

Simulação de Densidade Eletrônica para Cristais Unidimensionais e Bidimensionais

Simulation of electron density for one dimensional and two dimensional crystals

Plinio Delatorre^{1,3}, Valmir Fadel^{1,2,3} e Walter Filgueira de Azevedo Junior^{1,4,*}

(<http://www.biocristalografia.df.ibilce.unesp.br>)

¹Departamento de Física, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, UNESP, Rua Cristovão Colombo, 2265 Jd. Nazareth, 15054-000, José do Rio Preto, SP

²Departamento de Física, Faciba-FEB, 14783-226, Barretos, SP

³Centro Universitário de Votuporanga, 15500-030, Votuporanga, SP, Brasil

⁴Center for Applied Toxicology-CEPID-FAPESP, 05503-900, São Paulo, SP, Brasil

Recebido em 28 de abril, 2000. Aceito em 11 de julho, 2000.

Este trabalho apresenta os principais conceitos de cristalografia básica e simula aplicação em cristais hipotéticos usando o programa *Mathematica*.

In this work is presented the main concepts related to basic crystallography, and simulations of hypothetical crystals are performed, using the program *Mathematica*.

I Introdução

Um crescente número de grupos de pesquisas no Brasil vem se dedicando ao estudo estrutural de macromoléculas biológicas, empregando técnicas de difração de raios X. Neste cenário, um grande número de estudantes de pós-graduação em diversas instituições de ensino, com diferentes tipos de formação, têm-se iniciado ao estudo dos métodos da cristalografia, muitos destes com uma formação incompleta em física e matemática, o que dificulta a aprendizagem dos diversos conceitos cristalográficos.

Entre os principais conceitos de cristalografia normalmente ensinados nos cursos de pós-graduação, os relacionados com o problema da fase são os que requerem maior abstração. A visualização da solução do problema da fase, aplicada à solução de estruturas simples, em muito ajuda no amadurecimento deste conceito.

O presente trabalho descreve simulações simples de cristais unidimensionais e bidimensionais usados no curso de cristalografia I e II no DF-IBILCE-UNESP.

II Conhecimento teórico básico

A análise do padrão de difração de raios X, obtido a partir de um cristal de uma substância de interesse, é de fundamental importância na obtenção de dados geométricos precisos da molécula.

A natureza eletromagnética dos raios X permite a analogia da formação da imagem do padrão de difração com a formação de imagem por raios de luz. Em um microscópio óptico o objeto é iluminado por feixes de luz, que ao serem espalhados, são coletados por uma lente objetiva, que recombina todos os raios de luz para formar a imagem do objeto. Da mesma maneira, um cristal é iluminado por feixes de raios X, que após serem espalhados são coletados em uma placa de imagem, por exemplo. Mas neste caso, para que a imagem seja reconstruída, é necessário sabermos, a fase e a intensidade de cada raio difratado do padrão de difração. Porém, em um experimento de difração, toda a informação relativa fase é perdida, só obtemos informações sobre as intensidades e a posição relativa dos feixes difratados [1].

II.1 Os índices de Miller

Cristais apresentam alto grau de ordenação interna, ou seja, são formados por repetições translacionais de moléculas ou átomos em todas as direções (Fig. 1). Esta periodicidade interna é descrita por uma pequena unidade de volume uniforme da qual o cristal pode ser considerado um derivado, chamada de cela unitária. Cada cela unitária é caracterizada por três vetores **a**, **b** e **c** que definem suas arestas e pelos ângulos γ , α e β existentes entre elas (Fig. 2).

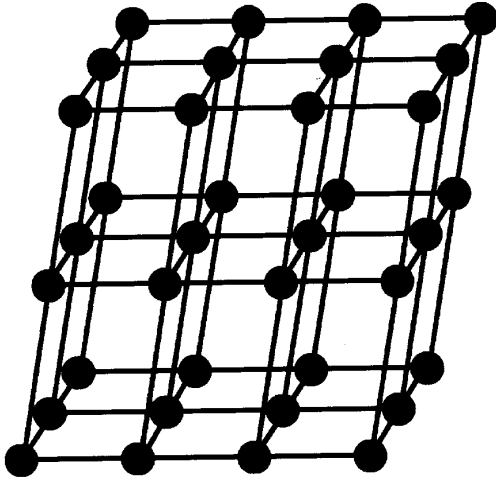


Figura 1. Retículo cristalino tridimensional.

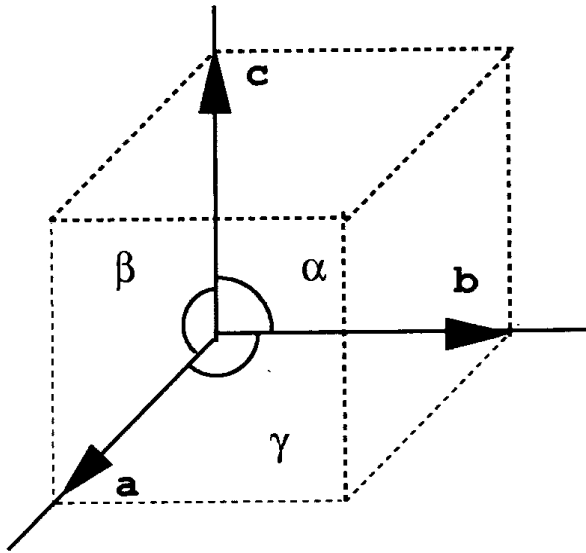


Figura 2. Cella unitária.

