de $\rho(\vec{r})$ são determinadas pelas características de seus pontos críticos. Nos pontos críticos a primeira derivada de $\rho(\vec{r})$ é zero e $\rho(\vec{r})$ é um ponto de máximo ou mínimo local da densidade de carga ou ponto de cela. A topologia de $\rho(\vec{r})$ é dominada por forças exercidas pelos núcleos e elétrons vizinhos, e fica mais evidente com a análise do campo vetorial $\nabla\rho(\vec{r})$. São necessários magnitute e direção para caracterizar cada ponto de um campo vetorial.

A aplicabilidade do estudo de DC pelo método multipolar depende de condições experimentais adequadas, ou seja, da mosaicidade do cristal, da radiação utilizada e do método de coleta de dados. Átomos com número atômico grande são de difícil análise quando grandes comprimentos de onda de raios-X são utilizados. Isso ocorre devido a pequena razão (elétrons de valência)/(elétrons do core). O uso de radiação de curto comprimento de onda, a linha $Mo - K\alpha$ ou proveniente de síncrotron é necessário para satisfazer a necessidade de alta resolução. A condição mais importante a ser cumprida é a de espalhamento cinético (em que o espalhamento é perfeitamente descrito pela primeira aproximação de Born), mesmo que aproximadamente, se for possível corrigir adequadamente os efeitos sistemáticos devido a espalhamento dinâmico (em que o espalhamento é descrito por aproximações de mais alta ordem). Para isso reflexões equivalentes por simetria devem ser medidas. A coleta de dados deve ser feita à baixa temperatura (nitrogênio ou hélio líquidos) para reduzir o efeito de espalhamento difuso e possibilitar que dados de alto ângulo possam ser coletados com $\sin(\theta)/\lambda \geq 1.0$ Å^{-1} de resolução.

2.2.1 Pontos Críticos

Segundo Bader no livro *Quantum Theory of Atoms in Molecules* [3], a densidade de carga no sólido é "a manifestação física das forças agindo sobre o sistema". Um máximo local de densidade eletrônica é observado na posição aproximada de cada núcleo como resultado da força atrativa entre sua carga positiva e os elétrons. Da topologia da densidade experimental $\rho(\vec{r})$ podem ser obtidas propriedades químicas dos átomos e moléculas. Um máximo local de $\rho(\vec{r})$ na posição r_c é onde a primeira derivada de $\rho(\vec{r})$ se anula e $\rho(\vec{r})$ decresce para todas as direções a partir de r_c. Cada máximo local, mínimo local e ponto de cela de $\rho(\vec{r})$ é chamado Ponto Crítico (PC), onde:

$$\vec{\nabla}\rho(\vec{r}_c) = \hat{i}\frac{\partial}{\partial x}\rho(\vec{r})|_{\vec{r}=\vec{r}_c} + \hat{j}\frac{\partial}{\partial y}\rho(\vec{r})|_{\vec{r}=\vec{r}_c} + \hat{k}\frac{\partial}{\partial z}\rho(\vec{r})|_{\vec{r}=\vec{r}_c} = 0 \tag{2.29}$$

sendo $\vec{r}_c$ a posição do PC e as três componentes do gradiente devem se anular simultaneamente. A análise do sinal da segunda derivada, ou curvatura, nas três direções permite classificar o PC como máximo, mínimo ou ponto de cela. No máximo local todos os sinais das curvaturas são negativos, no mínimo local todos positivos e num ponto de cela uma componente tem sinal diferente dos outros. O objeto matemático que classifica os pontos críticos completamente é a matriz Hessiana $H(\vec{r})$ cujos elementos são as nove segundas derivadas $\frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j}$. Os autovetores de $H(\vec{r})$, obtidos da diagonalização, são os principais eixos de curvatura em $\vec{r}_c$. Define-se a ordem de curvatura w num PC como o número de autovalores não nulos de $H(\vec{r})$ e a assinatura σ como a soma algébrica dos sinais dos autovalores de $H(\vec{r})$, com isso, os PC são classificados como (w, σ). Numa distribuição tridimensional existem quatro classificações possíveis para os PC:

(3, -3) todas as curvaturas são negativas e $\rho(\vec{r})$ tem um máximo local em $\vec{r}_c$.

(3, -1) duas curvaturas são negativas e $\rho(\vec{r})$ tem um máximo local em $\vec{r}_c$ no plano α definido pelos eixos correspondentes. $\rho(\vec{r})$ é um mínimo local em $\vec{r}_c$ na direção perpendicular ao plano α. Os PC (3, -1) são encontrados entre átomos ligados quimicamente.

(3, +1) duas curvaturas são positivas e $\rho(\vec{r})$ tem um mínimo local em $\vec{r}_c$ no plano α definido pelos eixos correspondentes. $\rho(\vec{r})$ é um máximo local em $\vec{r}_c$ na direção perpendicular ao plano α. Os PC (3, +1) são encontrados no centro de anéis de átomos ligados quimicamente.

(3, +3) todas as curvaturas são positivas e $\rho(\vec{r})$ tem um mínimo local em $\vec{r}_c$. A associação das posições nucleares com mínimos locais de $\rho(\vec{r})$ pode ser formalizada com a característica topológica dos PC (3, +3).

Para uma molécula livre ou um grupo de átomos, a relação de Poincaré-Hopf é dada por:

$$N_{maximos} - N_{celas} + N_{aneis} - N_{minimos} = 1 \tag{2.30}$$

Para uma molécula linear o número de ligações (N_{celas}) é o número de átomos ($N_{maximos}$) menos um, e não há nenhum mínimo local. Se a molécula está num arranjo cristalino, há mínimos de $\rho(\vec{r})$ intermoleculares e a equação 2.30 é alterada para a equação de Morse:

$$N_{maximos} - N_{celas} + N_{aneis} - N_{minimos} = 0 \tag{2.31}$$

A função $\nabla\rho(\vec{r})$ é um campo vetorial orientado pelo gradiente da densidade de carga. Um vetor que origina-se num PC de mínimo (3, -3) termina num PC de máximo (3, +3), e por isso os núcleos são chamados atratores da distribuição.

Um PC (3, -1) é origem de vetores gradiente que percorrem posições de mínimo de densidade até terminar no núcleo (3, +3) próximo, essa trajetória é chamada Caminho de Ligação, tradução do Inglês: Bond Path.

2.2.2 Curvaturas nos Pontos Críticos

Em interações de camadas fechadas (como van der Walls e pontes de hidrogênio) não há acúmulo de carga no PC. A curvatura é positiva ao longo do CL, ou seja, λ_3 é positivo, λ_1 e λ_2 são negativos com valores numéricos inexpressivos. Em geral, para átomos leves, $L(\vec{r}_{CP})$ negativo é uma característica de interações de camada fechada. Em ligações covalentes [4] λ_1 e λ_2 variam de -25 a -45 $e\text{Å}^{-5}$ e λ_3 varia entre 0 e 45 $e\text{Å}^{-5}$. $L(\vec{r})$ é invariavelmente positivo indicando concentração de carga no PC (3, -1) da ligação covalente. Exceção para átomos do segundo período da tabela periódica em que $L(\vec{r}_{CP})$ pode ser positivo devido ao valor numérico de λ_3, chegando até 25 $e\text{Å}^{-5}$ em silicatos.

2.3 Ligação Química

Uma função importante da densidade eletrônica é o Laplaciano:

$$\nabla^2\rho(\vec{r}) = \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial z^2} \tag{2.32}$$

que é invariante ante a rotação do sistema de coordenadas e igual ao traço da matriz Hessiana:

$$\nabla^2\rho(\vec{r}) = Tr[H(\vec{r})] \tag{2.33}$$

É comun representar o Laplaciano pela função $L(\vec{r})$, definida no SI por:

$$L(\vec{r}) = -(\frac{\hbar^2}{4m})\nabla^2\rho(\vec{r}) \tag{2.34}$$

O Laplaciano está relacionado à densidade de energia da distribuição eletrônica por:

$$L(\vec{r}) = -(\frac{\hbar^2}{4m})\nabla^2\rho(\vec{r}) = 2G(\vec{r}) + V(\vec{r}) \tag{2.35}$$

em que $G(r)$ e $V(r)$ são a densidade de energia cinética para um elétron e a energia potencial incluindo interação de troca, respectivamente. Essa equação é uma relação unívoca entre a densidade eletrônica total e a energia total do sistema [3].

Da equação 2.35 verifica-se que o sinal do Laplaciano em determinado ponto indica se o potencial negativo ou a energia cinética positiva excede a razão virial:

$$\frac{|E_{potencial}|}{|E_{cinetica}|} = 2 \tag{2.36}$$

Em regiões de $L(\vec{r})$ negativo (Laplaciano positivo) a energia potencial domina a energia eletrônica local e em regiões de $L(\vec{r})$ positivo a energia cinética domina a razão virial. Num mapa de $L(\vec{r})$ ocorrem mínimos bem próximos das posições nucleares. Nestes locais a energia potencial de atração dos elétrons pelo núcleo domina a razão virial. Um pouco afastados do núcleo surgem mínimos em que a energia cinética domina a razão virial. Em geral, nas regiões onde $L(\vec{r})$ é positivo os autovalores da matriz Hessiana são negativos e isso implica em concentração de carga, enquanto $L(\vec{r})$ negativo implica em autovalores positivos e regiões de fuga de carga. Na Figura 2.2 é mostrado o mapa de $L(\vec{r})$ com concentrações de carga em posições internucleares da Taurina. Esses picos correspondem às interações conjuntas do par de elétrons com os dois núcleos vizinhos, característica de uma

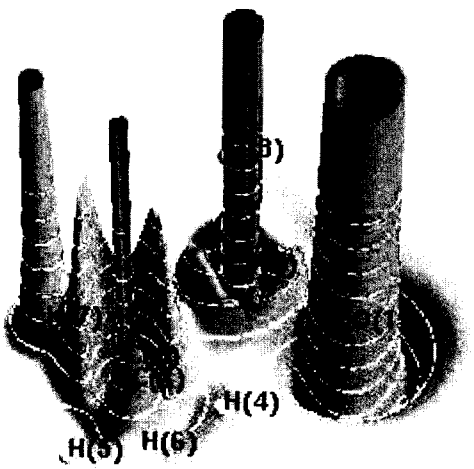


Figura 2.2: Mapa de $L(\vec{r})$ no plano dos átomos C(2)-S(1)-O(1) da Taurina. Contornos à 10 eÅ $^{-5}$. Linhas azuis: $L(\vec{r})$ positivo, linhas amarelas: $L(\vec{r})$ negativo e linha branca $L(\vec{r}) = 0$.

ligação covalente.

2.3.1 Classificação das Ligações Químicas

No PC (3, -1) a densidade de carga atinge um mínimo local ao longo do CL. Essa direção corresponde ao autovetor de $H(\vec{r})$ com autovalor positivo e nomeado λ_3. Nas duas direções perpendiculares ao CL a densidade de carga tem máximos locais

correspondentes às direções dos autovetores de $H(\vec{r})$ com autovalores negativos chamados λ_1 e λ_2. A Figura 2.3 mostra um corte no mapa deformação estática ao longo do CL das ligações carbono-carbono-enxofre-oxigênio. O valor de $\rho(r_{PC})$, os valores das curvaturas e a assimetria das curvaturas são grandezas que classificam as ligações químicas [3, 5].

2.3.2 Ordem da Ligação

A ordem de ligação é definida pelo valor de $\rho(\vec{r}_{PC})$. Esse número deve crescer com o número de pares eletrônicos que participam das ligações, pela equação:

$$n = e^{A(\rho(\vec{r}_{PC})-B)} \tag{2.37}$$

em que n é a ordem de ligação, A e B são constantes específicas para cada tipo de ligação. Para as ligações carbono-carbono, é convencionado que $B = \rho(\vec{r}_{PC})$ do grupo etano e A é escolhido adequadamente para que $n = 2$ para o etileno ou $n = 3$ para o acetileno.

2.3.3 Elipticidade da Ligação

O valor da razão $\frac{|\lambda_1|}{\lambda_2}$, entre o maior autovalor de $H(\vec{r})$ perpendicular ao CL e o autovalor ao longo do CL no PC (3, -1) é sempre < 1 para interações de camadas fechadas. Para ligações covalentes esta razão aumenta com a força da ligação e diminui com a ionicidade da ligação. A elipticidade é definida por:

$$\epsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \tag{2.38}$$

que representa a razão entre os autovalores de $H(\vec{r})$ nas direções perpendiculares ao caminho de ligação. Para qualquer ponto crítico do tipo (3, -1) teremos $\epsilon \leq 0$, e

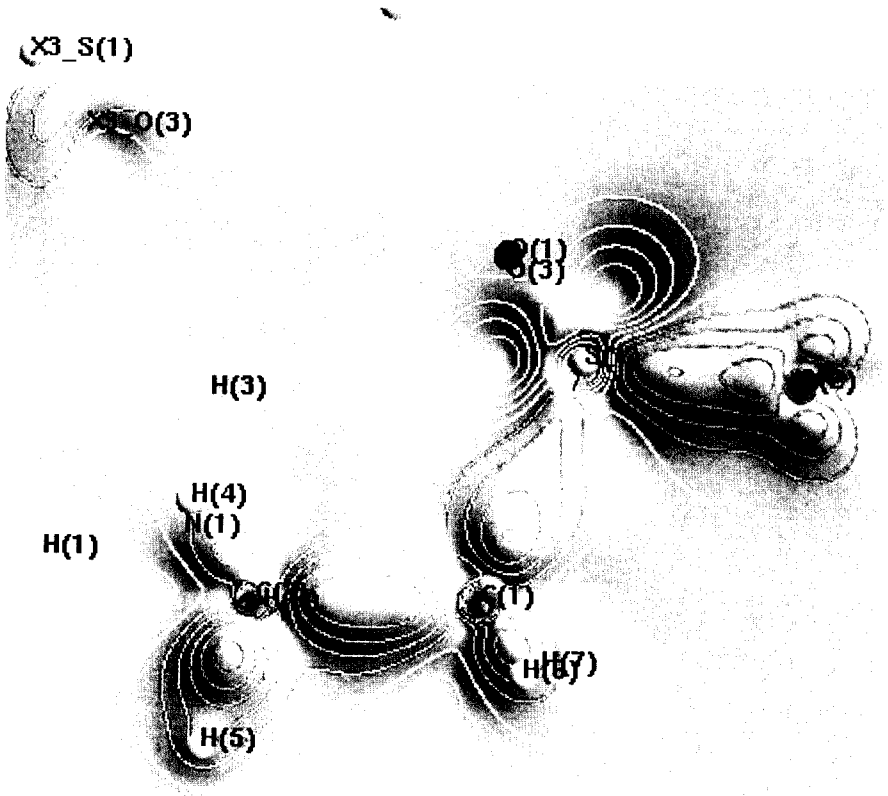


Figura 2.3: Mapa deformação mostrando máximos locais na direção perpendicular aos caminhos de ligação e nas posições dos "lone-pairs" do oxigênio.

o caso especial de $\epsilon = 0$ ocorre para uma ligação σ com simetria cilíndrica e $\epsilon > 0$ em ligações múltiplas com contribuição de orbitais π.

2.4 Refinamento de Parâmetros Multipolares

Os parâmetros do modelo multipolar refinados por mínimos quadrados são os coeficientes populacionais das camadas de valência P_v e deformação P_{lmp} de cada

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

átomo na unidade assimétrica, os parâmetros κ e κ' de cada elemento da estrutura (se forem utilizados diferentes κ e κ' para átomos de um mesmo elemento o número de parâmetros radiais pode ser igual ao dobro do número de átomos únicos), e os parâmetros do refinamento convencional: coordenadas atômicas, parâmetros Debey-Waller β_{ij} para cada átomo, fator de escala, ocupação do sítio atômico e extinção de primeira ou segunda ordem.

Devido à ortogonalidade dos harmônicos esféricos os únicos parâmetros multipolares não nulos serão aqueles que possuem a mesma simetria local do átomo em que as funções são centradas. Um grande número de variáveis pode ser eliminado do refinamento pela escolha sistemática do sistema local de coordenadas. Está mostrado [5] que o valor atribuído à variáveis restritas por simetria, mas refinadas por mínimos quadrados, não é significante. As regras de seleção [6] convencionadas no sistema XD adotam z como o eixo principal de simetria e estão resumidas na Tabela 2.2 os elementos de simetria mais comuns e outros presentes nas estruturas da Taurina e *Cu(II)-L-alanil-L-valina.*

Simetria local	Convenção de eixos	(l, m, p)
1	qualquer	$(l, m, \pm)$
$\bar{1}$	qualquer	$(2\lambda, m, \pm)$
2	$2 \parallel z$	$(l, 2\mu, \pm)$
m	$m \perp z$	$(l, l-2\mu, \pm)$
$2/m$	$2 \parallel z$, $m \perp z$	$(2\lambda, 2\mu, \pm)$
$3m$	$3 \parallel z$, $m \perp y$	$(l, 3\mu, +)$
$3m$	$3 \parallel z$, $m \perp x$	$(l, 3\mu, +)$, $(l, 3\mu+3, -)$

Tabela 2.2: Regras de seleção das componentes dos harmônicos esféricos para simetrias locais nos sítios atômicos. (λ, $\mu = 0, \pm1, \pm2, \pm3...$) [6].

Refinamento de Alta Ordem

Nas regiões atômicas onde a densidade de elétrons é pouco afetada por ligações químicas, o modelo de átomo independente é uma boa aproximação. Os elétrons das camadas mais internas, o core, contribuem para a totalidade da radiação espalhada à altos ângulos de Bragg. Nestes ângulos, o espalhamento devido à densidade de valência e de ligações, que são difusas, tem contribuição desprezível. Por essa razão, o refinamento de coordenadas e parâmetros Debye-Waller com dados de difração de alta ângulo apenas, geram parâmetros atômicos menos afetados pela inadequação do modelo do átomo esférico.

2.4.1 Síntese de Fourier com Modelo Multipolar

Obter imagens da densidade de carga é fundamental para a análise e a adequação dos modelos multipolares e imediato reconhecimento de ligações químicas. Para calcular a densidade através de funções analíticas é preciso que o modelo represente as propriedades que são vistas no mapa experimental e para isso temos que analisar visualmente o ajuste do modelo aos dados. Através do experimento de difração de raios-X obtemos as intensidades dos feixes espalhados, e juntamente com as fases $\phi(\vec{H})$ refinadas por mínimos quadrados, podemos escrever a densidade de carga como a Transformada de Fourier (TF) inversa:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{H}} |F(\vec{H})|_{observado}\, e^{i\phi(\vec{H})} e^{-2\pi i \vec{H}\cdot\vec{r}} \tag{2.39}$$

O mapa diferença ou mapa residual (MR) é utilizado para visualizar o ajuste do modelo aos dados experimentais. Na equação 2.39 o coeficiente da expansão

$|F(\vec{H})|_{observado}$ é substituído por:

$$\Delta F(\vec{H}) = \frac{F(\vec{H})_{observado}}{k} - F(\vec{H})_{calculado} \tag{2.40}$$

em que k é o fator de escala refinado por mínimos quadrados. O MR é obtido pela TF inversa

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r})_{observado} - \rho(\vec{r})_{calculado} = \frac{1}{V}\sum_{\vec{H}} \Delta F(\vec{H}) e^{-2\pi i \vec{H}\cdot\vec{r}} \tag{2.41}$$

O MR é uma ferramenta da Cristalografia para análise do refinamento por mínimos quadrados. Dada a validade do teorema de Parseval, minimizando a diferença $(F_{observado} - F_{calculado})$ o MR $(\rho_{observado} - \rho_{calculado})$ é também minimizado.

2.4.2 Mapas Deformação da Densidade

Para estudar densidade de carga são necessários parâmetros estruturais precisos determinados por difração de nêutrons ou refinados com dados de alta resolução (alto ângulo). Coordenadas nucleares obtidas por raios-X estão sujeitas aos desvios causados pelas asfericidades da densidade de elétrons de valência. Esses desvios determinam distâncias de ligação X-H menores e X-O maiores do que as mesmas determinadas por nêutrons [7]. O feixe de nêutrons é espalhado pelos núcleos praticamente pontuais se comparados ao comprimento de onda associado ao feixe de nêutrons típico, aproximadamente 1 Å, por isso as coordenadas atômicas não dependem da distribuição eletrônica.

O mapa deformação (MD) é utilizado para visualizar a diferença entre o modelo ajustado e a densidade calculada de uma promolécula (Modelos de referência calculados com fatores de forma teóricos, em geral são modelos mais simples que o modelo a ser comparado). As características do MD são absolutamente dependen-

tes do modelo. O MD é definido como a TF inversa da diferença entre fatores de estrutura do modelo ajustado por mínimos quadrados e do modelo de refêrencia, ambos calculados com parâmetros estruturais precisos, ou seja:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r})_{calculado} - \rho(\vec{r})_{promolecula} = \frac{1}{V}\sum_{\vec{H}}[F(\vec{H})_{calculado} - F(\vec{H})_{promolecula}] \tag{2.42}$$

Quando $F_{calculado}$ é substituído por $F_{observado}$, é visualizado o efeito térmico médio sobre a densidade eletrônica e o mapa é chamado mapa deformação dinâmico.

Quando $F_{calculado}$ é substituído pelo Fator de Estrutura do modelo multipolar calculado com parâmetros estruturais precisos é possível analisar propriedades e ruídos não ajustados pelo modelo multipolar sem efeitos térmicos, embora dependa do modelo utilizado para ajustar os fatores térmicos, o mapa é chamado mapa deformação estática:

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r})_{calculado} - \rho(\vec{r})_{promolecula} = \frac{1}{V}\sum_{\vec{H}}[F(\vec{H})_{calculado} - F(\vec{H})_{promolecula}] \tag{2.43}$$

O modelo comum de referência é o de distribuição esférica de carga. Com essa promolécula o MD elucida asfericidades da densidade eletrônica permitindo o ajuste qualitativo de características químicas que se espera representar analiticamente com a modelagem multipolar dos átomos.

2.5 Orientação dos Orbitais d

Com a densidade eletrônica determinada por difração de raios-X a alta resolução, podemos explorar a população orbital de metais de transição e calcular as populações relativas entre orbitais: d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}. As populações dos orbitais d são determinadas a partir de parâmetros do modelo multipolar que por sua vez são determinadas por refinamento relativo a um sistema de coordenadas local no sítio atômico. Como os valores dos parâmetros multipolares dependem do SC, as populações dos orbitais d também dependem dele.

Quando a simetria local do sítio de um metal de transição desvia da simetria esférica, a degenerescência dos orbitais d é quebrada e nos átomos com camada de valência aberta (semipreenchida) ocorrem ocupações prefereciais dos orbitais d, dependendo da coordenação dos ligantes. A interação eletrostática entre os elétrons de orbitais que apontam para o ligante e os elétrons do ligante, é repulsiva e este orbital terá menor população eletrônica. Quando o sítio metálico tem alta simetria, por exemplo octaédrica e tetragonal, a escolha do sistema de coordenadas local para descrição dos orbitais d é óbvia. No entanto, se o metal é coordenado por ligantes com configurações arbitrárias, a simetria é quebrada, e a escolha deixa de ser única.

O problema pode ser resolvido escolhendo uma simetria que melhor se aproxime da configuração arbitrária observada e a exploração de orientações alternativas que possam ajustar melhor os resultados das populações orbitais aos da Teoria do Campo Ligante para esta simetria. O critério de busca por orientações se inicia pela definição do orbital ou soma de orbitais que terá menor população. Por exemplo, numa coordenação octaédrica espera-se população eletrônica reduzida nos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}; numa coordenação piramidal-quadrada com átomo apical distante, espera-se que a população menor esteja no orbital $d_{x^2-y^2}$.

O sistema Cu(II)-L-alanil-L-valina é um caso de coordenação distorcida e a

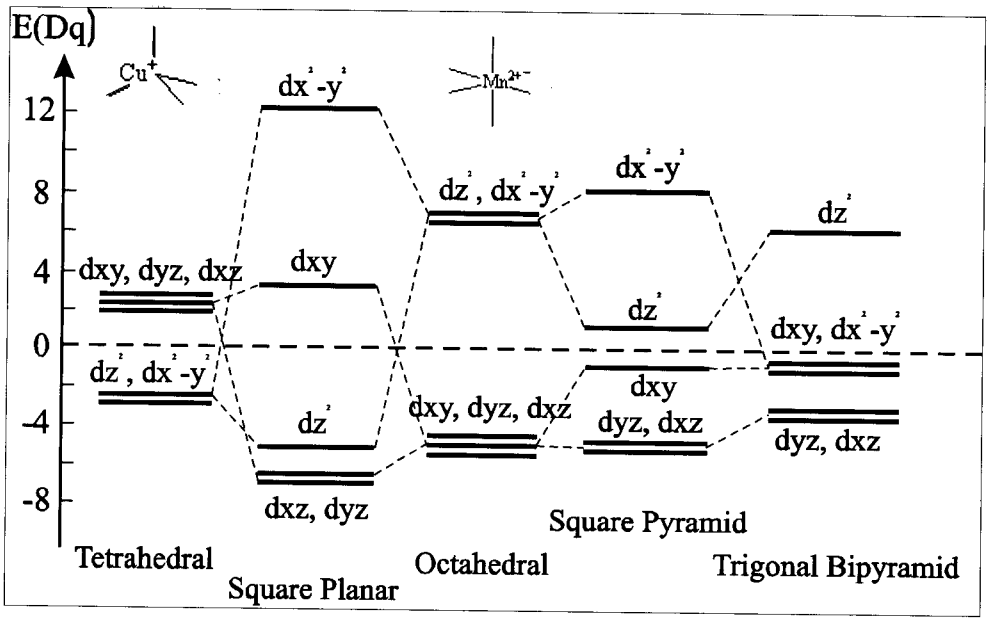


Figura 2.4: Separação de energia entre os orbitais d devido à geometria dos ligantes coordenados.

busca por orientações alternativas é necessária. A configuração mais próxima é piramidal-quadrada e para ela o orbital de menor população será o $d_{x^2-y^2}$, seguido pelo orbital d_{z^2}, pelo que a soma das populações desses orbitais pode ser um critério aceitável. A melhor descrição também é julgada pelos valores dos produtos cruzados entre os orbitais d. Se d_i é um orbital atômico da camada d, a densidade de carga total nos orbitais d será calculada por:

$$\rho_d = \sum_{i=1}^{5} P_i {d_i}^2 + \sum_{i=1}^{5} \sum_{j>i}^{5} P_{ij} d_i d_j, \; com \; d_j = R(r) y_{lm\pm}. \tag{2.44}$$

em que P_{ij} é a população do orbital $d_i d_j$. Os produtos cruzados $d_i d_j$, para $i \neq j$, não ocorrem em átomos livres e a densidade eletrônica é diagonal nesses orbitais. Na equação 2.44, todos os termos cruzados são permitidos se a simetria pontual é $\bar{1}$. Quando a simetria aumenta os produtos cruzados não permitidos são eliminados. Outro critério importante é a localização da orientação com produtos cruzados de

menor soma quadrática.

Para resolver este problema no caso geral, desenvolvemos um algoritmo e implementamos o correspondente programa para encontrar a orientação que satisfaça os critérios previamente definidos nas simetrias pontuais mais comuns.

2.5.1 Harmônicos Esféricos

Os esféricos harmônicos, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ (Equações 3.21 e 3.22), são funções complexas, periódicas e contínuas nas coordenadas angulares θ e ϕ. Eles tem papel importante em mecânica quântica como auto-funções dos operadores momento angular $\hat{L}_z^2$ e $\hat{L}^2$. Os esféricos harmônicos são uma base ortonormal completa e podem ser utilizados para expandir uma função real.

A visualização de esféricos harmônicos complexos não é possível em 3 dimensões, mas podemos construir uma representação real dos esféricos harmônicos pelas funções:

$$
\begin{aligned}
y_{l0}(\theta, \phi) &= Y_{l0}(\theta, \phi) \\
y_{lm-}(\theta, \phi) &= \frac{Y_{lm+}(\theta, \phi) + Y_{lm-}(\theta, \phi)}{\sqrt{2}} \\
y_{lm+}(\theta, \phi) &= \frac{Y_{lm+}(\theta, \phi) - Y_{lm-}(\theta, \phi)}{i\sqrt{2}}
\end{aligned}
$$

2.5.2 Rotação de Harmônicos Esféricos

Para calcular os novos coeficientes multipolares que resultam de uma rotação Euleriana do sistema de coordenadas, o SC inicial (x_0, y_0, z_0) é projetado no novo SC (x_1, y_1, z_1) e os ângulos de Euler são calculados pelos elementos da matrix [8]:

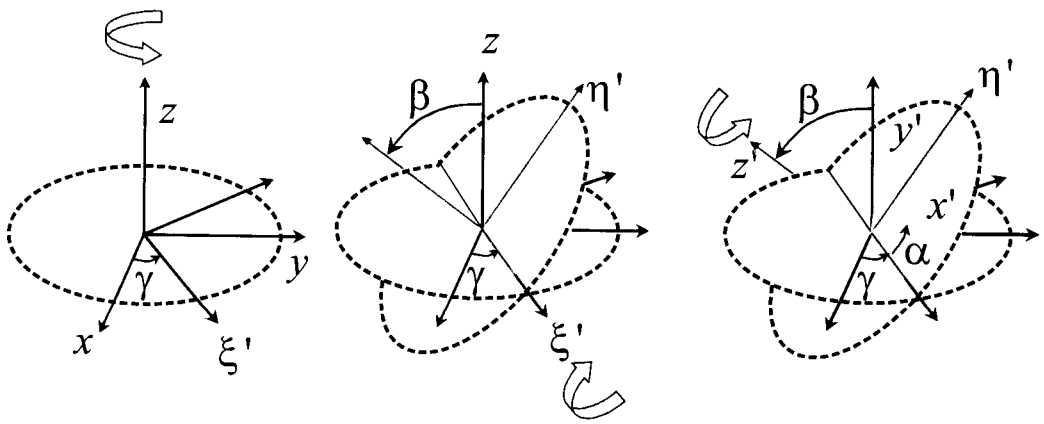


Figura 2.5: Ângulos de Euler.

$$P = \begin{vmatrix} x_1 \cdot x_0 & x_1 \cdot y_0 & x_1 \cdot z_0 \\ y_1 \cdot x_0 & y_1 \cdot y_0 & y_1 \cdot z_0 \\ z_1 \cdot x_0 & z_1 \cdot y_0 & z_1 \cdot z_0 \end{vmatrix}$$

A figura 2.6 mostra como os valores da grade são varridos enquanto são calculadas as populações dos orbitais d em cada configuração. Nesse processo, o SC é explicitamente girado ao redor do SC inicial em passos ao redor de eixos específicos para determinar os ângulos de Euler. A rotação de um vetor $\vec{r}$ por um ângulo Φ ao redor de um vetor unitário $\hat{n}$ é calculada por:

$$\vec{r}\,' = \vec{r}\cos\Phi + \hat{n}(\hat{n}\cdot\vec{r})(1-\cos\Phi) + (\vec{r}\times\hat{n})\sin\Phi \tag{2.45}$$

A grade de pontos abrange um hemisfério em que a extremidade do vetor $\vec{z}_1$ varre círculos concêntricos. O SC azul começa pelo SC original (vetores vermelhos na figura 2.6). Inicialmente uma rotação ao redor de $\hat{y}_0$ do ângulo θ no intervalo de 0 a 90°. Em seguida uma rotação ao redor de $\hat{z}_0$ do ângulo ϕ no intervalo de 0 a 360°. E por fim uma rotação ao redor de z_1 no intervalo de 0 a 180°.

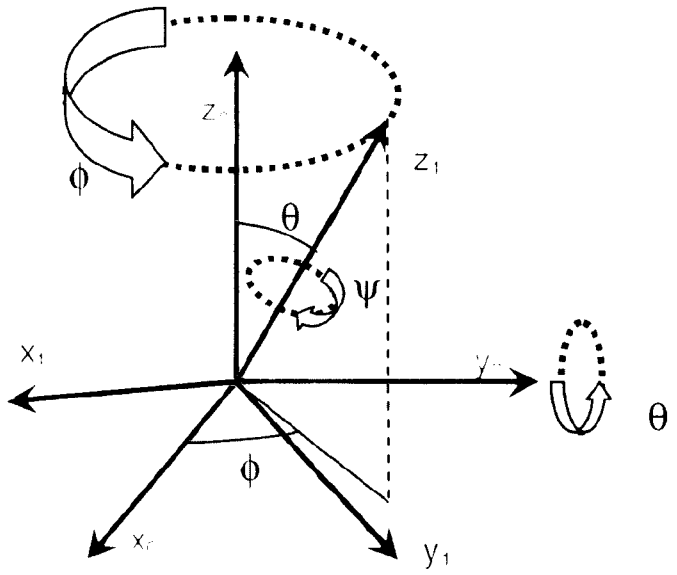


Figura 2.6: Varredura das orientações dos sistemas de coordenadas sobre um hemisfério para otimização da orientação das populações dos orbitais d.

A rotação de esféricos harmônicos complexos é calculada com a equação:

$$Y_l^m(\theta', \phi') = \sum_{m'=-l}^{l} Y_{lm'}(\theta, \phi) D^{(l)}_{m',m}(\alpha, \beta, \gamma) \tag{2.46}$$

em que $Y_{lm}(\theta', \phi')$ e $Y_{lm'}(\theta, \phi)$ são, respectivamente, os esféricos harmônicos no sistema de coordenadas antes e depois da rotação pelos ângulos de Euler α, β e γ (Figura 2.5); $D^{(l)}_{m',m}(\alpha, \beta, \gamma)$ é uma matriz de tamanho $(2l+1) \times (2l+1)$ do grupo irredutível de rotações:

$$D^{(l)}_{m',m}(\alpha, \beta, \gamma) = e^{-im'\alpha} d^{(l)}_{m',m}(\beta) e^{-im\gamma}, \tag{2.47}$$

e os elementos da matriz $d^{(l)}_{m',m}(\beta)$ são calculados pela equação:

$$\begin{aligned} d^{(l)}_{m',m}(\beta) &= \left[\frac{(l+m')!(l-m')!}{(l+m)!(l-m)!}\right]^{\frac{1}{2}} (-1)^{(m'-m)} \\ & \sum_{k=max(0,m-m')}^{min(l-m',l+m)} (-1)^k \left(\frac{(l+m)!}{k!(l+m-k)!}\right) \\ & \left(\frac{(l-m)!}{(m'-m+k)!(l-m'-k)!}\right) \left[\cos\left(\frac{\beta}{2}\right)\right]^{(2l-m'+m-2k)} \left[\sin\left(\frac{\beta}{2}\right)\right]^{(2k-m+m')}. \end{aligned} \tag{2.48}$$

A matriz que transforma os parâmetros multipolares é a transposta inversa da matriz D, coincidente com a original porque a matriz D é unitária.

2.5.3 População dos Orbitais d

As populações dos orbitais d é calculada por:

$$\begin{vmatrix} d_{z^2} \\ d_{xy} \\ d_{yz} \\ d_{x^2-y^2} \\ d_{xz} \end{vmatrix} = M \begin{vmatrix} Y_{00} \\ Y_{20} \\ Y_{22} \\ Y_{40} \\ Y_{42} \\ Y_{44} \end{vmatrix} \tag{2.49}$$

em que

$$M = \begin{vmatrix} 0.200 & 1.04 & 0.00 & 1.40 & 0.00 & 0.00 \\ 0.200 & 0.520 & 0.943 & -0.931 & 1.11 & 0.00 \\ 0.200 & 0.520 & -0.943 & -0.931 & -1.11 & 0.00 \\ 0.200 & -1.04 & 0.00 & 0.233 & 0.00 & 1.57 \\ 0.200 & -1.04 & 0.00 & 0.233 & 0.00 & -1.57 \end{vmatrix} \tag{2.50}$$

Coppens [5] página 317.

As populações dos orbitais d são calculados a partir do modelo multipolar em todas as orientações determinadas com o algoritmo dentro da grade em θ, ϕ e ψ, conforme descrito no artigo *Acta Cryst. A59, 127-131.*

Capítulo 3

Métodos *Ab Initio*

3.1 Equação de Schröedinger e Hamiltoniano

A equação de Schröedinger independente do tempo para um sistema quântico é:

$$H\psi = E\psi \tag{3.1}$$

em que H é o Hamiltoniano, E é a energia e ψ é a função de onda do sistema. Para uma molécula isoladamente, o Hamiltoniano total é dado por:

$$H = -\frac{1}{2}\sum_{A}[\frac{M_e}{M_A}\nabla_A^2 + V(R_A)] + \sum_{A<B}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2}\sum_{A,i}\frac{Z_A}{r_{Ai}} - \sum_{i}\nabla_i^2 + \sum_{i<j}\frac{1}{r_{ij}} \tag{3.2}$$

em que M_A e M_e são as massas nuclear e eletrônica, respectivamente; A e B denotam núcleos, i e j denotam elétrons; R_{AB} é a distância internuclear de A a B; Z_A é a carga do núcleo A; r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j; ∇_A^2 é o operador Laplaciano sobre as coordenadas nucleares e ∇_i^2 é o operador Laplaciano sobre

as coordenadas eletrônicas. O primeiro termo de H é a energia cinética de cada núcleo; o segundo termo é a resultante das forças externas sobre o núcleo (usualmente zero); o terceiro e o quinto termo são a repulsão eletrostática entre núcleos elétrons, respectivamente; e o quarto termo é a energia cinética do elétron i.

3.2 A aproximação de Born-Oppenheimer

O Hamiltoniano fica simplificado quando é escrito em unidades atômicas e com os Hamiltonianos nuclear e eletrônico separados:

$$H_N = -\frac{1}{2}\sum_A \nabla_A^2 + V(R_A) \tag{3.3}$$

$$H_e = \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \frac{1}{2}\sum_{A,i} \frac{Z_A}{r_{A,i}} - \frac{1}{2}\sum_i \nabla_i^2 + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \tag{3.4}$$

e constroe-se uma função de onda resultante do produto das funções de onda nuclear e eletrônica $\psi = \psi_N \psi_e$. Com essa aproximação, H_N é função somente de R_A e H_e é função somente de r_i. Com a aproximação de Born-Oppenheimer as coordenadas R_A são constantes vistas do referencial dos elétrons. Com isso, os autovalores de H_e serão função de R_A:

$$H_e \psi_N \psi_e = \epsilon_e(R_A)\psi_N \psi_e \tag{3.5}$$

Se o Hamiltoniano total é aplicado à nova função de onda temos:

$$H\psi_N \psi_e = [H_N + \epsilon_e(R_A)]\psi_N \psi_e \tag{3.6}$$

se a força externa é desprezada do termo H_N, temos:

$$H_N \psi_N \psi_e \cong \sum_A \psi_e \nabla_A^2 \psi_N + O(\frac{M_e}{M_p}) \tag{3.7}$$

o primeiro termo é a energia cinética apenas dos núcleos e o segundo termo é da ordem da razão entre as massas do elétron e do próton que pode ser desprezada.

$$H_N = \epsilon_N \psi_N \tag{3.8}$$

com ϵ_N a energia cinética nuclear.

Na aproximação de Born-Oppenheimer o movimento dos núcleos é desacoplada do movimento dos elétrons, e o movimento dos núcleos pode ser desprezado. Esta aproximação é válida porque a razão das massas eletrônica e proteônica é 1/1836, dessa forma, o movimento nuclear é desprezível em comparação ao movimento eletrônico.

3.3 A aproximação de Orbitais Moleculares

Para resolver a equação de Schröedinger para um sistema de muitos elétrons, na aproximação de orbitais moleculares é construída uma solução aproximada para o sistema de muitos corpos em termos da função de onda dependente das coordenadas de um dos elétrons. Em um sistema de N elétrons, essa aproximação consiste em escrever as N soluções para um elétron ψ_1, ψ_2 ... ψ_N e contruir a função de onda total como produto das N equações:

$$\psi_e(r_1 \dots r_N) = \sum_k^{N!} (-1)^P P_k \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \tag{3.9}$$

o expoente P assegura a antisimetrização da função de onda para permutação entre elétrons, devido ao princípio de Exclusão de Pauli. $\psi_i(r_i)$ denota o estado quântico de uma partícula, é um vetor de estado num espaço de $3N$ dimensões. Esta combinação pode se escrita como um determinante de Slater (por isso é chamada de função de onda de único determinante):

$$\psi(r_1 r_2 \ldots r_N) = \wp \begin{pmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \ldots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_N(r_2) & \ldots & \psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_2) & \ldots & \psi_N(r_N) \end{pmatrix} \tag{3.10}$$

A energia total do sistema é determinada por:

$$E = \langle \psi_e | H_e | \psi_e \rangle = \int \psi_e^\star(r_1 \ldots r_N) H_e \psi_e(r_1 \ldots r_N) dr_1 \ldots dr_N \tag{3.11}$$

3.4 Princípio Variacional

Nesta aproximação, utilizando a ortogonalidade das funções de onda $\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}$ é determinada a solução para $\varphi_i(r_j)$. Essa condição é aplicada como multiplicadores de Lagrange ϵ_{ij} na minimização de energia. Os multiplicadores estão associados à energia para remover a partícula i do sistema, pelo teorema de Koopman. A minimização da energia é feita com as equações de Hartree-Fock (HF). Expande-se linearmente a função de onda de um elétron no conjunto das funções de base $\chi_\mu \equiv \varphi_i$ pela equação:

$$\varphi_i(r_i) = \sum_{i\mu} c_{i\mu} \chi_\mu(r_i) \tag{3.12}$$

e minimiza-se a energia total com respeito aos parâmetros variacionais $c_{i\mu}$ sujeitos à ortogonalidade da função de onda total $\langle\chi_\mu|\chi_\nu\rangle = \delta_{\mu\nu}$. A solução dessa minimização, com os multiplicadores de Lagrange $\epsilon_{\mu\nu}$ (também associados à energia necessária para remover o elétron i elétrons do sistema) é expressa algebricamente pelas equações de Hartree-Fock-Roothaan (HFR):

$$\sum_\nu (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{i\nu} = 0 \tag{3.13}$$

com os parâmetros variacionais $c_{i\nu}$, $F_{\mu\nu}$ a matriz de Fock dada por:

$$F\mu\nu = H_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} D_{\lambda\sigma}[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)] \tag{3.14}$$

com a matriz densidade $D_{\lambda\sigma} = \sum_i c_{i\lambda} c_{i\sigma}$, a matriz de superposição $S_{mu\nu}$ surge da não ortogonalidade das funções base. As equações HFR podem ser escrita na forma matricial por:

$$FC = SCE \tag{3.15}$$

em que C é a matriz de coeficiente *variacionais* $c_{i\nu}$ e E é a energia. A solução desta equação matricial é feita por diagonalização. Para a solução é preciso resolver as integrais de superposição entre diferente estados eletrônicos χ_μ e χ_ν:

$$S_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^\star(r_i)\chi_\nu(r_i)dr_i \tag{3.16}$$

as integrais da energia cinética de um elétron:

$$T_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^\star(r_i)[-\frac{1}{2}\nabla_i^2]\chi_\mu(r_i)dr_i \tag{3.17}$$

a integral de atração de Coulomb entre um elétron e os núcleos:

$$V_{\mu\nu} = \int \chi_\mu^\star(r_1)[\sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}]\chi_\nu(r_1)dr_1 \tag{3.18}$$

e as integrais bieletrônicas de repulsão de Coulomb e de indistinguibilidade de partículas quânticas:

$$V_{\mu\nu\lambda\sigma} = (\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \chi_\mu^\star(r_1)\chi_\nu^\star(r_2)[\frac{1}{r_{12}}]\chi_\lambda(r_1)\chi_\sigma(r_2)dr_1dr_2. \tag{3.19}$$

As equações HFR são resolvidas iterativamente a partir de uma solução inicial aproximada para os parâmetros variacionais c_i; são calculadas as matrizes $F_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$ e resolvidas as equações HFR para ϵ_i e $c_{\mu\nu}$ e então ciclicamente até a convergência de ϵ_i ou c_i.

A solução apresentada acima não distingue entre camadas fechadas ou abertas. A distinção entre estes casos é feita no tratamento das *funções base*. O cálculo mais simples trata somente camadas fechadas e é chamado Hartree-Fock restrito (RHF), em que o problema de simetria de spin é removida. Cálculo de camadas abertas é chamado de Hartree-Fock não restrito (UHF) ou Hartree-Fock de Spin não restrito (SUHF), para os quais as equações são praticamente as mesmas.

Todas as variantes do precedimento auto consistente (SCF) de Hartree-Fock são de único determinante. Aproximações que incluem muitas configurações (muitos determinantes) são chamadas de Multi Configuração SCF (MCSF). Ambos métodos são para todos os elétrons, em que cada orbital é representado por uma função ou combinação linear de funções. Para sistemas grandes os elétrons do core são representados por uma única função, o potencial efetivo do core.

Nas aproximações de HF os cálculos são, no nosso caso, não relativísticos, ou seja, não incluem acoplamento spin-órbita. Cálculos relativísticos são a formulação

Dirac-Fock.

Os maiores problemas de cálculos *ab initio* são relacionados às funções base devido à erros de superposição, validação física, graus de liberdade, cobertura do espaço de Hilbert, polarização e difusibilidade.

3.5 Funções Base

Todos os métodos apresentados acima não particularizam o uso de quaisquer funções de base. O conceito de funções base mínimas implica no uso de uma função para cada orbital e uma base extendida implica no uso de uma combinação linear de funções para formar cada orbital. O requisito principal é de que as funções base representem todo espaço de Hilbert.

As soluções da equação de Schröedinger para um sistema de um elétron é dada pela equação:

$$\varphi(r,\theta,\phi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta,\phi) \tag{3.20}$$

escrito para coordenadas esféricas com origem no núcleo e $Y_{lm}(\theta,\phi)$ os esféricos harmônicos como solução da parte angular são definidos por:

$$Y_{lm}(\theta,\phi) = \Theta_{lm}(\theta)\Phi_m(\phi) \tag{3.21}$$

No espaço real são descritas por:

$$\Theta_{lm}(\theta) = \left[\frac{(2l+1)(l-m)!}{2(l+m)!}\right]^{\frac{1}{2}} P_l^m(\cos\phi)$$

$$\Phi_m(\phi) = \begin{bmatrix} \pi^{-\frac{1}{2}}\sin(m\phi), & m < 0 \\ (2\pi)^{-\frac{1}{2}}, & m = 0 \\ \pi^{-\frac{1}{2}}\cos(m\phi), & m > 0 \end{bmatrix} \tag{3.22}$$

em que $P_l^m(\cos\phi)$ são os polinômios de Legendre associados. A parte radial é um polinômio em r com decaimento exponencial:

$$R_{nl}(r) = (2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}[(2n)!]^{\frac{1}{2}} r^{n-1} e^{-\zeta r} \tag{3.23}$$

que são funções alternativas às soluções do átomo de hidrogênio sem nós. A constante ζ é definida por:

$$\zeta = \frac{Z - s}{n^\star} \tag{3.24}$$

em que Z é o número atômico, s é uma constante de blindagem e $n^\star$ é um número quântico principal efetivo. Orbitais construídos com essa função são chamados Slater Type Orbital (STO).

O termo *orbital atômico* foi substituído por *funções base*. Inicialmente, os orbitais de Slater (STO, *Slater Type Orbital*) eram usados como funções de base devido a sua similaridade com os orbitais atômicos do átomo de hidrogênio. STO são descritos por uma função cuja parte angular é representada por esféricos harmônicos, em coordenadas esféricas é dado por:

$$\phi_i(\zeta, n, l, m; r, \theta, \varphi) = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_{lm}(\theta, \phi) \tag{3.25}$$

em que N é uma constante de normalização, ζ é o exponente. r, θ e ϕ são coordenadas esféricas e Y_{lm} é o termo de momento angular (harmônicos esféricos que descrevem a forma da distribuição de carga). Os n, l e m são os números quânticos

principais, de momento angular e magnético, respectivamente. Funções do tipo STO não são adequadas para o cálculo de integrais bieletrônicas. Para resolver essa limitação, são introduzidos os Orbitais de tipo Gaussiana (GTO, *Gaussian Type Orbital*). O ajuste das STO's são feitas somando um certo número de gaussianas (GTO) com diferentes expoentes. Com uma contração de 4 ou 5 GTO's para representar uma STO a resolução de integrais bieletrônicas é mais rápida. GTO's são também chamadas gaussianas cartesianas, e descritas por:

$$g(\alpha, l, m, n, x, y, z) = Ne^{-\alpha r^2} x^l y^m z^n \tag{3.26}$$

em que N é uma constante de normalização, α e o expoente. x, y e z são coordenadas cartesianas.Os l, m e n não são números quânticos mas simples expoentes das coordenadas cartesianas:

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2 \tag{3.27}$$

Funções gaussianas não formam orbitais atômicos realmente mas são funções simples, e por isso, aumentam a velocidade dos cálculos de integrais bieletrônicas. São melhor denominadas gaussianas primitivas. As principais diferenças estão na falta do fator r^{n-1}, exponencial da posição radial, o r^2 na função exponencial e o momento angular representado por funções cartesianas simples. Apesar do fator r^{n-1} inexistir, uma única gaussiana é suficiente para aproximar os orbitais: $1s$, $2p$, $3d$, $4f$ e outros. Para outros orbitais, combinações de gaussianas podem aproximar corretamente propriedades nodais dos orbitais atômicos. Algumas funções possíveis

são escritas abaixo nas equações:

$$
\begin{aligned}
\phi_{1s} &= Ne^{-\alpha r^2}, \\
\phi_{2s} &= Ne^{-\alpha r^2}, \\
\phi_{2p_x} &= Nxe^{-\alpha r^2}, \\
\phi_{2p_y} &= Nye^{-\alpha r^2}, \\
\phi_{2p_z} &= Nze^{-\alpha r^2}, \\
\phi_{3d_{xx}} &= Nx^2e^{-\alpha r^2}, \\
\phi_{3d_{xy}} &= Nxye^{-\alpha r^2}, \\
\phi_{3d_{xz}} &= Nxze^{-\alpha r^2}, \\
\phi_{3d_{yy}} &= Ny^2e^{-\alpha r^2} \\
\phi_{3d_{yz}} &= Nyze^{-\alpha r^2}, \\
\phi_{3d_{zz}} &= Nz^2e^{-\alpha r^2}
\end{aligned}
\tag{3.28}
$$

3.6 Ajuste de Funções Base às de Slater

O conjunto de funções de base mais simples, também chamado de base reduzida, é o *STO-nG*. Cada orbital de Slater é expandido por mínimos quadrados por um grupo de n gaussianas. Expoentes e coeficientes de contração (ou de expansão) são obtidos para cada átomo com desvantagem de perda de informação devido ao uso do reduzido número de parâmetros.

Outro conjunto de funções de base implementado em programas de cálculos quânticos é feito a partir de *STO-nG* mas com expoentes e coeficientes de contração otimizados com minimização de energia, chamado LEMAO: *Least Energy Minimized Atomic Orbitals.* Nessa aproximação, são incluídos mais de uma contração de gaussianas para expandir a função de onda de valência. Com o aumento da flexibilidade do modelo dos elétrons de valência é possível tratar interações

IESC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

intermoleculares. Esse tipo de conjunto de funções de base é chamado "valence split"(divisão da camada de valência), por exemplo, para o conjunto *4-31G* são contraídas 4 gaussianas para ajustar o orbital *1s*, 3 gaussianas para a camada *2p* e 1 gaussiana para a camada *p'*. No conjunto *6-31G* são contraídas 6 gaussianas para ajustar o orbital *1s*, 3 gaussianas para a camada *2p* e 1 gaussiana para a camada *p'*.

A adição de funções representando orbitais *d* ou *f* permite que o modelo tenha flexibilidade para descrever efeitos de polarização, se esse for o caso, a nomenclatura do conjunto de funções de base recebe um asterisco ($\star$) para cada orbital adicionado, como exemplo: *6-31G**. Funções difusas são adicionadas para ajustar a calda da função de onda existente no orbital de Slater. Para indicar a adição de uma função difusa a nomenclatura recebe um sinal de mais (+), exemplo: *6-31+G**, para cada função adicionada.

Parte II

Experimental

Capítulo 4

Estruturas Moleculares

O objetivo da inclusão deste capítulo sobre estruturas moleculares é apresentar os resultados de dois trabalhos originais que tiveram publicações durante o doutorado e a coleta de dados de difração de raios-X à alta resolução de duas estruturas: Cu(II)-L-alanil-L-valina e Taurina. A estrutura do composto *Pentacyclododecane Acetates*, entre outras estruturas, foi resolvida como introdução às técnicas de cristalografia para determinação de estruturas, para o estudo comparativo pela superposição com outro derivado da mesma molécula [9]. A segunda molécula, *6-Aminopyridine-3-thiol*, foi resolvida em colaboração com um pesquisador do Grupo de Cristalografia para posterior determinação da densidade eletrônica à alta resolução, devido ao interesse biológico do composto. Este trabalho foi publicado [10] e recebeu duas citações [11, 12].

4.1 Resolução das Estruturas Moleculares

Todas as estruturas foram resolvidas com dados coletados no difratômetro KappaCCD, usando radiação de comprimento de onda 0.71073 Å da linha Kα do Mo. O resfriamento rápido por fluxo de nitrogênio vaporizado foi utilizado para fixar os

cristais embebidos em óleo mineral na fibra de vidro (conhecido como "fast frozen method"). O fluxo de nitrogênio também foi utilizado para manter a amostra a 100 K e reduzir o efeito térmico sobre as intensidades dos feixes de raios-X espalhados. A estratégia para coleta de dados foi sempre calculada para o grupo espacial triclínico $P1$, com redundância 2 na média de 50% das reflexões observadas.

4.1.1 Coleta de Dados para Estudo da Densidade de Carga

Para determinar a densidade de carga é preciso coletar dados com alta resolução ($\frac{\sin\theta}{\lambda} \geq 1.0\text{Å}^{-1}$). Para estas coletas, devido à saturação do detetor CCD com longos tempos de exposição às reflexões intensas, foram separadas duas regiões: uma de baixa resolução (BR) com $\theta \leq 45^o$, e outra de alta resolução (AR), no intervalo $35^o \leq \theta \leq 65^o$ e tempo de exposição mais longo. A intersecção das regiões é feita para escalonar os dois conjuntos de dados.

Os parâmetros de cela foram determinados com 10 exposições de 20 s para BR e 60 s para AR. As diferenças entre os parâmetros de cela refinados com cada conjunto de dados (BR e AR), separadamente, estão dentro da ordem de grandeza das incertezas associadas. A localização e a integração dos picos de difração foram feitas com o programa HKL2000 [13]. Durante a integração dos dados, foram refinados os parâmetros de cela, do feixe de raios-X, do detetor, a mosaicidade e a rotação do cristal. Nas fotos da região de alta resolução a integração foi feita com o parâmetro de elongação de área 0.7. Essa opção evita erros sistemáticos nas intensidades devido à separação angular entre as linhas $K\alpha_1$ e $K\alpha_2$ da radiação do molibdênio. O escalonamento das reflexões foi feito com o programa HKL2000 [13] em duas etapas (o programa escalona simultaneamente até 2000 exposições). Os dados foram corrigidos por espalhamento anômalo, polarização e fator de Lorentz mas não por absorção. Somente os dados da região BR foram utilizados na deter-

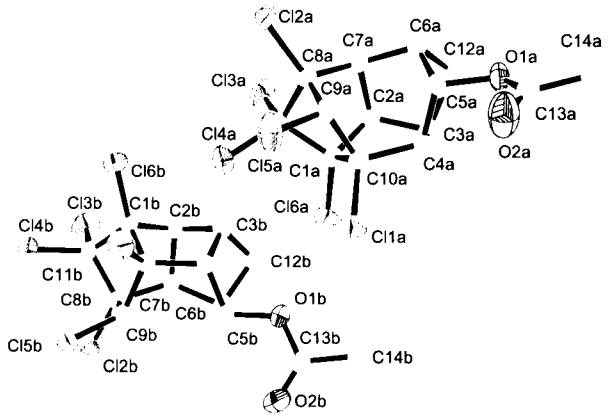


Figura 4.1: Unidade Assimétrica da Estrutura Molecular dos Compostos Pentacyclododecane Acetates de Quiralidade Oposta. As Duas Moléculas São Independentes.

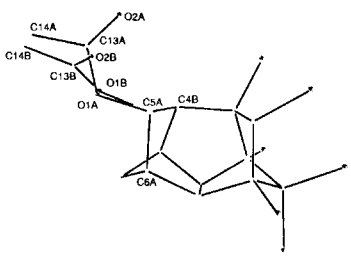
minação das estruturas. Os refinamentos dos parâmetros estruturais foram feitos com o programa Shelx-97/2 [14] e os cálculos geométricos com Platon [15].

As estruturas foram resolvidas por método de Patterson e mapa Fourier diferença com SIR-92 [16]. Os átomos não hidrogenóides foram refinados anisotropicamente e os hidrogênios foram refinados isotropicamente ou vinculados aos parâmetros térmicos dos átomos em que estão ligados por "riding mode constraints". Todos os hidrogênios foram fixados com distâncias de ligação resolvida por difração de nêutrons [17].

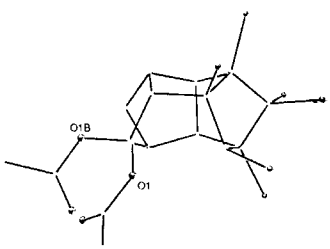
4.2 Pentacyclododecane Acetates

Estes sistemas policíclicos de anéis fundidos formam modelos importantes para investigação de ligações de longo e curto alcance. Os compostos derivados de pentaciclododecano, a *half-cage*, é um exemplo. Foi determinada a estrutura do composto $C_{14}Cl_6H_{12}O_2$, cuja estereoquímica é comparada com outro composto

estereoisomérico derivado da mesma "half-cage" [18]. O composto cristaliza no grupo espacial centro-simétrico $P2_1/n$, com duas moléculas independentes na unidade assimétrica (Figura 4.1). Estas moléculas, só diferem numa rotação do grupo acetato em torno da ligação sigma C-O, como mostra a figura 4.2, em que as "half-cages"estão superpostas. A estrutura comporta moléculas das duas quiralidades, ambas são diferentes do estereoisômero que cristaliza no grupo espacial $P2_1$. A diferença entre os dois estereoisômeros de mesma quiralidade é a posição do grupo acetato *outside* na molécula deste trabalho e *inside* no estereoisômero (Figura 4.2).



(a) Estruturas de quiralidade Inversa e Acetato *inside*



(b) Estruturas de quiralidade Inversa e Acetato *inside-outside*

Figura 4.2: Superposição da half-cages.

4.3 6-Aminopyridine-3-thiol

Em estudos sobre a supressão da reprodução dos parasitas Schistosoma mansoni e Trypanosoma cruzi, vários compostos contendo enxofre foram testados [19]. Ensaios

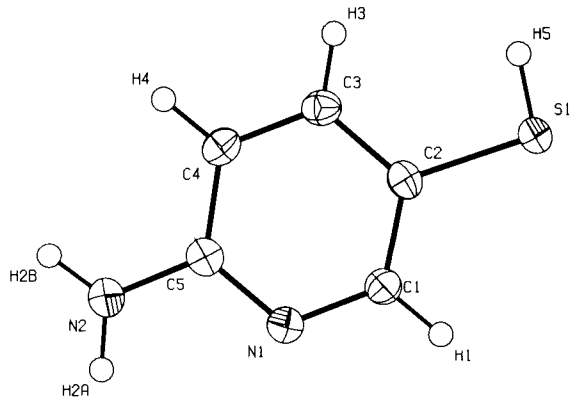


Figura 4.3: Estrutura Molecular do composto 6-Aminopyridine-3-thiol.

enzimáticos mostraram que dithiocarbamatos são capazes de inibir a atividade da enzima Superoxide Dismutase. Esta enzima é encontrada em S. mansoni e T. cruzi e pode ter função importante no sistema imunológico do parasita contra a resposta imunológica do organismo hospedeiro [20,21]. A preparação desses dithiocarbamatos, derivados de aminas, gera produtos secundários de reação, as thiol-pyridinas, que também são ativas contra schistosomas [22]. A modelagem dessa molécula em multipólos para determinação de propriedades da densidade eletrônica não foi possível porque o espalhamento apresentado pelos cristais é desprezível em ângulos acima da resolução de 0.7 $Å^{-1}$.

4.4 O complexo Cu(II)-L-alanil-L-valina

Essa estrutura foi originalmente resolvida e publicada com dados de baixa resolução [23]. Foram feitas duas coletas de dados de difração de raios-X para determinar a densidade de carga: no difratômetro KappaCCD e no anel síncrotron, NSLS no laboratório Brookhaven, com comprimento de onda 0.394 Å. Os resul-

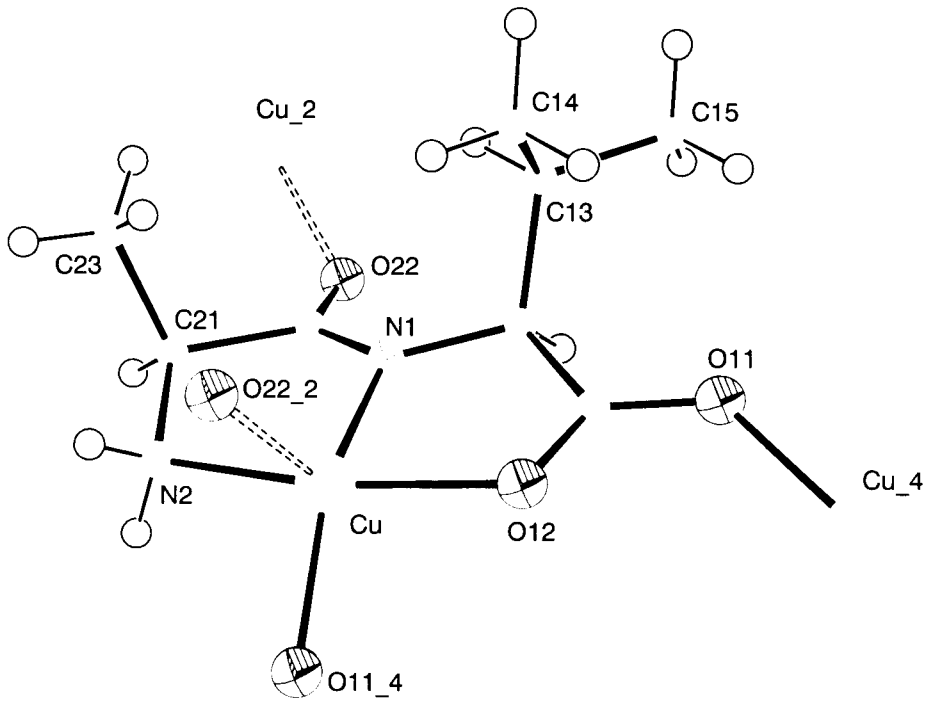


Figura 4.4: Estrutura molecular do complexo *Cu(II)-L-alanil-L-valina* e cobre no sítio de coordenação piramidal quadrada distorcida. Os átomos Cu_4, Cu_2, $O22_2$ e $O11_4$ são gerados por simetria.

tados correspondentes aos dados coletados no KappaCCD são omitidos porque os resultados com a radiação síncrotron são de melhor qualidade, devido a temperatura de He vaporizado e menor comprimento de onda da radiação síncrotron.

4.4.1 Coleta de Dados com o Difratômetro KappaCCD

Um monocristal foi dissolvido em água destilada até atingir formato aproximadamente esférico. Essa forma garante que a anisotropia da absorção seja minimizada. Para as coletas de dados o tempo de exposição foi de 40 s para BR e 120 s para AR. Os detalhes do cristal, coleta de dados e refinamento convencional estão na Tabela 4.1. O sítio de coordenação do cobre é mostrado na figura 4.4.

Tabela 4.1: Dados do cristal, coleta de dados e refinamento do complexo *Cu(II)-L-alanil-L-valina.*

Cristal	
Fórmula empírica	$C_8H_14N_2O_3Cu$
Massa molecular	249.75
Sistema cristalino	Ortorômbico
Grupo espacial	$P2_12_12_1$
Cela unitária	a = 9.3900(2) Å
	b = 10.0050(2) Å
	c = 10.6320(2) Å
Volume	998.84(5) $Å^3$
Z, densidade calculada	4, 1.661 Mgm^{-3}
Coeficiente absorção	2.169 mm^{-1}
F(000)	516
Tamanho	$\phi \approx 0.05\,mm$
Coleta de Dados	
Limite coleta θ	14.7 a 27.49 ^{o}
Temperatura	100(2) K
Comprimento de onda	0.71073 Å
Índices limites	$0 \leq h \leq 11$
	$0 \leq k \leq 11$
	$0 \leq l \leq 12$
Reflexões coletadas / únicas	2174/ 1087
R(int)	0.0247
Completeza em $\theta = 24.98^o$	76.4 %
Refinamento	
Método de refinamento	Full Matrix Least Squares on F^2
Dados / vínculos / parâmetros	1087 / 14 / 184
Goodness-of-fit on F^2	1.061
Índices R finais $[I > \sigma(I)]$	R1 = 0.0116, wR2 = 0.0321
Índices R (todos dados)	R1 = 0.0117, wR2 = 0.0322
Maiores pico e vale	0.300, -0.265 $eÅ^{-3}$

4.4.2 Coleta de Dados no Síncrotron

Um cristal de boa qualidade cristalina foi selecionado para o experimento de difração de raios-X com radiação síncrotron na linha SUNY X3 A1 na Fonte Nacional de Luz Síncrotron (NSLS) do Laboratório Nacional de Brookhaven, NY, USA. O cristal foi colado na extremidade de uma fibra de vidro de 10 μm de diâmetro e

Tabela 4.2: Detalhes da coleta de dados do complexo Cu(II)-L-alanil-L-valina no síncrotron no NSLS.

Coleta de Dados	
Temperatura	17(2) K
Cela unitária	a = 9.402(2) Å
	b = 9.982(2) Å
	c = 10.636(2) Å
Índices da coleta de dados	$-31 \leq h \leq 31$
	$-30 \leq k \leq 29$
	$-35 \leq l \leq 34$
Volume	998.2(3) $Å^3$
Z	4
Densidade calculada	1.662 Mg m^{-3}
Reflexões coletadas / únicas	127368 / 33558
Completeza Média	86.9 %
Mínima / Máxima resolução	0.069 / 1.665 $Å^{-1}$
Completeza $\frac{\sin(\theta)}{\lambda}$=1.666 $Å^{-1}$	46.8 %
Completeza $\frac{\sin(\theta)}{\lambda}$=1.4055 $Å^{-1}$	93.4 %
Multiplicidade media $\langle N \rangle$	3.9

montado num difratômetro de quatro ciclos HUBER D-511.1, equipado com detector de área CCD Bruker Smart 1000 de 1024x1024 pixels. A amostra foi resfriada até 17 K por fluxo contínuo de hélio vaporizado. A radiação síncrotron proveniente de um dipólo magnético é monocromada com um cristal de silício por reflexão na família de planos de Bragg (220). O comprimento de onda selecionado é 0.394 Å. Três conjuntos de dados foram coletados: dois com o centro da CCD em $\theta = 30\ ^o$ e o último em $\theta = 45\ ^o$. Cada exposição da CCD foi exposta por 2 s, com oscilação de 0.3 ^{o} e passo de 0.3 ^{o} ao redor do eixo ϕ, formando uma volta completa. A coleta de dados foi executada com o pacote de programas da Bruker AXS [24].

Os 3 conjuntos de dados foram corrigidos separadamente pelo fator de Lorentz e polarização com o pacote Saint Plus da Bruker [25]. Foi aplicada correção das intensidades devido à anisotropia por incidência oblíqua na superfície de fósforo da CCD com o programa Oblique [26]. A correção por absorção do cristal foi feita

usando método de integração gaussiana em 1200 pontos com as faces indexadas [(101), (10$\bar{1}$), (010)], com o programa XPREP da Bruker [25]. O coeficiente de absorção calculado é de 1.13 mm^{-1} e o tamanho do cristal $0.035 \times 0.07 \times 0.11$ mm^3.

Os três conjuntos de dados foram concatenados e escalonados com o programa Sortav [27], no grupo pontual 222. O grupo espacial é $P2_12_12_1$, acêntrico, com informações importantes do espalhamento anômalo contidas nos pares de Friedel e utilizar outro grupo pontual, por exemplo *mmm*, eliminaria essa informação. Os detalhes da coleta de dados são mostrados na Tabela 4.2.

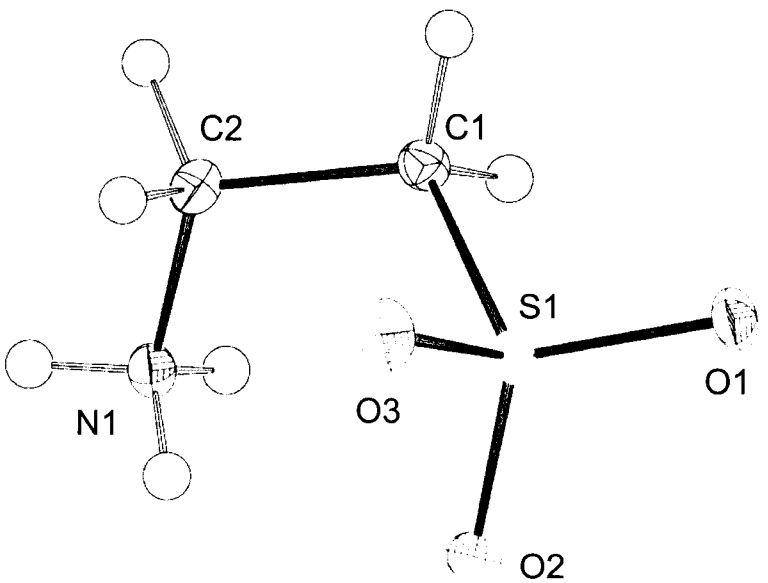


Figura 4.5: Estrutura Molecular da Taurina.

4.5 A molécula de Taurina

Os cristais de taurina foram re-cristalizados em água destilada. Um cristal de faces regulares e de boa qualidade cristalina foi escolhido e fixado no goniômetro como descrito acima. Os dados foram coletados com exposição 15 s para a região de

BR e 120 s para a região de AR. Os detalhes do cristal, da coleta de dados e do refinamento estão na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Dados do cristal, coleta de dados e refinamento da estrutura da Taurina.

Cristal	
Fórmula empírica	$C_2H_7NO_3S$
Massa molecular	125.15
Sistema cristalino	Monoclínico
Grupo espacial	$P2_1/c$
Cela unitária	a = 5.269(1) Å
	b = 11.644(1) Å
	c = 7.800(1) Å
	β = 93.97(1) ^{o}
Volume	477.4(1) Å^3
Z, Densidade calculada	4, 1.741 Mg m^{-3}
Coeficiente de absorção	0.567 mm^{-1}
F(000)	264
Tamanho do cristal	0.05 x 0.07 x 0.16 mm
Coleta de dados	
Limite de coleta em	3.15 a 62.74 ^{o}
Temperatura	100(2) K
Comprimento de onda	0.71073 Å
Limite nos índices	$0 \leq h \leq 20$
	$-29 \leq k \leq 29$
	$-19 \leq l \leq 19$
Reflexões col./ únicas	24375 / 7425
R(int)	0.0371
Completeza para $\theta = 62.74^o$	95.0 %
Refinamento	
Método de refinamento	Full-matrix least-squares on F^2
Dados/vínculos/parâm.	7425 / 7 / 92
Goodness-of-fit on F^2	1.073
Índices finais R[$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0270, wR2 = 0.0872
Índices R (todos os dados)	R1 = 0.0373, wR2 = 0.0962
Maior pico e buraco na dif.	0.739, -0.987 eÅ^{-3}

A estrutura da Taurina (Figura 4.5) apresenta a conformação gauche e a característica zwitterion como reportado na literatura [28,29]. Os parâmetros geométricos e comprimentos de ligação são muito parecidos aos parâmetros resolvidos por di-

fração nêutrons à temperatura ambiente (Tabela 4.4).

Tabela 4.4: Comprimentos de ligação (Å), ângulos de ligação (^{o}) selecionados, e ângulo diédrico principal.

Ligação	raios-X	Neutrons [a]	Ângulo	raios-X	Neutrons
S(1)-O(1)	1.4693(4)	1.471(9)	O(2)-S(1)-O(3)	113.01(2)	113.8(6)
S(1)-O(2)	1.4532(3)	1.452(9)	O(2)-S(1)-O(1)	113.83(2)	112.1(6)
S(1)-O(3)	1.4691(3)	1.452(12)	O(3)-S(1)-O(1)	110.80(2)	111.3(6)
S(1)-C(1)	1.7823(4)	1.784(10)	O(1)-S(1)-C(1)	105.70(2)	105.6(6)
C(1)-C(2)	1.5243(5)	1.527(6)	O(2)-S(1)-C(1)	106.96(2)	106.6(6)
N(1)-C(2)	1.4903(5)	1.475(6)	O(3)-S(1)-C(1)	105.86(2)	106.9(5)
			C(2)-C(1)-S(1)	112.58(3)	112.2(4)
			N(1)-C(2)-C(1)	112.24(3)	113.4(4)

Ângulo diédrico	raios-X	Neutrons
S(1)-C(1)-C(2)-N(1)	-70.99(4)	-69.4

[a]Referência: [30]

Capítulo 5

Densidade de Carga

A técnica de difração de raios-X foi utilizada com sucesso pela primeira vez por Bragg no estudo estrutural de sais. Desde então, milhares de estruturas moleculares têm sido resolvidas com a técnica. O estudo de DC é um complemento ao estudo estrutural em que informações precisas sobre as ligações químicas são derivadas pela mesma técnica mas com formalismo diferente.

5.1 Cu(II)-L-alanil-L-valina

O complexo de cobre com pequenos peptídeos como ligantes é uma importante sonda para a análise de características químicas bioinorgânicas do metal. O estudo da densidade de carga à alta resolução e o cálculo de propriedades a partir do modelo ajustado aos dados de difração de raios-X, são importantes para entender o funcionamento do complexo em sistemas maiores, as metaloproteínas, e para a interpretação de resultados espectroscópicos em termos da distribuição eletrônica, ocupação dos orbitais e transferência de carga. O átomo de cobre está num sítio de coordenação piramidal quadrado distorcido, com número de coordenação 5, e o plano do dipeptídeo está aproximadamente alinhado aos lóbulos do orbital $3d_{x^2-y^2}$

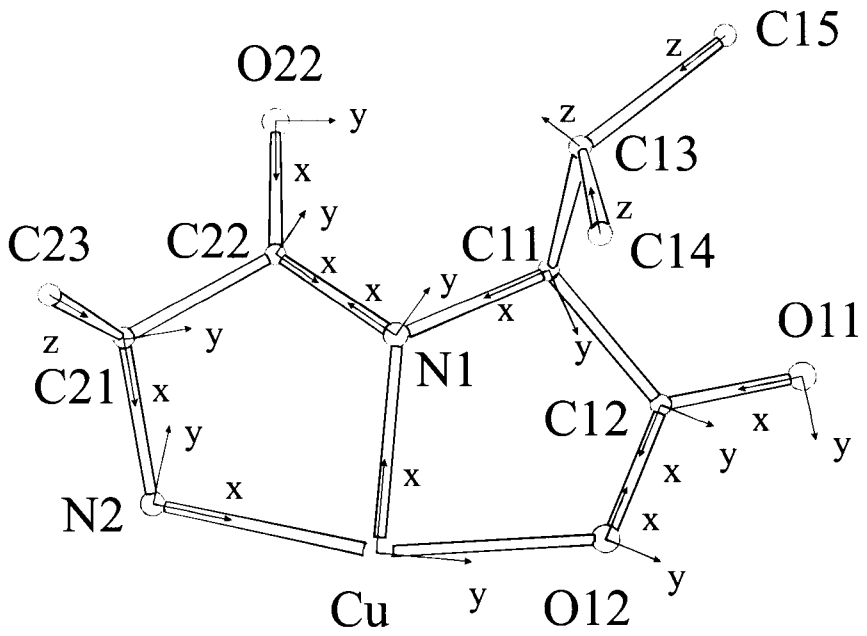


Figura 5.1: Sistemas de coordenadas locais em cada sítio atômico. Todos os hidrogênios tiveram o eixo $\hat{z}$ apontando o átomo pesado em que estão ligados.

com 1 elétron desemparelhado.

5.1.1 Escolha dos Sistemas de Coordenadas

As escolhas dos sistemas de coordenadas são baseadas em princípios químicos ou espectroscópicos. Os carbonos carboxílicos, C(12) e C(22), que possuem hibridização sp^2 tiveram o eixo $\hat{z}$ normal ao plano das duas ligações C-O. Os oxigênios tiveram os SC escolhidos convenientemente para impor equivalência e simetria química com a vizinhança. Assim os eixos $\hat{z}$ foram escolhidos normais ao plano das ligações carboxílicas e com o eixo $\hat{x}$ apontando para o átomo de carbono do grupo. O SC do átomo N(1) foi orientado com o mesmo critério dos oxigênios e o do N(2), um grupo NH_2, foi orientado para que o eixo $\hat{z}$ reproduza a simetria especular dos hidrogênios, com o eixo $\hat{x}$ apontando na direção do cobre. Devido à semelhança do sítio atômico e da vizinhança química, o SC dos átomos C(21) e C(11) foram

selecionados com o eixo $\hat{x}$ apontando para os átomos N(2) e N(1), respectivamente, e o eixo $\hat{y}$ na direção de C(22) e C(12), respectivamente. Os SC dos carbonos dos grupos metila C(14), C(15) e C(23), de hibridização sp^3, foram orientados com o eixo $\hat{z}$ na direção dos carbonos a que estão ligados e o eixo $\hat{y}$ foi escolhido convenientemente para que os três átomos satisfaçam equivalência química e seus parâmetros multipolares estejam vinculados pela simetria química dos sítios metila. O carbono C(13) foi orientado com o eixo $\hat{z}$ na direção de H(13) e o eixo $\hat{y}$ na direção de C(15). O SC de cada hidrogênio tem o eixo $\hat{z}$ apontando na direção do átomo (não H) a que é ligado e o eixo $\hat{y}$ foi escolhido formando plano com os hidrogênios vizinhos, no mesmo grupo químico. O cobre foi orientado com o eixo $\hat{x}$ na direção de N(1) e o eixo $\hat{y}$ na direção de O(12). Esta orientação é conveniente para aproximar a simetria local à uma pirâmide de base quadrada (Figura 4.4), como pode ser sugerido dos resultados de medidas espectroscópicas [23].

Tabela 5.1: Simetria local nos sítios atômicos e parâmetros multipolares permitidos pela simetria local adotada.

Átomo(s)	Simetria Local [a]	Multipólos Permitidos por Simetria [b]
Cu	$\bar{1}$	quadrupólos e hexadecapólos
O(11), O(12)	m	$y_{11\pm}$, y_{20}, $y_{22\pm}$, $y_{31\pm}$, $y_{33\pm}$
O(22), N(2), C(11), C(21)	1	todos os parâmetros
N(1)	m	$y_{11\pm}$, y_{20}, $y_{22\pm}$, $y_{31\pm}$, $y_{33\pm}$
C(12), C(22)	m	$y_{11\pm}$, y_{20}, $y_{22\pm}$, $y_{31\pm}$, $y_{33\pm}$, y_{40}, $y_{42\pm}$, $y_{44\pm}$
C(13), C(14), C(15), C(23)	3m	y_{10}, y_{20}, y_{30}, y_{33+}, y_{40}, y_{43+}
H		$y_{10\pm}$, $y_{20\pm}$

[a]Os elementos de simetria são relativos ao eixo $\hat{z}$, veja a Tabela 2.2.

[b]Os parâmetros tabelados são aqueles permitidos por simetria, estes não são todos os parâmetros refinados.

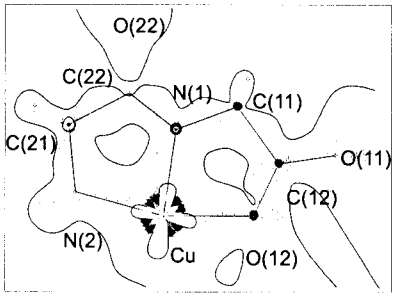
5.1.2 Seleção de Parâmetros Multipolares Relevantes

Com a escolha de eixos proposta na seção anterior e a escolha de simetria local em cada sítio atômico, os parâmetros para o refinamento do modelo multipolar são automaticamente selecionados (Tabela 2.2) [6]. No entanto, a densidade eletrônica experimental não coincidem necessariamente com a simetria proposta. Os parâmetros relevantes somente serão conhecidos fazendo o refinamento com todos os parâmetros multipolares e eliminando aqueles de valor numérico desprezível, quando comparados ao respectivo desvio padrão. Após refinamento com todos os parâmetros multipolares, foi verificado que poucos deles quebram as regras de seleção definidas pela simetria proposta. Foram refinados todos os parâmetros permitidos por simetria e alguns outros que apresentaram população significante.

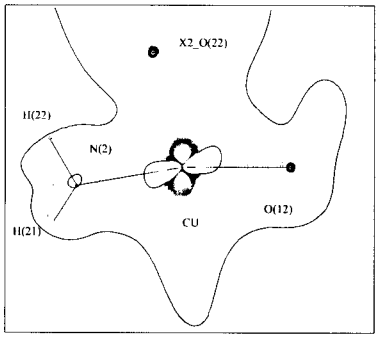
O nível de expansão dos esféricos harmônicos, l, também foi selecionado conforme análise preliminar do refinamento com todos os parâmetros multipolares. As deformações de densidades nos hidrogênios foram expandidas até quadrupólos, nos oxigênios e nitrogênios até octopólos, nos carbonos assimétricos C(12) e C(21) até hexadecapólos, nos outros carbonos até octopólos e no cobre a expansão foi até hexadecapólos mas apenas os multipólos de ordem par foram incluídos no refinamento por imposição do centro inversão dos orbitais $3d$ de valência. Os elementos de simetria para cada sítio atômico e os parâmetros multipolares permitidos estão relacionados na tabela 5.1.

Parâmetros Radiais

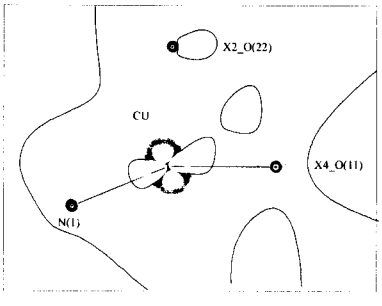
Sítios atômicos em condições químicas comuns tiveram os mesmos parâmetros κ e κ'. Cada oxigênio foi refinado com diferente κ devido à diferença de geometria da ligação com o cobre. Os carbonos dos grupos metila foram vinculados com o mesmo κ. Os outros carbonos tiveram variável κ individual. Nos nitrogênios foi



(a) Cu-O(12)-N(2)



(b) Cu-O(12)-X2_O(22)



(c) Cu-X4_O(11)-X2_O(22)

Figura 5.2: Mapas deformação nos planos definidos por: a) Cu-O(12)-N(2), b) Cu-O(12)-X2_O(22) e c) Cu-X4_O(11)-X2_O(22). Os átomos de rótulos com sufixo X2 e X4 foram gerados pelas operações de simetria [5/2-x, 1-y, 1/2+z] e [1/2+x, 3/2-y, -z], respectivamente. Contornos: 0.1 $e\text{Å}^{-3}$, azul positivo, amarelo negativo e preto deformação zero.

refinado um único κ após refinamento independente dos parâmetros radiais e a certificação de que os valores refinados convergiam ao mesmo valor. Os hidrogênios foram separados em três grupos: ligados aos grupos metila, ao nitrogênio ou aos carbonos assimétricos C(11) e C(21).

Somente os κ dos átomos outros que hidrogênio foram refinados com dados de difração de raios-X. Os parâmetros κ' e todos os parâmetros radiais dos hidrogênios foram fixados em valores obtidos do refinamento do modelo multipolar com fatores de estrutura obtidos por métodos *ab initio*. Isso foi necessário devido à instabilidade dos κ' do cobre, oxigênios e nitrogênios durante os refinamentos.

Tabela 5.2: Refinamento κ de Fatores de Estrutura Experimentais.

	Cu	**O(22)**	**O(11)**	**O(12)**	**N(1)**	**N(2)**	**C(11)**
P_v	9.36(2)	6.40(3)	6.61(3)	6.49(3)	5.66(3)	5.71(3)	4.11(5)
κ	0.9555(5)	0.974(1)	0.9726(9)	0.9720(9)	0.9644(9)	0.9644(9)	1.027(2)
	C(12)	**C(22)**	**C(13)**	**C(15)**	**C(14)**	**C(23)**	**C(21)**
P_v	3.60(5)	3.52(4)	3.87(5)	4.47(4)	4.52(4)	4.52(4)	3.75(6)
κ	1.044(3)	1.073(2)	1.047(2)	1.002(1)	1.002(1)	1.002(1)	1.057(3)
	H(152)	**H(153)**	**H(151)**	**H(142)**	**H(141)**	**H(143)**	**H(11)**
P_v	0.88(2)	0.85(2)	0.94(2)	0.93(2)	0.92(2)	0.96(2)	0.91(2)
κ	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	H(13)	**H(233)**	**H(231)**	**H(211)**	**H(232)**	**H(22)**	**H(21)**
P_v	0.89(2)	0.89(2)	0.94(2)	0.90(2)	0.87(2)	0.82(2)	0.72(2)
κ	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

Fatores de Forma

Os fatores de forma para a densidade do core e da camada de valência esférica dos átomos (neutros) outros que hidrogênio foram calculados a partir de funções de onda de HF, e os fatores de forma para a deformação da camada de valência foram calculados com funções de Slater de um ζ ajustadas às funções de onda de HF. O fator de forma para os hidrogênios é o proposto na literatura [31]. Os fatores de forma do íon Cu^{2+} foram obtidos a partir da função de onda relativística de Dirac-Fock [32, 33] para a densidade do core e SV, e os fatores de forma para DV foram calculados a partir de funções de onda de HF [34].

5.1.3 Refinamento com Dados de Alta Ordem

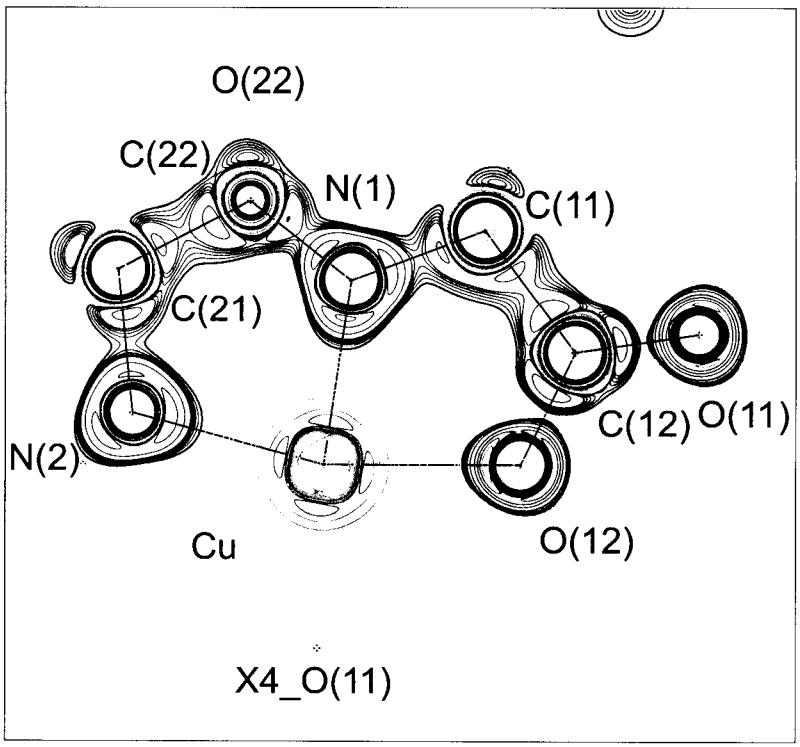
Os fatores de estrutura calculados com a equação 2.23 são refinados minimizando a função $\sum w(\vec{H}) \left[F^2(\vec{H})_{calculado} - F^2(\vec{H})_{observado}\right]^2$ em que $w(\vec{H}) = \sigma^{-2}[I(\vec{H})]$ para $I(\vec{H}) > 3\sigma[I(\vec{H})]$ e $w(\vec{H}) = 0$ para outros casos. Com o fator de forma esférico calculado a partir de funções de onda de HF para átomos neutros foram refinadas as coordenadas atômicas e parâmetros Debye-Waller dos átomos não hidrogenóides contra dados de alta resolução ($\frac{\sin(\theta)}{\lambda} > 1$ Å^{-1}). Esse refinamento garante que os parâmetros estruturais sejam menos influenciados pela deformação estática da densidade de carga de valência. Os comprimentos de ligação $X-H$ foram fixados em valores obtidos de estruturas semelhantes resolvidas por difração de nêutrons [35]. (N-H: 1.025 Å, C-H: 1.08 Å e C-H$_{metil}$: 1.096 Å para os H ligados a outros carbonos).

5.1.4 Refinamento Multipolar

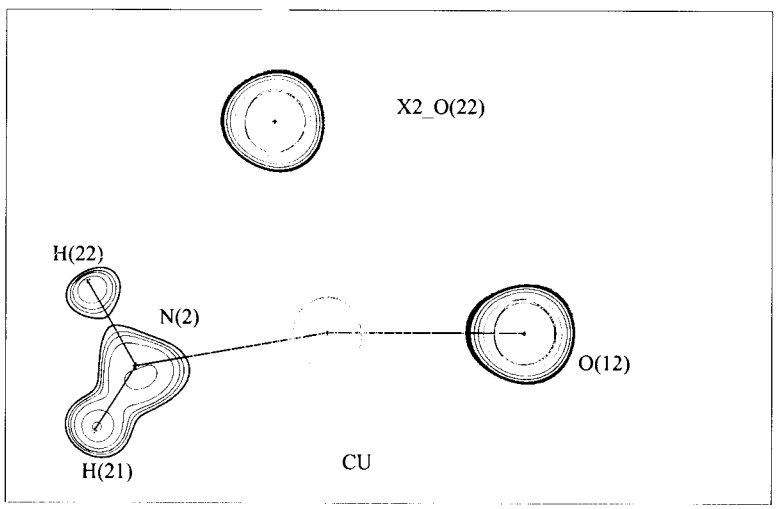
O refinamento do modelo multipolar foi executado em ciclos de crescente complexidade. No primeiro ciclo são refinadas as coordenadas e parâmetros Debye-Waller, monopólos ($l = 1$) e κ, chamado refinamento κ, cujos resultados estão relacionados na tabela 5.2. Neste refinamento podemos obter informações de transferência de carga e estabelecer a transferência de carga dos hidrogênios fixando $\kappa = 1.2$, para todos os H [5]. Com a adição sucessiva dos quadrupólos ($l = 2$), octopólos ($l = 3$) e hexadecapólos ($l = 4$) ao modelo de deformação, é feito refinamento final.

Mapas de Deformação Estática e do Laplaciano

Os mapas deformação (Figura 5.2) mostram qualitativamente o acúmulo de carga nas regiões internucleares e "lone-pairs"dos oxigênios e nitrogênios. As ligações X-Cu tem características dos orbitais de valência $3d$ do cobre. Os contornos relaci-



(a) Plano Cu-O(12)-N(1)



(b) Plano Cu-O(12)-N(1)

Figura 5.3: Laplaciano do complexo Cu(II)-L-alanil-L-valina no plano dos átomos: a) Cu-O(12)-N(1) e b) Cu-O(12)-X2_O(22). Contornos: $2^n \times 10^m$ e 350 eÅ, ($n = 1..3$, $m = -2..2$), o azul é positivo, vermelho negativo, linha preta é o zero.

onados pelo eixo de simetria de ordem 4 em torno do cobre são uma indicação da densidade reduzida no orbital $3d_{x^2-y^2}$, e do contraste com a população do orbital $3d_{xy}$. Na Figura 5.4, a superfície tridimensional de deformação mostra as regiões de concentrações e fuga de carga nos orbitais d e a orientação dessa distribuição, simultaneamente. Verificamos também que a superfície de deformação é mais volumosa para os átomos H(21) e H(22).

Enquanto nos mapas de deformação existem detalhes da densidade eletrônica não esférica caracterizando as ligações químicas, não há indicações de pares de Lewis. Nos mapas do negativo do Laplaciano (Figura 5.3), $L(\vec{r})$, os pontos de extremos localizam concentração de carga (se $L(\vec{r}) > 0$) ou repulsão de cargas (se $L(\vec{r}) < 0$). Do estudo topológico desses mapas podemos localizar concentrações de carga correspondentes aos pares de Lewis (e suportando a teoria VSEPR-Valence Shell Electron Pair Repulsion, que relaciona a distribuição de carga da camada de valência com a geometria molecular). Em particular são evidentes no cobre, pelos detalhes com simetria de ordem 4, as concentrações de cargas no orbital $3d_{xy}$ e fuga de cargas do orbital $3d_{x^2-y^2}$. Ainda na Figura 5.3, no corte inferior, observamos dois mínimos relacionados por um eixo de ordem 2, correspondentes ao corte paralelo ao eixo $\hat{z}$ do orbital $3d_{z^2}$. Atraídos pelas regiões de fuga de carga no cobre, os pares de elétrons dos nitrogênios e oxigênios estão orientados na direção do íon. Analisando a Figura 5.5, em que são comparados os gráficos do Laplaciano calculado sobre a linha inter-atômica Cu-ligantes da 1ª esfera de coordenação, os "lone-pairs"estão sempre orientados na direção o íon.

5.1.5 Propriedades de $\rho(\vec{r})$ nos Pontos Críticos

Foram localizados PC de tipos (3, -1) e (3, +1) na densidade eletrônica. Um PC do tipo (3, -1) na densidade de carga caracteriza uma ligação química. Os dois anéis

Tabela 5.3: Parâmetros Multipolares refinados com fatores de estrutura de raios-X. Os valores dos parâmetros para os átomos C(23) e C(15) são os mesmo do C(14).

	Cu	O(22)	O(11)	O(12)	N(1)	N(2)	C(11)	C(12)	C(22)	C(13)	C(14)	C(21)
P_v	9.84(2)	6.35(4)	6.44(6)	6.23(6)	5.64(6)	5.54(5)	4.15(8)	4.3(1)	4.00(9)	3.80(9)	5.00(7)	3.57(8)
D0	0	-0.05(1)	0	0	0	0.09(2)	-0.05(2)	0	0	-0.02(2)	-0.08(1)	0.03(2)
D1+	0	-0.04(1)	-0.11(3)	-0.13(3)	-0.07(3)	0.12(2)	-0.00(2)	-0.03(4)	-0.03(3)	0	0	0.00(2)
D1-	0	0.00(1)	0.00(2)	-0.01(2)	-0.20(2)	-0.06(2)	-0.08(2)	0.03(3)	-0.05(3)	0	0	-0.02(2)
Q0	0.28(1)	-0.03(1)	-0.05(2)	-0.02(2)	-0.10(2)	-0.02(2)	-0.06(2)	-0.44(3)	-0.34(2)	0.02(2)	-0.05(1)	-0.03(2)
Q1+	-0.00(1)	-0.02(1)	0	0	0	-0.04(2)	0.00(2)	0	0	0	0	-0.02(2)
Q1-	-0.01(1)	-0.00(1)	0	0	0	-0.03(2)	0.05(2)	0	0	0	0	0.01(2)
Q2+	-0.03(1)	-0.05(1)	-0.11(1)	-0.13(2)	0.00(2)	0.11(2)	0.05(2)	0.08(3)	-0.05(3)	0	0	0.04(2)
Q2-	0.02(1)	0.00(1)	0.04(2)	0.12(2)	0.04(2)	0.03(2)	0.00(1)	-0.08(3)	-0.08(2)	0	0	-0.02(2)
O0	0	0.02(1)	0	0	0	0.00(2)	0.21(2)	0	0	0.21(3)	0.38(2)	0.23(2)
O1+	0	-0.01(1)	0.04(2)	0.06(2)	0.07(2)	-0.10(2)	-0.01(2)	0.05(3)	0.05(2)	0	0	-0.00(2)
O1-	0	-0.00(1)	-0.06(2)	0.04(2)	-0.09(2)	-0.22(2)	0.02(2)	0.01(2)	0.06(2)	0	0	0.04(2)
O2+	0	0.00(1)	0	0	0	-0.07(2)	-0.06(2)	0	0	0	0	0.00(2)
O2-	0	0.02(1)	0	0	0	0.07(2)	0.00(2)	0	0	0	0	0.02(2)
O3+	0	0.03(1)	0.06(2)	0.08(2)	0.25(2)	0.15(2)	0.01(2)	0.42(3)	0.33(3)	0	0	-0.03(2)
O3-	0	-0.00(1)	-0.00(2)	0.07(2)	0.05(2)	-0.05(2)	-0.21(2)	0.09(3)	0.21(3)	-0.18(2)	-0.25(2)	-0.16(2)
H0	0.01(2)	0	0	0	0	0	0	-0.02(3)	-0.03(3)	0.01(3)	0.05(2)	0
H1+	-0.00(1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H1-	-0.03(2)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2+	0.03(2)	0	0	0	0	0	0	0.00(3)	0.09(3)	0	0	0
H2-	0.00(1)	0	0	0	0	0	0	0.02(3)	-0.00(3)	0	0	0
H3+	0.10(2)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H3-	-0.07(1)	0	0	0	0	0	0	0	0	0.04(3)	0.13(2)	0
H4+	-0.22(2)	0	0	0	0	0	0	-0.02(4)	-0.07(4)	0	0	0
H4-	-0.03(1)	0	0	0	0	0	0	-0.11(4)	-0.00(4)	0	0	0
κ	0.9785(6)	0.992(1)	0.993(1)	0.997(1)	0.985(1)	0.985(1)	1.009(3)	1.022(3)	1.030(3)	1.040(3)	0.979(2)	1.066(3)
κ'	1.010	1.016	0.685	0.685	0.770	0.770	1.006	0.838	0.838	0.905	1.006	1.006

	H(151)/H(152)/H(153)	H(141)/H(142)/H(143)	H(231)/H(232)/H(233)	H(211)	H(11)	H(13)	H(21)/H(22)
P_v	0.68(2)	0.72(2)	0.70(2)	0.89(3)	0.74(2)	0.86(3)	0.73(2)
κ	1.256	1.256	1.256	1.256	1.256	1.256	1.42
κ'	1.390	1.390	1.390	1.353	1.353	1.353	1.530
D0	0.055(8)	0.051(8)	0.063(8)	0.15(2)	0.08(1)	0.13(2)	0.13(1)
Q0	0.03(1)	0.05(1)	0.04(1)	0.04(2)	0.02(2)	0.02(2)	0.01(1)

Tabela 5.4: Propriedades dos Pontos críticos (3,-1) de $\rho(\vec{r})$ do Complexo *Cu(II)-L-alanil-L-valina.* $\frac{R_x}{R}$ é a razão entre a distância do ponto crítico ao primeiro átomo e o comprimento da ligação, λ_1, λ_2 e λ_3 são as curvaturas de $\rho(\vec{r}_{PC})$ nas direções normais e longitudinal da ligação, respectivamente. ρ tem unidade $e\text{Å}^{-3}$, e as curvaturas $e\text{Å}^{-5}$. Os números dos pontos críticos são relativos à figura 5.7.

CP	Ligação	$\rho(r_{CP})$	$L(\vec{r}_{CP})$	$\frac{R_x}{R}$	λ_1	λ_2	λ_3	ϵ
01	Cu-O(12)	0.588(3)	10.108(6)	0.49	-3.3	-3.0	16.4	0.10
02	Cu-N(1)	0.778(5)	12.58(1)	0.48	-4.1	-3.8	20.5	0.06
03	Cu-N(2)	0.591(4)	9.077(6)	0.48	-3.1	-2.7	14.9	0.14
04	Cu-X2_O(22)	0.276(2)	5.296(4)	0.51	-1.3	-1.3	7.9	0.02
05	Cu-X4_O(11)	0.507(3)	10.051(5)	0.49	-2.8	-2.3	15.2	0.19
06	O(22)-C(22)	2.67(2)	-27.7(1)	0.63	-23.3	-20.7	16.3	0.12
07	O(11)-C(12)	2.66(3)	-26.5(2)	0.61	-21.8	-20.3	15.6	0.07
08	O(12)-C(12)	2.60(3)	-22.5(1)	0.59	-20.5	-20.1	18.1	0.02
09	N(1)-C(11)	1.87(3)	-11.1(1)	0.57	-13.3	-12.5	14.7	0.07
10	N(1)-C(22)	2.35(3)	-17.8(1)	0.59	-17.4	-14.5	14.1	0.20
11	N(2)-C(21)	1.71(3)	-5.37(7)	0.53	-12.3	-11.8	18.7	0.04
12	N(2)-H(22)	2.40(1)	-29.75(3)	0.71	-30.1	-29.2	29.5	0.03
13	N(2)-H(21)	2.13(2)	-20.9(9)	0.69	-25.8	-24.6	29.5	0.05
14	C(11)-C(12)	1.68(3)	-11.04(6)	0.48	-11.8	-10.8	11.5	0.09
15	C(11)-C(13)	1.61(2)	-7.51(5)	0.53	-10.7	-10.1	13.3	0.06
16	C(11)-H(11)	1.7(1)	-13.3(5)	0.68	-16.8	-16.4	19.9	0.03
17	C(22)-C(21)	1.65(3)	-9.91(6)	0.52	-11.6	-11.0	12.7	0.05
18	C(13)-C(15)	1.69(2)	-10.63(5)	0.49	-11.2	-11.1	11.6	0.01
19	C(13)-C(14)	1.69(2)	-10.55(5)	0.49	-11.1	-11.0	11.6	0.01
20	C(13)-H(13)	1.8(1)	-13.8(4)	0.61	-15.5	-15.5	17.2	0.00
21	C(15)-H(152)	1.75(5)	-14.0(3)	0.69	-16.5	-15.9	18.5	0.04
22	C(15)-H(153)	1.75(1)	-14.05(4)	0.69	-16.6	-16.0	18.5	0.04
23	C(15)-H(151)	1.75(1)	-14.07(4)	0.69	-16.5	-16.0	18.5	0.03
24	C(14)-H(142)	1.75(6)	-12.6(3)	0.68	-16.1	-15.5	19.0	0.04
25	C(14)-H(141)	1.755(1)	-12.573(1)	0.68	-16.1	-15.5	19.0	0.04
26	C(14)-H(143)	1.748(1)	-12.447(1)	0.68	-16.1	-15.4	10.0	0.04
27	C(23)-C(21)	1.65(3)	-10.05(5)	0.51	-11.3	-11.0	12.3	0.03
28	C(23)-H(233)	1.77(6)	-14.1(3)	0.68	-16.6	-16.0	18.4	0.04
29	C(23)-H(231)	1.772(1)	-14.127(1)	0.68	-16.5	-16.0	18.4	0.03
30	C(23)-H(232)	1.772(1)	-14.193(1)	0.68	-16.6	-16.0	18.4	0.04
31	C(21)-H(211)	1.8(1)	-12.9(5)	0.62	-16.9	-16.1	20.1	0.05
	H(21)-X4_O(12)	0.12	1.73	0.39	-0.5	-0.5	2.8	0.10

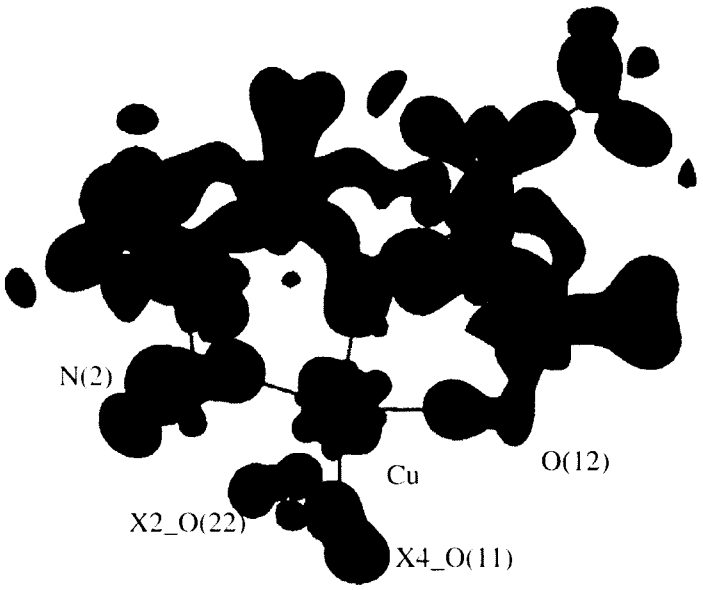
Anel	R	λ_1	λ_2	λ_3	$\rho(r_{CP})$	$L(\vec{r}_{CP})$
Cu-N(2)-C(21)-C(22)-N(1)	1.63	-0.9	1.5	2.3	0.373	2.8
Cu-N(1)-C(11)-C(12)-O(12)	1.63	-1.0	1.3	2.7	0.374	3.0

formados pelos peptídeos ligados ao íon Cu^{2+} tem PC em $\rho(\vec{r})$ do tipo (3, +1), como discutido no capítulo 2. A regra de Morse para esse composto (28 átomos - 32 ligações + 2 anéis - 0 = -2) está satisfeita considerando a ocorrência das duas ligações com átomos de moléculas geradas por simetria, Cu-O(11) e Cu-O(22). As propriedades de $\rho(\vec{r}_{CP})$ para todos os PC são mostradas na Tabela 5.4.

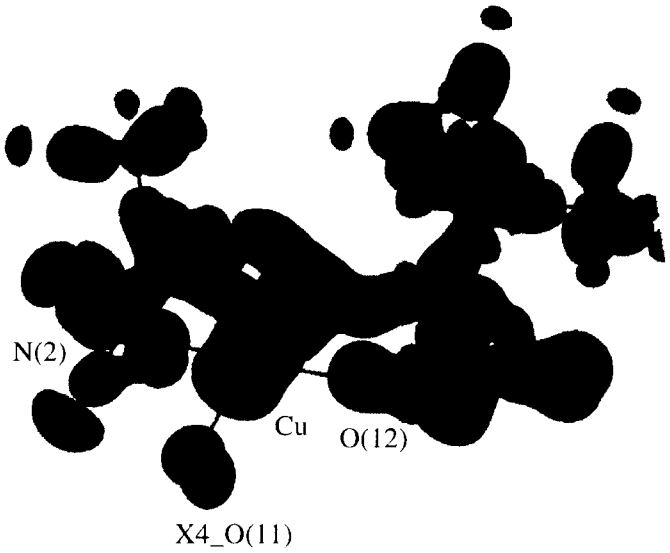
Os pontos críticos (3, -1) das ligações entre átomos leves tem características marcantes de ligações covalentes e os pontos críticos entre o Cu e os seus ligantes tem propriedades mistas de interações iônica e covalentes. As posições dos PC estão de acordo com a polaridade esperada das ligações. Num dos casos, a ligação C(13)-C(14) tem o ponto crítico praticamente no meio do vetor internuclear ($\frac{R_x}{R}$=0.49) e pode ser classificada como apolar. Neste caso os valores de $\rho(\vec{r}_{CP})$ estão de acordo com os valores apontados na literatura [5]. Os caminhos de ligação, indicados pelo $\nabla\rho$ acompanham os vetores internucleares, com exceção daqueles dos saindo do íon e dos carbonos carboxílicos (Figura 5.7). Nestes últimos, a distorção decorre das particularidades da densidade de carga nessas ligações.

As ligações X-Cu possuem natureza covalente diferente das ligações entre átomos leves. O pequeno valor da densidade nos pontos críticos indica que o caráter iônico predomina na ligação. Na figura 5.4, a isodeformação da densidade mostra qualitativamente as distribuições de carga nas ligações covalentes e a deformação da densidade negativa ao redor do cobre, uma assinatura do orbital parcialmente preenchido $3d_{x^2-y^2}$.

Os valores da densidade eletrônica nos pontos críticos entre átomos leves não concordam exatamente com os valores publicados para a densidade eletrônica do peptídeo alanina isolado [36]. Os pontos críticos das ligações carboxílicas C(12)-O(12) e C(12)-O(11) do complexo tem densidade eletrônica (2.86 e 3.02 $e\text{Å}^{-3}$, respectivamente) maior no peptídeo alanina; na ligação N-C_α do peptídeo, que



(a) Iso-superfície da Deformação de Densidade



(b) Iso-superfície da Deformação de Densidade

Figura 5.4: Imagem 3D da isodeformação da densidade estática de carga. Contornos: azul 0.1 $e\text{Å}^{-3}$, vermelho -0.2 $e\text{Å}^{-3}$.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

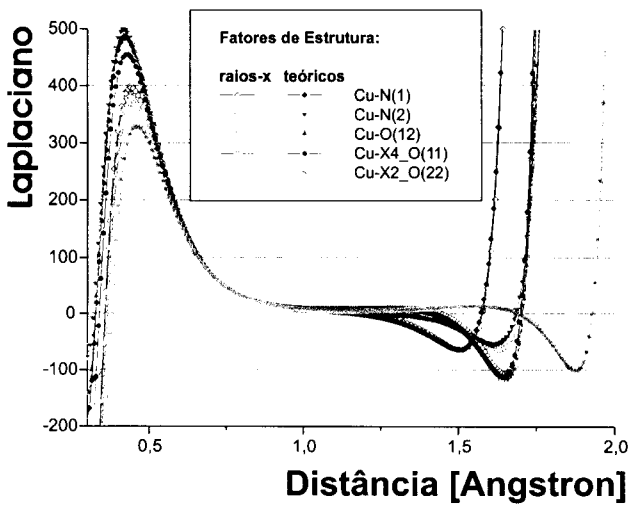


Figura 5.5: Perfis do Laplaciano [eÅ^{-5}] calculado sobre a linha que liga o cobre até cada átomo ligante. Ambos os perfis do Laplaciano, no modelo refinado com fatores de estrutura experimental (símbolos fechados) e teóricos (símbolos abertos), são mostrados.

corresponde à ligação N(1)-C(11), a densidade no ponto crítico tem valor menor no peptídeo isolado que é 1.70 eÅ^{-3}. Essa diferença denota influência da ligação (peptídica) delocalizada N(1)-C(22) sobre a densidade eletrônica na ligação N(1)-C(11).

Integração de Átomos Topológicos

As cargas atômicas topológicas, ou átomos topológicos, foram determinadas por integração de ρ dentro dos basins. Neste esquema, a partição atômica é baseada na topologia da DC, e um basin é a região do espaço circunscrita pela superfície em que o fluxo do gradiente é zero, $\vec{\nabla}\rho \cdot \hat{n} = 0$, em que $\hat{n}$ é o vetor normal à superfície. A integração se inicia a partir da localização dos pontos críticos (que pertencem à superfície de fluxo zero) para definição da chamada esfera β, de raio igual à distância entre o átomo e o CP mais próximo. Os cálculos foram executados dentro da esfera β em uma grade de 120 x 32 x 48 pontos em r, θ e ϕ (coordenadas

Tabela 5.5: Cargas atômicas determinadas por integração dentro dos basins (TOPXD) pelos monopólos refinados com FE de raios-X (P_{00}) e FE *ab initio*.

Átomo	P_{00}	TOPXD	$P_{00}{}^{abinitio}$
Cu	+1.14	+0.99	+2.08
O11	-0.44	-1.13	-0.25
O12	-0.23	-0.25	-0.25
O22	-0.35	-1.00	-0.28
N1	-0.64	-1.09	-0.57
N2	-0.54	-0.81	-0.90
C11	-0.15	+0.02	+0.45
C21	+0.43	+0.40	+0.45
C13	+0.20	+0.04	+0.02
C12	-0.30	+0.91	-0.81
C22	0.00	+1.11	-0.12
C14	-1.00	-0.26	-0.42
C15	-1.00	-0.44	-0.42
C23	-1.00	-0.37	-0.42

Átomo	P_{00}	TOPXD	$P_{00}{}^{abinitio}$
H(11)	0.09	0.20	0.26
H(21)	0.28	0.40	0.27
H(22)	0.18	0.36	0.27
H(211)	0.10	0.05	0.11
H(13)	0.11	0.08	0.14
H(141)	0.08	0.10	0.28
H(142)	0.07	0.10	0.28
H(143)	0.04	0.10	0.28
H(151)	0.06	0.16	0.32
H(152)	0.12	0.16	0.32
H(153)	0.15	0.16	0.32
H(231)	0.06	0.14	0.30
H(232)	0.13	0.13	0.30
H(233)	0.11	0.14	0.30

esféricas), e fora dela numa grade de 96 x 48 pontos em θ e ϕ, respectivamente, com o programa TOPXD [37].

Diferenças sistemáticas entre as cargas atômicas integradas dentro dos basins e os monopólos podem ser verificadas na tabela 5.5. Os átomos da primeira esfera de coordenação ficam com carga mais negativa que o valor do monopólo enquanto o íon, os carbonos dos grupos metila e os hidrogênios ficam mais positivos, com exceção dos átomos H(21) e H(211). A carga do oxigênio O(12) é menor que o valor esperado, em contraste aos outros oxigênios. Esta diferença é atribuída à imprecisão na integração.

5.1.6 Cálculos *Ab initio*

Com o intuito de obter valores precisos dos parâmetros radiais partindo de primeiros princípios, foram feitos cálculos *ab initio* com condições periódicas utilizando a teoria de Hartree-Fock e DFT, este último com o funcional de Becke e correlação não local de Lee, Young e Parr, com o programa Crystal98 [38]. Utilizamos funções de base *6-31G*** para átomos leves e *86-411(41d)G* para o íon Cu^{2+}, esta última otimizada para o estado $3d^9 4s^0$ [39].

Os cálculos com método de HF tiveram convergência auto-consistente satisfatório mas o método DFT deu origem a resultados de um estado catastrófico. Pseudo Potenciais [40] para o core foram testados sem sucesso, os cálculos foram instáveis devido às funções difusas da contração dos orbitais de valência. O uso do pseudo potenciais para o core pequeno implica na expansão $[\mathbf{Ne}]3s^2 3p^6 4s^0 3d^9$. Na configuração de core grande a mesma será $([\mathbf{Ar}]3d_{10}4s^0$. O problema com esta alternativa, em relação às funções de base para todos os elétrons, é que as funções de base representando a camada de valência devem ser otimizadas para cada escolha de core. Para cada tipo de core, pequeno ou grande, as funções de base tem expo-

entes menores que 0.06, sendo a menor de 0.0396. Essas funções difusas prejudicam a convergência de cálculos periódicos porque geram grande número de integrais bi-eletrônicas. Todos os cálculos foram feitos em um supercomputador SGI 3800 de 64 processadores no Centro de Computação e Pesquisa da State University of New York at Buffalo.

Com a transformada de Fourier da densidade eletrônica via função de onda de Hartree-Fock foram calculados os mesmos fatores de estrutura presentes no conjunto de dados experimentais. Este conjunto de dados foi utilizado no refinamento do modelo multipolar com todos os parâmetros multipolares permitidos por simetria local, incluindo todos os κ e κ' de cada átomo. Estes valores refinados de κ' foram utilizados no refinamento com dados experimentais, em que o refinamento dos κ' é instável.

Os mapas deformação do modelo obtido com FE da densidade *ab initio* são equivalentes aos mapas experimentais. A diferença principal entre os modelos com FE teóricos e de raios-X ocorre no monopólo refinado para o cobre. No cálculo teórico o valor concorda muito bem com a expectativa (2+), enquanto no refinamento com dados experimentais o mesmo valor é 0.86 menor. Esta diferença pode ser atribuída ao tratamento dado aos hidrogênios porque, em média, os monopólos dos hidrogênios são mais próximos de 1.0 no modelo refinado com FE teóricos, enquanto a transferência de carga dos hidrogênios para a molécula é maior no modelo com FE de raios-X, usando os mesmos parâmetros radiais κ e κ'.

Refinamento de Fatores de Estrutura Teóricos

O mesmo modelo de densidade multipolar escolhido no início do capítulo foi refinado com os FE *ab initio* até a resolução de $\frac{\sin(\theta)}{\lambda} = 1.1$ Å^{-1}. O resíduo minimizado é o mesmo e os pesos estatísticos são unitários porque todos os FE *ab initio*

tem a mesma precisão numérica. Os parâmetros Debey-Waller e de espalhamento anômalo não foram refinados porque o modelo é estático e os pares de Friedel são idênticos.

5.2 Orientação dos Orbitais d

A descrição detalhada do algoritmo de orientação dos orbitais d pode ser encontrada em (Acta Cryst. (2003). A59, 127-131), com aplicação em três sistemas moleculares diferentes. A seguir descreveremos os resultados do ajuste realizado no complexo com íon cobre.

O complexo Cu(II)-L-alanil-L-valina foi refinado com o sistema de coordenadas discutido na seção sobre a escolha da orientação para os sistemas de coordenadas locais em cada átomo. Na tabela 2.49 são mostradas as populações dos orbitais d para 4 escolhas de orientação, que correspondem aos casos:

I O SC em que o refinamento multipolar foi executado,

II Com o eixo $\hat{z}$ apontando diretamente para o átomo apical O22_2 (Figura 5.6),

III Orientação em que ocorre o mínimo da população em $3d_{x^2-y^2}$ e

IV Orientação em que ocorre o mínimo na soma $3d_{x^2-y^2} + 3d_{z^2}$.

Tabela 5.6: População percentual nos orbitais d do Cu^{2+}.

Orientações	d_{z^2}	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{xy}
I (%)	23.2	21.4	21.4	13.6	20.6
II (%)	21.8	21.1	21.0	14.2	21.9
III (%)	22.8	21.5	21.4	**13.3**	21.1
IV (%)	21.4	21.6	21.0	14.2	21.8

Em conjunto com as populações orbitais, os produtos cruzados dos orbitais d estão relacionados na tabela 5.7. No caso (III) em que a população do orbital

$3d_{x^2-y^2}$ é mínima, a soma dos produtos cruzados quadrados é também mínima. Essa orientação da distribuição eletrônica é a que seria observada no sítio ideal com simetria piramidal quadrada.

Tabela 5.7: Valor dos termos cruzados dos orbitais d do íon Cu^{2+}. $\sum(di/dj)^2$ é a soma das populações quadradas.

Orientações	$d_{z^2/xz}$	$d_{z^2/yz}$	d_{z^2/x^2-y^2}	$d_{z^2/xy}$	$d_{xz/yz}$
I	0.161	-0.215	0.017	-0.052	0.061
II	-0.016	-0.087	0.120	-0.032	0.034
III	0.080	-0.148	0.118	0.001	-0.045
IV	-0.267	-0.125	-0.172	0.096	-0.040

Orientações	d_{xz/x^2-y^2}	$d_{xz/xy}$	d_{yz/x^2-y^2}	$d_{yz/xy}$	$d_{x^2-y^2/xy}$	$\sum di/dj^2$
I	0.502	-0.145	0.166	0.229	-0.764	1.016
II	0.205	-0.154	-0.153	-0.204	-0.694	0.637
III	0.006	-0.153	0.024	0.232	-0.097	**0.132**
IV	-0.454	-0.202	0.225	-0.154	0.017	0.449

Na figura 5.6, os eixos de rótulos **X3**,**Y3** e **Z3** (cor azul) representam a orientação em que os orbitais d tem a menor soma dos quadrados dos termos cruzados e simultaneamente a menor população do orbital $d_{x^2-y^2}$. O sistema de coordenadas de rótulos **X4**, **Y4** e **Z4** (cor vermelho), corresponde à orientação com a menor soma das populações dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}. Nota-se que o eixo **Z3** é paralelo à normal do melhor plano (com o critério de mínimos quadrados) passando pelos átomos equatoriais N(1)-N(2)-O(11)-X_4-O(12). No outro sistema de coordenadas o eixo **Z4** aponta em direção ao oxigênio apical mais distante O(22)_2. Se observamos os caminhos de ligação na figura 5.7 vemos que a nova orientação é consistente com os detalhes da deformação da densidade eletrônica de valência do metal.

5.3 Taurina

O ácido 2-aminoetanosulfônico, conhecido como Taurina, é importante no metabolismo animal (também em humanos) e essencial em recém-nascidos que não podem

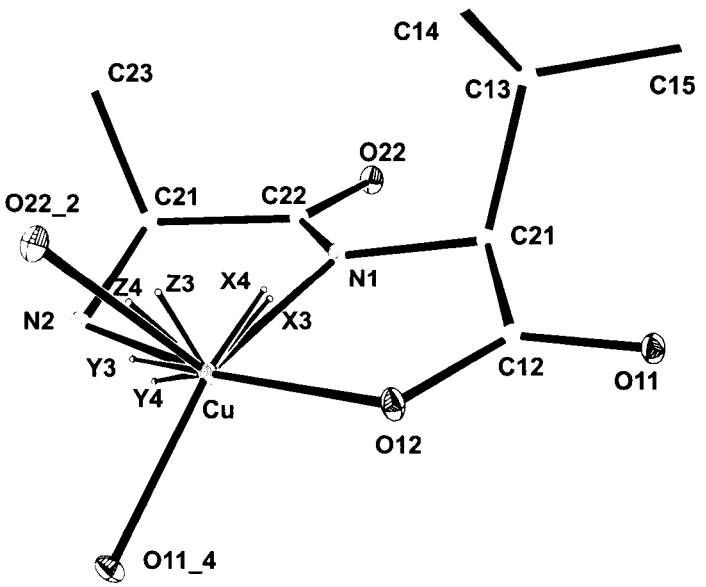


Figura 5.6: Cu(II)-L-alanyl-L-valine no sítio distorcido de coordenação 5 do Cu. O sistema de coordenadas azul (**X3**, **Y3**, **Z3**) corresponde à melhor orientação para o mínimo de população no orbital $3d_{x^2-y^2}$; o sistema de coordenadas vermelho (**X4**, **Y4**, **Z4**) corresponde à melhor orientação com mínima população na soma $d_{z^2} + d_{x^2-y^2}$. A direção $z3$ é paralelo ao vetor normal ao melhor plano passando pelos átomos N(1)-N(2)-O(11)_4-O(12).

sintetizá-la. Os adultos produzem Taurina a partir de cisteína pela ação da vitamina Piridoxina B6 por decarboxilação seguida de oxidação. É sintetizada pela adição de sulfato de sódio à solução de nitroetileno e subseqüente redução do ácido sulfônico nitroetano. É encontrada naturalmente em proteínas da carne e de peixes e muito concentrada em células eletroativas do cérebro e do coração, onde auxiliam a estabilização das membranas celulares e o movimento de íons para dentro e fora das células. A Taurina tem sido utilizada como inibidor de neurotransmissores para o tratamento de epilepsia e outros estados excitados do cérebro, funcionando como sedativo. O efeito anti-epiléptico é resultado da estabilização das membranas celulares nos nervos. A Taurina não é codificada por nenhum códon e não é incorporada em proteínas e enzimas mas é fundamental para o metabolismo quando conjugado

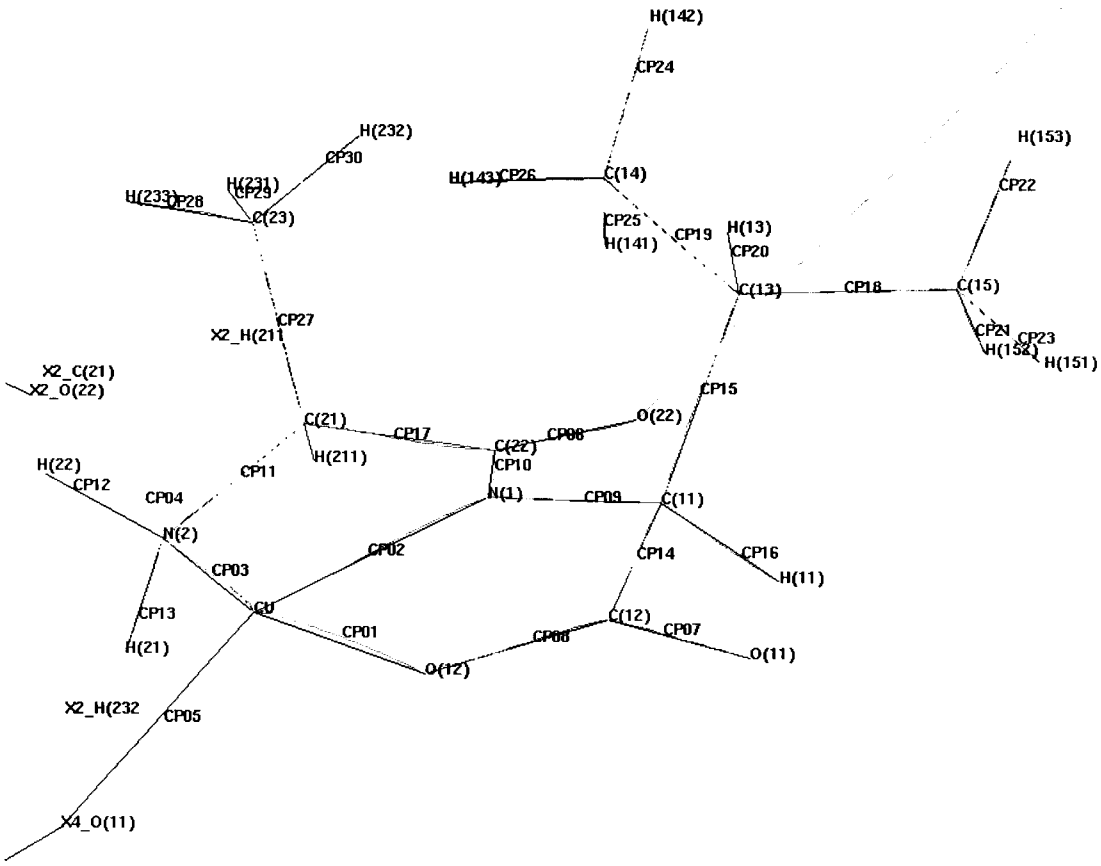


Figura 5.7: Caminhos das Ligações na densidade eletrônica do complexo Cu(II)-alanyl-valine. No sítio pentacoordenado do íon Cu^{2+}, observa-se o desvio entre o caminho de ligação e a linha reta (preta) ligando os núcleos.

com ácidos da bile promovendo a emulsão de lipídios e a digestão.

O interesse em estudar a estrutura da Taurina origina-se da sua importância ao organismo animal, da grande quantidade de informação original que a densidade de carga à resolução alcançada neste experimento ($\left[\frac{sin\theta}{\lambda}\right]_{max} = 1.25$ Å^{-1}) pode fornecer e à disponibilidade de cristais de qualidade adequada, fornecidos pelo grupo colaborador da Universidade Federal do Ceará.

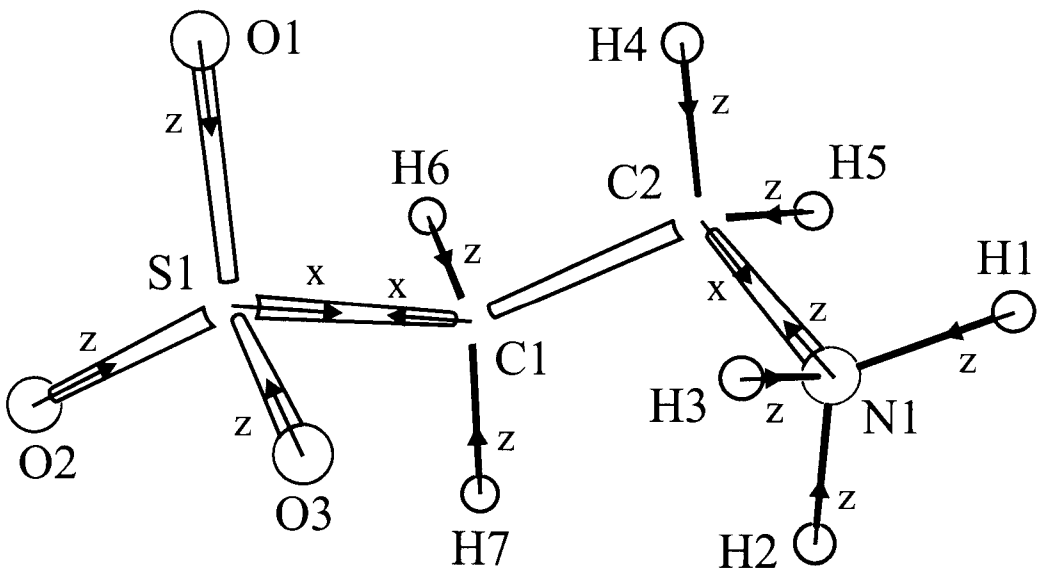


Figura 5.8: Sistemas de coordenadas locais em cada sítio atômico. Todos os hidrogênios tiveram o eixo $\hat{z}$ apontando o átomo pesado e os outros eixos apontando o átomo H próximo, formando um SC dextrógiro.

5.3.1 Escolha dos Sistemas de Coordenadas

Utilizando a vizinhança química de cada sítio atômico os sistemas de coordenadas (Figura 5.8) foram escolhidos adequadamente para a imposição de simetrias locais, conforme a tabela 5.8. O SC do enxofre foi escolhido com o plano xy passando pelos átomos C(1), S(1) e O(3). Os SC dos oxigênios tem o eixo $\hat{z}$ na direção do enxofre. Essa escolha é apropriada para impor um eixo de simetria de ordem 2 na direção da ligação. O plano zy dos átomos O(1) e O(3) são complementares para vincular os parâmetros multipolares entre eles através de equivalência química, dado que os comprimentos das ligações S(1)-O(1) e S(1)-O(3) são iguais. O plano zy do nitrogênio passa pelos átomos C(2), N(1) e H(1). O plano xy do átomo C(1) é definido pelos átomos S(1), C(1) e C(2). O átomo C(2) teve o SC com o plano xy passando pelos átomos N(1), C(2) e C(1). O eixo $\hat{z}$ de cada hidrogênio aponta para o átomo ao qual está ligado e os pares de átomos H(2)/H(3), H(4)/H(5) e H(6)/H(7) tiveram vinculados seus parâmetros por equivalência química.

5.3.2 Fatores de Forma

Os fatores de forma para o core e a camada esférica de valência foram calculados a partir de funções de onda de HF [34, 17] para átomos neutros. Os fatores de forma para a deformação da camada de valência foram calculados da expansão de funções de onda de HF em funções de Slater com um único ζ. Para os hidrogênios foi utilizado o fator de forma recomendado na literatura [5, 31].

5.3.3 Modelo Multipolar

A deformação da densidade de valência foi expandida até hexadecapólos ($l = 4$) para enxofre, até octopólos ($l = 3$) para oxigênios, carbonos e nitrogênios, e até dipólos ($l = 1$) para hidrogênios. Os comprimentos das ligações C-H e N-H foram fixadas em valores determinados por difração de neutrons à temperatura ambiente [30], 1.08Å e 1.025Å, respectivamente.

Parâmetros Radiais

Para o refinamento κ, os valores dos parâmetros radiais κ' foram fixados em 1.0 para átomos não hidrogenóides. Para os hidrogênios foram utilizados os valores

Tabela 5.8: Simetria local nos sítios atômicos e parâmetros multipolares permitidos pela simetria local adotada.

Átomo(s)	Simetria Local [a]	Multipólos Permitidos por Simetria [b]
S(1)	m	$y_{11\pm}$, y_{20}, $y_{22\pm}$, $y_{31\pm}$, $y_{33\pm}$, y_{40}, $y_{42\pm}$, $y_{44\pm}$
O(1), O(3),	2	y_{10}, y_{20}, $y_{22\pm}$, $y_{31\pm}$, $y_{32\pm}$, y_{40}, $y_{42\pm}$, $y_{44\pm}$
O(2)	1	todos os parâmetros
N(1)	$3m$	y_{10}, y_{20}, y_{30}, y_{33+}, y_{40}, y_{43+}
C(1), C(2)	m	$y_{11\pm}$, y_{20}, $y_{22\pm}$, $y_{31\pm}$, $y_{33\pm}$, y_{40}, $y_{42\pm}$, $y_{44\pm}$
H		$y_{10\pm}$

[a] Os elementos de simetria são relativos ao eixo $\hat{z}$, veja a Tabela 2.2.
[b] Os parâmetros tabelados são os únicos refinados.

$\kappa = \kappa' = 1.16$ para H(1), H(2) e H(3), 1.3 para H(4) e H(5) e 1.25 para H(6) e H(7) (Tabela 5.9). No refinamento multipolar, os parâmetros radiais κ' tiveram comportamento instável, e portanto, foram fixados nos valores do refinamento com FE *ab initio*. Este refinamento não altera significantemente o resultado obtido com $\kappa' = 1.0$ para não hidrogenóides e $\kappa = \kappa' = 1.2$ para hidrogênios.

Refinamento de Alta Ordem

Os fatores de estrutura calculados com a equação 2.23 foram refinados minimizando a função

$$\sum w(\vec{H}) \left[F^2(\vec{H})_{calculado} - F^2(\vec{H})_{observado}\right]^2$$

com

$$w(\vec{H}) = \frac{1}{\sigma^2[I(\vec{H})] + (0.03p)^2 + 1.25p}$$

e

$$p = 0.43F^2{}_{observado} + 0.57F^2{}_{calculado}$$

para $I(\vec{H}) > 3\sigma[I(\vec{H})]$ e $w(\vec{H}) = 0$ para outros casos. Com os pesos estatísticos $w(\vec{H}) = \sigma^{-2}[I(\vec{H})]$ o refinamento multipolar diverge, indicando a presença de pequenos erros sistemáticos (absorção?) que não foi possível tratar adequadamente no processo.

Com fatores de forma esféricos de Hartree-Fock (HF) para átomos neutros e dados de alta resolução ($\frac{sin\theta}{\lambda} > 0.8\text{Å}^{-1}$), foram refinadas as posições atômicas e parâmetros Debey-Waller dos átomos não hidrogenóides. Após este refinamento as coordenadas e parâmetros Debey-Waller foram fixados. Os comprimentos de ligação C-H e N-H foram fixados nos valores citados acima durante este refinamento. Os parâmetros térmicos dos hidrogênios foram mantidos fixos.

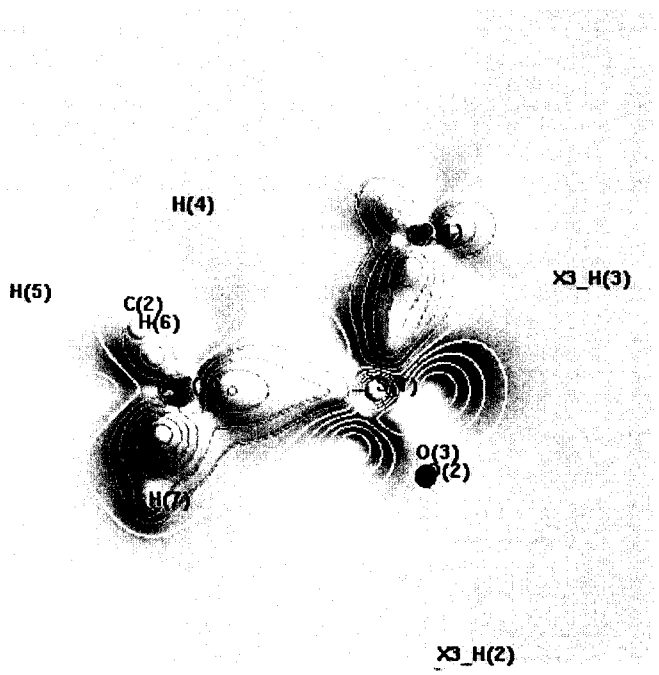
Tabela 5.9: Refinamento κ da Taurina. O átomo de enxofre perde carga e os carbonos recebem cargas além do valor esperado. Os parâmetros κ dos hidrogênios foram selecionados adequadamente para forçar a transferência de carga do hidrogênio para a molécula.

	κ	P_{00}
S	0.970 (9)	3,21 (8)
O1/ O2/ O3	1.000 (2)	5.47 (2)/5.83 (3)/5.47 (2)
N	0.965 (4)	5.42 (5)
C1	0.919 (5)	5.53 (7)
C2	0.890 (4)	6.28 (8)
H1/ H2/ H3	1.16	0.77 (1)
H4/ H5	1.3	0.99 (1)
H6/ H7	1.25	0.97 (1)

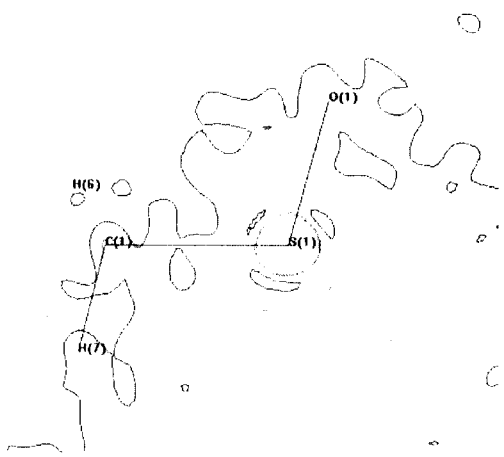
5.3.4 Refinamento Multipolar

O refinamento κ foi executado com todos os dados, usando como variáveis os monopólos e parâmetros radiais κ (Tabela 5.9). O refinamento multipolar foi feito em etapas de crescente complexidade. para evitar instabilidades o refinamento foi tipo bloco diagonal, em que os parâmetros radiais e as populações multipolares não são refinados simultaneamente. O ciclo final com os hexadecapólos somente para o átomo de enxofre foi executado com os parâmetros radiais e monopólos fixos.

Conforme os MD nas Figuras 5.9, 5.10 e 5.13, o modelo multipolar representa qualitativamente o acúmulo de carga nas regiões interatômicas. A polaridade de C-S, C-N e S-O e a apolaridade de C-C são observadas pela razão $\frac{R_x}{R}$ na Tabela 5.11 e estão de acordo com o esperado. O mapa do Laplaciano na Figura 5.11 apresenta acúmulo de cargas nos "lone-pairs"dos oxigênios e fuga da densidade de carga na direção oposta das ligações polares (C-S, O-S, C-N). No sítio do enxofre essa fuga de cargas ocorre nos vértices do poliedro tetragonal (Figura 5.13).



(a) Mapa Deformação no Plano C(1)-S(1)-O(1)



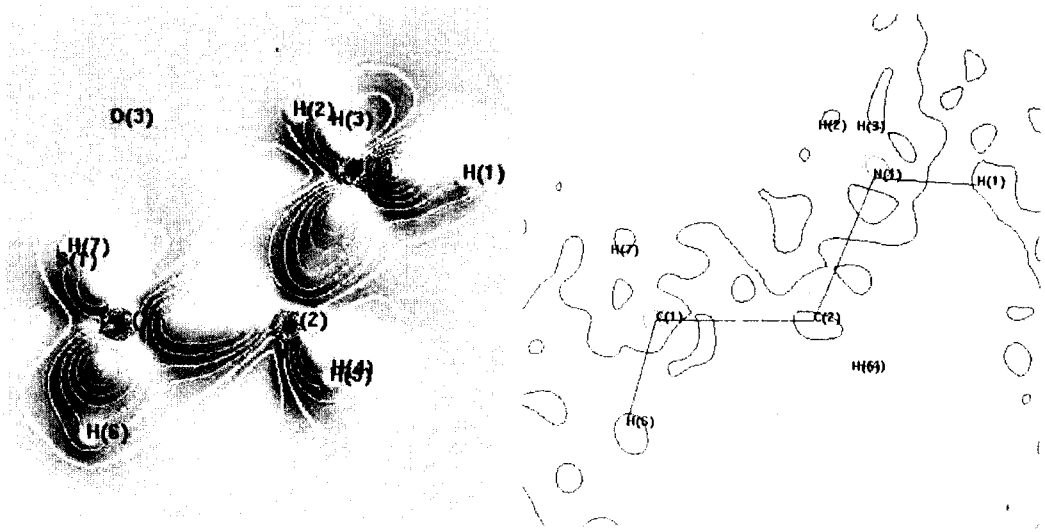
(b) Mapa Residual no Plano C(1)-S(1)-O(1)

Figura 5.9: Mapas deformação estática ($F_{multipolos} - F_{esferico}$) e diferença ($F_{multipolos}$ - F_{obs}) no plano dos átomos C(1)-S(1)-O(1). Concentrações de carga são observadas nas regiões interatômicas e nos "lone-pairs" dos oxigênios. Contornos de 0.1 eÅ^{-3}, azul positivo, amarelo negativo.

Tabela 5.10: Parâmetros Multipolares Refinados para a Taurina.

	S	O(1)	O(2)	O(3)	N	C(1)	C(2)
P_v	5.38	6.29	6.36	6.29	5.36	4.78	4.58
D0	0	0.014	0.002	0.014	0.004	0	-0.078
D1+	0	0	0	0	0	-0.044	-0.073
D1-	-0.016	0	0	0	0	-0.089	0
Q0	0.055	0.001	-0.017	0.001	-0.02	0.033	0.048
Q1+	0	0	0	0	0	0	0
Q1-	0	0	0	0	0	0	0
Q2+	-0.047	-0.003	-0.001	-0.003	0	-0.006	-0.058
Q2-	0.002	0	0	0	0	0.02	0.024
O0	0	0.057	0.036	0.057	0.19	0	0
O1+	-0.17	0	0	0	0	-0.13	-0.12
O1-	-0.27	0	0	0	0	-0.21	-0.20
O2+	0	-0.003	-0.005	-0.003	0	0	0
O2-	0	0.008	0	0.008	0	0	0
O3+	0.19	0	0	0	0	0.18	0.17
O3-	-0.058	0	0	0	-0.12	-0.024	-0.044
H0	0.034	0	0	0	0	0	0
H1+	0	0	0	0	0	0	0
H1-	0	0	0	0	0	0	0
H2+	-0.072	0	0	0	0	0	0
H2-	0.057	0	0	0	0	0	0
H3+	0	0	0	0	0	0	0
H3-	0	0	0	0	0	0	0
H4+	0.067	0	0	0	0	0	0
H4-	0.038	0	0	0	0	0	0
κ	0.997	0.998	0.998	0.998	0.996	0.998	0.998
κ'	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

	H(1)	H(2)	H(3)	H(4)/H(5)	H(6)/H(7)
P_v	0.74	0.74	0.74	0.72	0.67
κ=κ'	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
D0	0.10	0.12	0.12	0.062	0.053



(a) Mapa Deformação no Plano C(1)-C(2)-N(1)

(b) Mapa Residual no Plano C(1)-C(2)-N(1)

Figura 5.10: Mapa deformação ($F_{multipolos}$ - $F_{esferico}$) e Mapa diferença ($F_{multipolos}$ - $F_{observado}$), no plano formado pelos átomos C(1)-C(2)-N(1). O modelo representa qualitativamente a densidade das ligações, exceto na proximidade dos núcleos. Contornos conforme a Figura 5.9.

5.3.5 Propriedades de $\rho(\vec{r})$ nos Pontos Críticos

Foram localizados 13 PC do tipo (3, -1) entre átomos ligados quimicamente, 1 PC (3, -1) na ponte de hidrogênio intra-molecular $N(1) - H(3)\ldots O(3)$ e outros PC (3, -1) nas pontes de hidrogênio inter-moleculares (5.11). A estrutura tem 14 átomos e a relação de Morse ($14_{(3,+3)} - 14_{(3,-1)} + 0_{(3,+1)} - 0_{(3,-3)} = 0$) é satisfeita. As propriedades de $\rho(\vec{r})$ calculadas nos pontos críticos (3,-1) estão relacionadas na Tabela 5.11.

Os valores de $\rho(\vec{r}_{CP})$ e do Laplaciano nos PC 5 e 9 estão de acordo com os valores encontrados nas estruturas L-dopa e L-alanina [5]. Os caminhos de ligação estão superpostas aos vetores internucleares e as únicas diferenças estão nas ligações C-H (Figura 5.12). A pequena elipticidade das ligações simples caracteriza o caráter σ dessas ligações. Na ponte de hidrogênio intramolecular N(1)-H(3)...O(3) foi en-

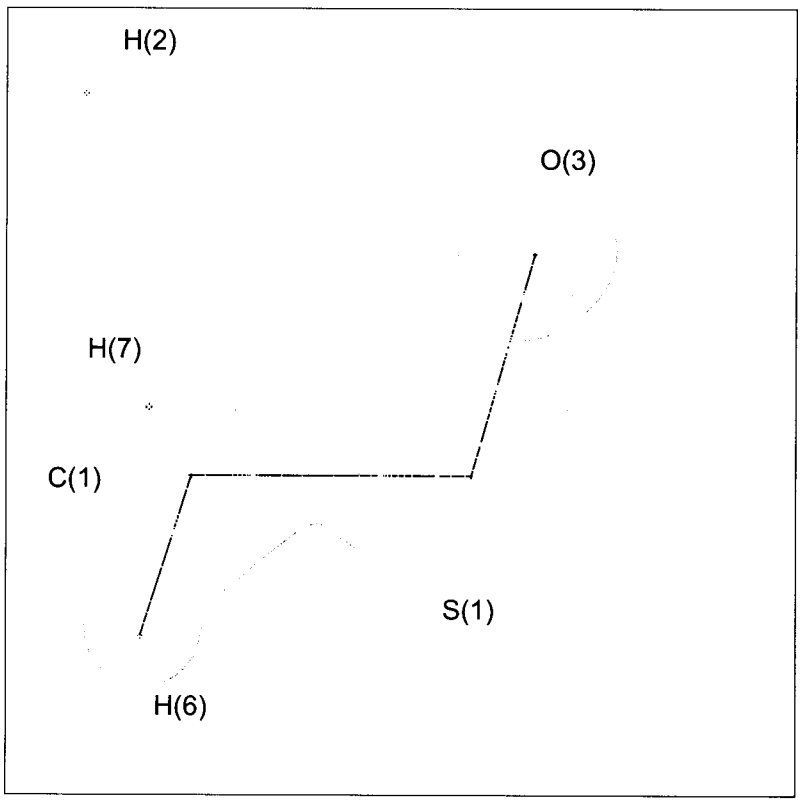


Figura 5.11: Laplaciano da densidade de carga no plano definido pelos átomos C(1)-S(1)-O(3). Concentrações de cargas de valência existem nas proximidades de cada átomo ao longo das ligações.

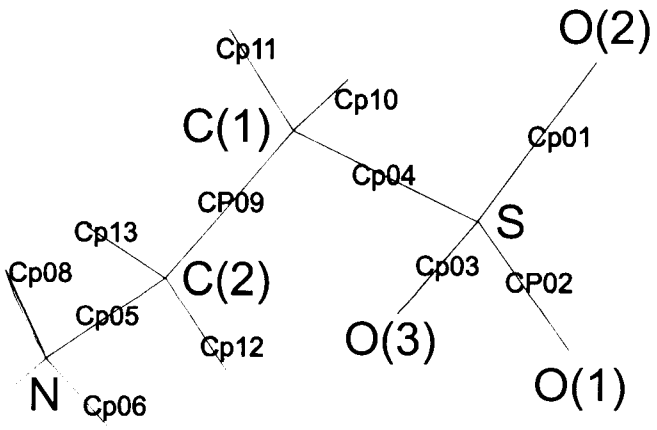


Figura 5.12: Posição dos PC (3, -1) de $\rho(\vec{r})$. Os caminhos de ligação coincidem com as linhas internucleares.

contrado um PC (3, -1) com autovalor λ_3 positivo numericamente maior que os autovalores negativos. Essa fuga de carga elétrica é característica de interações de camadas fechadas. A figura 5.13 mostrando a isodeformação da densidade está qualitativamente em acordo com a redistribuição de carga devido às ligações químicas entre os átomos.

Integração de Átomos Topológicos

As cargas atômicas topológicas foram determinadas por integração de ρ dentro dos basins, conforme descrito na seção *Integração de Átomos Topológicos* do complexo de cobre. A integração foi feita no interior da esfera β em uma grade de 120 x 32 x 48 pontos em r, θ e ϕ (coordenadas esféricas) e fora dela, numa grade de 64 x 48 pontos em θ e ϕ, respectivamente.

As diferenças entre as cargas atômicas determinadas por integração dentro dos basins, os monopólos dos modelos refinados com FE de raios-X e FE *ab initio* e cálculos *ab initio* estão relacionadas na tabela 5.12. As cargas $(\text{SCF-HF})_{opt}$ não correspondem à mesma estrutura. A otimização de coordenadas alterou a conformação molecular porque o zwitterion é instável na forma isolada (Figura 5.14). As cargas

Tabela 5.11: Propriedades do pontos críticos do tipo (3, -1) de $\rho(\vec{r})$ da Taurina. $\frac{R_x}{R}$ é a razão entre a distância do ponto crítico ao primeiro átomo o comprimento de ligação, λ_1, λ_2 e λ_3 são as curvaturas de $\rho(\vec{r}_{PC})$ nas direções normais e paralela ao caminho de ligação, respectivamente, $[\rho(\vec{r}_{CP})] = e\text{Å}^{-3}$, $[L(\vec{r}_{CP})] = e\text{Å}^{-1}$.

CP	Ligação	$\frac{R_x}{R}$	λ_1	λ_2	λ_3	$\rho(\vec{r}_{CP}])$	$L(\vec{r}_{CP})$	ϵ
02	S(1)-O(1)	0.42	-14.65	-13.57	24.21	2.10(2)	-4.01(5)	0.08
01	S(1)-O(2)	0.42	-14.86	-13.83	26.58	2.11(2)	-2.10(5)	0.07
03	S(1)-O(3)	0.42	-14.23	-13.07	25.14	2.04(2)	-2.16(7)	0.09
04	S(1)-C(1)	0.51	-7.00	-6.94	9.46	1.31(1)	-4.48(2)	0.01
05	C(2)-N(1)	0.56	-12.04	-11.59	15.56	1.75(2)	-8.07(5)	0.04
06	N(1)-H(1)	0.76	-23.89	-23.72	33.87	1.826(8)	-13.74(2)	0.01
07	N(1)-H(2)	0.76	-23.85	-23.67	34.17	1.844(8)	-13.35(2)	0.01
08	N(1)-H(3)	0.76	-24.20	-23.90	34.28	1.854(8)	-13.82(2)	0.01
09	C(1)-C(2)	0.50	-11.06	-10.88	11.96	1.69(2)	-9.98(4)	0.02
10	C(1)-H(6)	0.73	-16.33	-15.98	20.65	1.59(1)	-11.66(2)	0.02
11	C(1)-H(7)	0.72	-16.19	-16.13	20.68	1.59(1)	-11.64(2)	0.00
12	C(2)-H(4)	0.72	-16.04	-15.66	20.46	1.59(1)	-11.24(2)	0.02
13	C(2)-H(5)	0.72	-15.92	-15.65	20.41	1.59(1)	-11.16(2)	0.02
	H(3)-O(3)	0.42	-0.36	-0.24	2.06	0.100	1.456	0.53
	H(1)-X2_O(1)	0.37	-1.50	-1.46	6.29	0.269	3.327	0.03
	H(2)-X3_O(3)	0.38	-1.03	-1.01	4.72	0.206	2.674	0.02
	H(3)-X3_O(3)	0.41	-0.40	-0.31	2.23	0.108	1.520	0.31

Tabela 5.12: Cargas atômicas calculados com: SCF-HF, funções de base mínimas com coordenadas obtidas por difração de raios-X e (SCF-HF)opt, com coordenadas otimizadas; MP2 cargas calculadas com método perturbativo de segunda ordem. P_{00}, PDFT são o monopólo refinado com dados de difração de raios-X e *ab initio*, respectivamente, e TOPXD são cargas da integração da densidade de carga dentro da superfície de fluxo zero.

Atom	SCF-HF	$(\text{SCF-HF})_{opt}$	(MP2)	P_{00}	TOPXD	PDFT
S(1)	+1.31	+0.67	+1.71	+0.54	+2.87	-0.08
O(1)	-0.66	-0.35	-0.81	-0.24	-1.07	-0.25
O(2)	-0.64	-0.32	-0.77	-0.27	-1.13	-0.25
O(3)	-0.69	-0.33	-0.85	-0.24	-1.05	-0.25
C(1)	-0.29	-0.19	-0.66	-0.61	-0.67	-0.46
C(2)	-0.01	-0.03	-0.19	-0.41	-0.21	-0.49
N(1)	-0.37	-0.40	-0.86	-0.25	-1.05	-0.46
H(1)	+0.31	+0.18	+0.44	+0.26	+0.41	+0.32
H(2)	+0.32	+0.17	+0.45	+0.26	+0.39	+0.32
H(3)	+0.35	+0.25	+0.51	+0.26	+0.39	+0.32
H(4)	+0.12	+0.10	+0.29	+0.28	+0.25	+0.32
H(5)	+0.10	+0.07	+0.24	+0.28	+0.25	+0.32
H(6)	+0.09	+0.10	+0.28	+0.33	+0.29	+0.32
H(7)	+0.06	+0.10	+0.24	+0.33	+0.29	+0.32
Dipólo (Debye)	15.4	6.9	16.8	8.2	16.7	12.9

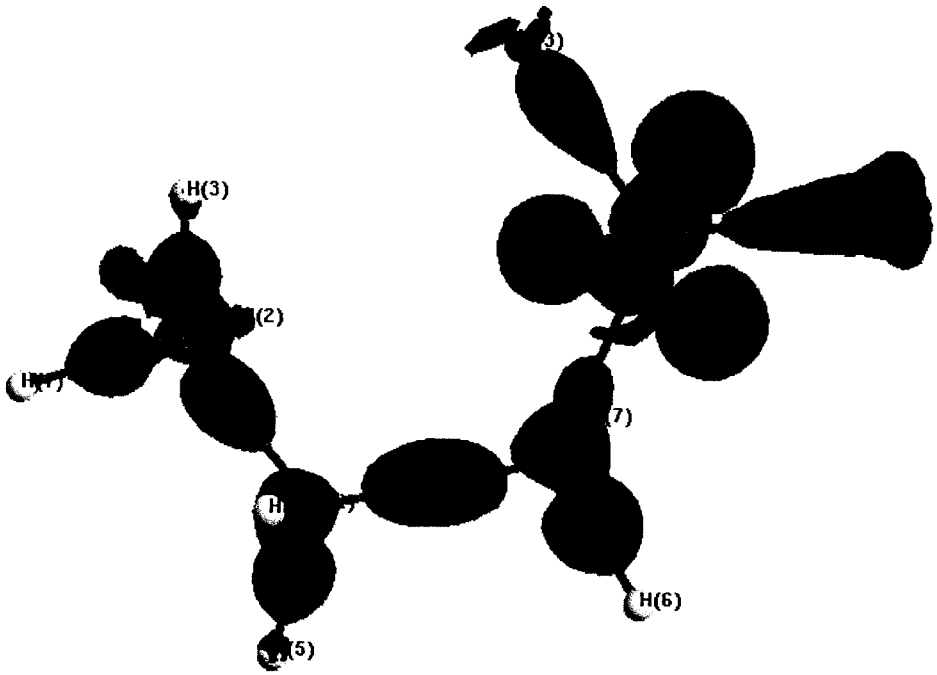


Figura 5.13: Superfície de isodeformação da densidade de carga. Superfície azul 0.3 $e\text{Å}^{-1}$ e vermelha -0.2 $e\text{Å}^{-1}$.

SCF-HF foram calculadas com funções de base reduzidas, e as discrepâncias relativas às cargas TOPXD são maiores que as cargas MP2. As cargas e o dipólo MP2, são mais consistentes com os valores TOPXD. A concordância entre os valores das cargas TOPXD e o monopólo P_{00} é clara para os carbonos e os hidrogênios H(4) a H(7). Os oxigênios são mais negativos às custas de que H(1), H(2), H(3), N(1) e S(1) ficam mais positivos. No trióxido (SO_3) a carga esperada é -2. No íon hidrosulfito (HSO_3) [41] a carga esperada é -1. A soma das cargas de C(1), S(1) e oxigênios no TOPXD é -1.05, nos resultados *ab initio* MP2 e SCF-HF é -0.97 e -1.38, respectivamente.

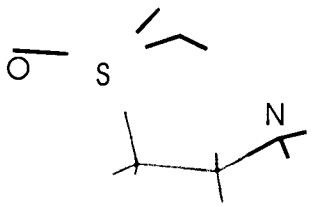


Figura 5.14: Estrutura da Taurina Após Otimização de Coordenadas. A conformação zwitterion não ocorre para a molécula no estado gasoso.

5.3.6 Cálculos *Ab Initio*

FE foram calculados com a transformada de Fourier da densidade *ab initio* pelo método DFT-B3LYP com condições de contorno periódicas, com a expansão da função de onda de uma partícula em funções de Block com a densidade atômica descrita por funções de base $6-31G**$. Os mesmos FE presentes nos dados experimentais foram calculados até a resolução de $\frac{\sin(\theta)}{\lambda} = 1.1$ Å^{-1}. Utilizamos coordenadas determinadas por difração de raios-X, sem otimização de coordenadas porque a conformação zwitterion não é estável na molécula isolada (Figura 5.14). Os κ' refinados para FE *ab initio* foram utilizados no refinamento com dados de raios-X. Os modelos com estes valores fixos de κ' são equivalentes aos resultados com $\kappa' = 1.0$ para os átomos não hidrogenóides e 1.2 para os hidrogênios.

Além destes resultados as cargas atômicas foram também calculadas para a molécula isolada nos níveis de teoria RHF/STO-3G e MP2, com o programa Gaussian98, usando coordenadas determinadas por difração de raios-X.

5.3.7 Expansão Multipolar

Os mesmos fatores de forma foram utilizados neste refinamento com parâmetros multipolares até dipólos ($l = 1$) para H, octopólos ($l = 3$) para O, C e N e hexadecapólos para S. Diferentes κ e κ' foram definidos para cada um dos sítios atômicos.

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA INFORMAÇÃO

Tabela 5.13: Parâmetros κ refinados com fatores de estrutura teóricos.

Atom	κ	κ'
S	0.96	0.70
O	0.99	1.19
N	0.99	0.91
C	0.98	0.83
H	1.27	1.51

Os parâmetros radiais refinados são dados na Tabela 5.13. Outros detalhes do refinamento foram executados como discutido para o refinamento dos FE *ab initio* do complexo de cobre.

Parte III

Comentários e Conclusões

Comentários e Conclusões

A densidade eletrônica do complexo Cu(II)-L-alanil-L-valina a alta resolução foi determinada e interpretada com algumas das teorias atualmente em uso. A coleta de dados com radiação síncrotron à temperatura de 17 K foi imprescindível à qualidade atingida no modelo multipolar para o complexo metálico. O refinamento dos parâmetros radiais κ' nas camadas de deformação da densidade não foi realizado com sucesso mas são questionáveis, e a polêmica se estende na atual literatura, a importância desse parâmetro e os valores que dele se pode esperar, uma vez que as funções radiais são limitadas às do tipo Slater ou uma combinação linear delas. As populações e a orientação dos orbitais d e as propriedades topológicas dos pontos críticos (3, -1) de $\rho(\vec{r})$ foram caracterizadas. Exceto as interações com o metal todas as ligações químicas estão quantitativamente definidas e a classificação de cada ligação concorda com a expectativa.

A natureza das ligações com o metal é predominantemente iônica. A densidade eletrônica medida nos pontos críticos muda o conceito sobre essas ligações. A presença de pontos críticos (3, -1) com as propriedades de ligações covalentes entre o cobre e os ligantes são evidências de características mistas iônica/covalentes nestas ligações.

A obtenção de populações para os orbitais d com o modelo multipolar é uma possibilidade única nos metais de transição porque a camada de valência é formada

unicamente pelos orbitais d. Além das populações orbitais, a densidade total ajustada pelo modelo multipolar é uma ferramenta para se determinar a orientação dos orbitais d, com a finalidade de obter uma descrição precisa da distribuição eletrônica. O melhor critério para a localização de orientações varia em cada caso. A minimização da soma dos quadrados dos termos cruzados dos orbitais tem mais robustez em todos os sistemas que estudamos mas a minimização de populações segundo os valores previstos pela teoria do Campo Ligante é um critério prático que funciona adequadamente. Apesar da dependência dos resultados em relação à escolha dos critérios, um orbital não pode acomodar mais que dois elétrons (pelo princípio de exclusão de Pauli) e a população orbital não pode ser negativa. No entanto, casos assim são encontrados para sistemas de coordenadas inadequados quando o SC não é otimizado como proposto neste trabalho (Acta Crystallographica (2003). A59, 127-131).

Um programa (ERD) foi escrito especialmente para localizar orientações preferenciais dos orbitais d e está sendo disponibilizado apenas através de contato por e-mail. A aplicação do programa é limitada aos modelos multipolares refinados com dados de difração de raios-X a alta resolução.

Existem discrepâncias entre diferentes métodos de determinação das cargas atômicas e dependência entre as cargas e o modelo multipolar, principalmente com o modelo de contração/expansão dos hidrogênios. A diferença entre as cargas se deve à diferença na partição das entidades atômicas (basins). A carga dada pelo monopólo é definida sem a existência de uma superfície de separação entre os átomos. No esquema de particionamento dos átomos baseado na topologia da densidade de carga, a superfície de fluxo zero do gradiente de ρ ($\nabla\rho \cdot \hat{n} = 0$) é a parte mais crítica do cálculo. A precisão das cargas calculadas é dependente da determinação da superfície de contato entre os átomos (a superfície de fluxo zero). No limite em

que o volume calculado para as moléculas dentro da cela unitária retorna o volume da cela unitária determinada por difração de raios-X, essa dependência desaparece.

Os resultados da densidade de carga da Taurina são satisfatórios dentro das limitações previamente discutidas. A teoria da densidade de carga é bastante complexa e o refinamento dos parâmetros a partir de dados de raios-X é uma tarefa muito delicada neste caso. A primeira razão do refinamento problemático nessa molécula é a divergência entre coordenadas atômicas obtidas a partir da densidade eletrônica e difração por neutrons. Notamos que o ângulo de torsão S(1)-C(1)-C(2)-N(1) é de -71° quando determinado por raios-X e -69.4^o quando determinado com neutrons. A transferência excessiva de cargas para os carbonos, como é mostrado na tabela 5.9 para o refinamento κ, foi evitada com a fixação da soma das cargas dos grupos NH_3 e SO_3. Essa manipulação do modelo corresponde ao uso de parâmetros semi-empíricos no refinamento do complexo de cobre. Os mapas deformação e o Laplaciano mostram concentrações de carga localizadas nas posições interatômicas e "lone-pairs". O dipólo da molécula no estado sólido é esperado ser maior que no estado isolado. Com o dipólo calculado a partir dos monopólos esse resultado não é observado, mas sim com a integração da densidade dentro de basins. As cargas atômicas estão de acordo com o esperado para o enxofre e o grupo SO_3. Foram localizados e caracterizados os pontos críticos nas pontes de hidrogênio. Os valores das curvaturas são suaves mas caracterizam uma interação eletrostática.

Trabalhos Futuros

Para caracterizar completamente a densidade eletrônica de sítios metálico em complexos orgânico-metálicos é preciso estudar diferentes geometrias dos ligantes e diferentes números de coordenação. Esse estudo é de interesse para determinar as propriedades topológicas dos orbitais d em condições variadas. Com a transferabilidade das propriedades topológicas determinadas no composto modelo, podemos estudar por difração a alta resolução sítios metálicos de macromoléculas com a mesma coordenação e geometria. Nesse ponto, sabe-se que o limite de difração de macromoléculas é ditada pelo grau de desordem da rede cristalina. Nestes casos, a determinação da densidade *ab initio* de sítios metálicos truncados é um estudo viável e compatível com o modelo experimental do tipo aqui tratado. O programa ERD não é aplicável ao estudo de densidade calculada por métodos *ab initio* de metais de transição. A expansão da densidade *ab initio* em multipólos pode ser implementada para a sucessiva localização de orientações alternativas. O algoritmo implementado é de ordem zero e a implementação de um método mais robusto, como o de gradientes conjugados, será uma atualização importante. Na atual implementação, para obter precisão melhor do que um décimo de grau na orientação do sistema de coordenadas, o algoritmo é muito custoso em tempo de processamento. O método também pode ser implementado por diagonalização dos termos da expansão da densidade orbital nas funções de base dos orbitais d.

Para resolver as divergências observadas no refinamento da Taurina, foi submetido recentemente um projeto para obtenção de dados de difração de neutrons. Com refinamentos conjuntos de dados de difração e de neutrons poderemos separar os parâmetros estruturais e térmicos do refinamento com dados de raios-x, fixados nos valores refinados com dados de neutrons a mesma temperatura.

Referências Bibliográficas

[1] T. Koritsanszky, S. Howard, P. R. Mallison, Z. Su, T. Ritcher, and N. K. Hansen. *XD A Program Package for Multipole Refinement and Analysis of Electron Densities from Diffraction Data.* University of Goettingen, 1996. 29

[2] R. F. Stewart. One-Electron Density Functions and Many-Centered Finite Multipole Expansions. *Israel Journal of Chemistry*, 16(2-3):124–131, 1977. 29

[3] Richard F. W. Bader. *Atoms in Molecules - A Quantum Theory.* Oxford University Press, 1990. 33, 36, 38

[4] R. F. W. Bader and H. Essén. The characterization of atomic interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 80(5):1943–1960, Mar 1984. 35

[5] Phillip Coppens. *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding.* International Union of Crystallography/Oxford University Press, 1997. 38, 40, 49, 80, 85, 96, 101

[6] Kaarle Kurki-Suonio. Symmetry and its Implication. *Israel Journal of Chemistry*, 16:115–123, 1977. 40, 77

[7] Phillip Coppens and A. Vos. Electron Density Distribution in Cyanuric Acid. II. Neutron Diffraction Study at Liquid Nitrogen Temperature and Compari-

son of X-Ray Neutron Diffraction Results. *Acta Crystallographica Section B*, 27(1):146 158, Jan 1971. 42

[8] Z. Su and Phillip Coppens. Rotation of Real Spherical Harmonics. *Acta Crystallographica Section A*, 50(5):636–643, Sep 1994. 46

[9] P.R. Seidl, J.R. Sabino, E.E. Castellano, Y.P. Mascarenhas, V.E.U. Costa, J. Alifantes, C.H.T. de Paula e Silva, and J.F. Dias. Co-Crystallization of Pentacyclododecane Acetate Rotamers of Opposite Chirality: Effects of Steric Interactions and Negative Hyperconjugation on Molecular Structure. *Journal of Molecular Structure*, 654:139–143, 2003. 63

[10] J. R. Sabino, C. H. T. P. da Silva, and M. Yonashiro. 6-Aminopyridine-3-thiol. *Acta Crystallographica Section C*, 58(2):o78–o79, Feb 2002. 63

[11] Venu R. Vangala, Gautam R. Desiraju, Ram K. R. Jetti, Dieter Bläser, and Roland Boese. A 1:1 molecular complex of bis(4-aminophenyl) disulfide and 4-aminothiophenol. *Acta Crystallographica Section C*, 58(10):o635–o636, Oct 2002. 63

[12] Wei Zhang, Hui-Min Liu, Chun-Bao Li, and Wen-Qin Zhang. 2,2′-[1,4-Phenylenebis(methylenethio)]dithiazole. *Acta Crystallographica Section E*, 59(1):o26–o27, Jan 2003. 63

[13] Z. Otwinowski and W. Minor. HKL2000. *Methods in Enzymology*, 276:307–326, 1997. 64

[14] G.M. Sheldrick. *SHELX97, Program for Crystal Structure Refinement.* University of Goettingen, Goettingen, Germany, 1997. 65

[15] A. L. Spek. *PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool.* Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, 1990. 65

[16] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, and M. Camalli. SIR92–A Program for Automatic Solution of Crystal Structures by Direct Methods. *Journal of Applied Crystallography*, 27(3):435, Jun 1994. 65

[17] A.J.C. Wilson. *International Tables for X-ray Crystallography*, volume C. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 1995. 65, 96

[18] V. E. U. Costa, J. Alifantes, Y. P. Mascarenhas, C. H. T. de P. e Silva, and P. R. Seidl. Structures of Half-Cage Pentacyclododecane Derivatives: Skeletal Deformations Due to Steric CompressionDecompression. *Journal of Molecular Structure*, 519(1–3):37–40, Feb 2000. 66

[19] Terry L. Vanden Hoek, Lance B. Becker, Zuohui Shao, Changqing Li, and Paul T. Schumacker. Reactive Oxygen Species Released from Mitochondria During Brief Hypoxia Induce Preconditioning in Cardiomyocytes. *The Journal of Biological Chemistry*, 273(29):18092–18098, Jul 1998. 66

[20] Zhi Hong, Philip T. LoVerde, Marie Louise Hammarskjold, and David Rekosh. Schistosoma mansoni: Cloning of a Complementary Dna Encoding a Cytosolic Copper/Zinc Superoxide Dismutase and High-Yield Expression of the Enzymically Active Gene Product in Escherichia coli. *Experimental Parasitology*, 75(3):308–322, Nov 1992. 67

[21] Nigel J. Temperton, Shane R. Wilkinson, and John M. Kelly. Cloning of an $Fe-superoxidedismutase$ gene Homologue from Trypanosoma cruzi. *Molecular and Biochemical Parasitology*, 76(1–2):339–343, Feb 1996. 67

[30] C. E. Briant and D. W. Jones. Neutron Refinement of the Crystal Structure of Partially Exchanged Taurine, $(ND_3^+)_{(0.65)}(NH_3^+)_{(0.35)}(CH_2)_{(2)}SO_3^-$. *Journal of Chemical Crystallography*, 27(8):481–483, Aug 1997. 73, 96

[31] R. F. Stewart, E. R. Davidson, and W. T. Simpson. Coherent X-ray Scattering for the Hydrogen Atom in the Hydrogen Molecule. *Journal of Chemical Physics*, 42(9):3175, May 1965. 79, 96

[32] Z. Su and P. Coppens. Relativistic X-ray Elastic Scattering Factors for Neutral Atoms $Z = 1$–54 from Multiconfiguration Dirac–Fock Wavefunctions in the 0–12 Å^{-1} $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ Range, and Six-Gaussian Analytical Expressions in the 0–6 Å^{-1} Range. *Acta Crystallographica Section A*, 53(6):749–762, Nov 1997. 79

[33] Z. Su and P. Coppens. Nonlinear Least-Squares Fitting of Numerical Relativistic Atomic Wave Functions by a Linear Combination of Slater-Type Functions for Atoms with $Z = 1$–36. *Acta Crystallographica Section A*, 54(5):646–652, Sep 1998. 79

[34] E. Clementi and C. Roetti. Roothaan-Hartree-Fock Atomic Wavefunctions. Basis Functions and Their Coefficients for Ground and Certain Excited States of Neutral and Ionized Atoms, $Z \leq 54$. *Atomic and Nuclear Data Tables*, 14(3–4):177–478, Oct 1974. 79, 96

[35] Sandra M. Moussa, Ronald R. Fenton, Brendan J. Kennedy, and Ross O. Piltz. Hydrogen Bonding in $cis - bis(L - alaninato)copper(II)$: A Single Crystal Neutron Diffraction Study. *Inorganica Chimica Acta*, 288(1):29–34, May 1999. 80

[36] J. Janczak H. G. Krane W. Morgenroth R. Flaig, T. Koritsanszky and P. Luger. Fast experiments for charge-density determination: Topological analysis and

electrostatic potential of the amino acids L-Asn, DL-Glu, DL-Ser, and L-Thr. *Angewandte Chemie-International Edition*, 38(10):1397–1400, 1999. 85

[37] Anatoliy Volkov, Carlo Gatti, Yuriy Abramov, and Phillip Coppens. Evaluation of Net Atomic Charges and Atomic and Molecular Electrostatic Moments Through Topological Analysis of the Experimental Charge Density. *Acta Crystallographica Section A*, 56(3):252–258, May 2000. 89

[38] V. R. Saunders, R. Dovesi, C. Roetti, M. Causa, N. M. Harrison, and C. M. Zicovich-Wilson. *CRYSTAL98 User's Manual.* Universiy of Torino, Torino, 1998. 89

[39] M. D. Towler, R. Dovesi, and V. R. Saunders. Magnetic-Interactions and the Cooperative Jahn-Teller Effect in $KCuF_3$. *Physical Review B*, 52(14):10150–10159, Oct 1995. 89

[40] P. Jeffrey Hay and Willard R. Wadt. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *The Journal of Chemical Physics*, 82(1):299–310, Jan 1985. 89

[41] D. F. Shriver, P. W. Atkins, and C. H. Langford. *Inorganic Chemistry.* Oxford University Press, Waltom Street, Oxford, 1995. 106

Índice Remissivo

6-Aminopyridine-3-thiol, 66

Autovalores, 52

Autovetor, 37

Born-Oppenheimer, 52

Bragg, 13

Camada de valência, 27

Camadas fechadas, 35

Caminho de Ligação, 34

Coleta de Dados com KappaCCD, 68

Coleta de Dados no Síncrotron NSLS, 69

Cu(II)-L-alanil-L-valina, 67, 74

Deformação da Densidade, 42

Densidade de carga, 32, 42, 82, 101

Difração de raios-X, 7

equação de Schröedinger, 51

Esféricos harmônicos, 46

Fator de Estrutura, 25

Fourier-Bessel, 27, 29

Função delta, 25

Funções de base, 54, 57

Gaussian Type Orbital, 59

Hamiltoniano, 51

Harmônicos esféricos, 28

Hartree-Fock, 54

Independent Atom Model, 26

Laplaciano, 36

Linearmente polarizado, 9

Mapa residual, 41

Matriz de Fock, 55

Matriz Hessiana, 33

Miller, 14

Não Polarizados, 10

O fator κ, 27

Onda plana, 8

Ondas esféricas, 11

Orbitais d, 44, 91

Orbitais Moleculares, 53

Ordem de ligação, 38

parâmetros variacionais, 55

Pentacyclododecane Acetates, 65

Pontos Críticos, 33

Razão virial, 36

Rede de Bravais, 14, 24

Rotação de Harmônicos Esféricos, 46

Síncrotron, 16

Sistema de coordenadas, 31

Slater Type Orbital, 58

Taurina, 71, 92

Teorema de convolução, 24

Thompson, 8

Transformada de Fourier, 24

Vetores de base, 25