A lei dos índices racionais estabelece que cada uma das faces de um cristal pode ser descrita com relação a três eixos não coplanares, através de três inteiros pequenos, que são designados por h, k, l. A importância destes índices está no fato de que eles não só descrevem as faces de um cristal mas também, grupos de planos paralelos do retículo cristalino. Portanto os feixes de difração de um cristal podem ser descritos por eles como feixes refletidos por estes planos. Estes inteiros são chamados de índices de Miller [2].

II.2 Fator de espalhamento atômico

Ao incidir-se raios X em um átomo, cada elétron comporta-se como um centro espalhador de radiação. Definindo-se a direção da radiação incidente pelo vetor

\vec{s}_0 e a direção da radiação espalhada pelo vetor \vec{s} , a diferença de caminho entre os raios 1 e 2 é $p - q$ (Fig. 3). Onde

$$p = \lambda \vec{r} \cdot \vec{s}_0 \quad \text{e} \quad q = \lambda \vec{r} \cdot \vec{s}$$

são os caminhos percorridos pelos raios 1 e 2, respectivamente.

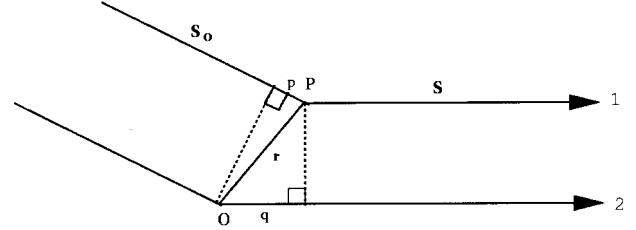


Figura 3. Espalhamento de um ponto em relação a origem.

Para que haja interferência construtiva, a diferença de fase $\delta\phi$ tem que ser igual a $2\pi/\lambda$ vezes a diferença de caminho ($p - q$).

$$\delta\phi = 2\pi \vec{r} \cdot (\vec{s}_0 - \vec{s})$$

$$\delta\phi = 2\pi \vec{r} \cdot \vec{S} \quad (1)$$

onde $\vec{S} = (\vec{s}_0 - \vec{s})$.

A onda total espalhada por uma pequena unidade de volume em uma posição \vec{r} terá uma amplitude proporcional à densidade eletrônica mais um termo de fase.

Para obter-se a expressão para o espalhamento de um átomo é necessário fazer-se uma somatória sobre toda a distribuição espacial de elétrons (nuvem eletrônica).

A densidade eletrônica a uma distância \vec{r} do núcleo será representada por $\rho(\vec{r})$.

O espalhamento atômico depende diretamente do número de elétrons e de suas posições relativas na nuvem eletrônica.

Dizemos que uma nuvem é centro-simétrica em torno da origem quando $\rho(\vec{r}) = \rho(-\vec{r})$. Assim, considerando um átomo com a densidade eletrônica centro-simétrica, podemos escrever a expressão para o fator de espalhamento atômico f como sendo,

$$f = \int_r \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}) d\vec{r} \quad (2)$$

onde a integração é feita sobre todo o espaço \vec{r} .

Sendo a densidade eletrônica do átomo centro-simétrica, não faz qualquer diferença se a orientação de \vec{S} em relação ao átomo muda. Desta maneira, o fator de espalhamento atômico também será centro-simétrico, isto é, ele será independente da direção de \vec{S} e dependente do comprimento de \vec{S} :

$$|\vec{S}| = \frac{2\text{sen}\theta}{\lambda} \quad (3)$$

Com o aumento de $\text{sen}\theta$ há um decréscimo do fator de espalhamento atômico (Fig. 4) devido ao aumento da diferença de fase dos raios X espalhados por regiões distintas na nuvem eletrônica.

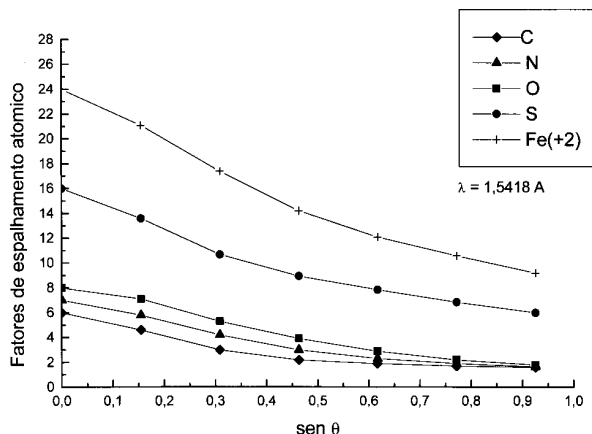


Figura 4. Gráfico de fatores de espalhamento atômico.

II.3 Fator de estrutura

Consideremos uma cela unitária composta por n átomos, com seu próprio núcleo como origem. Os átomos difratarão de acordo com seu fator de espalhamento atômico.

Se a origem for transferida para a origem da cela unitária conforme a Fig. 5, o ângulo de fase será dado por $2\pi\vec{r}_j \cdot \vec{S}$ e a onda total espalhada pelos átomos será dada pela soma de todas as contribuições individuais.

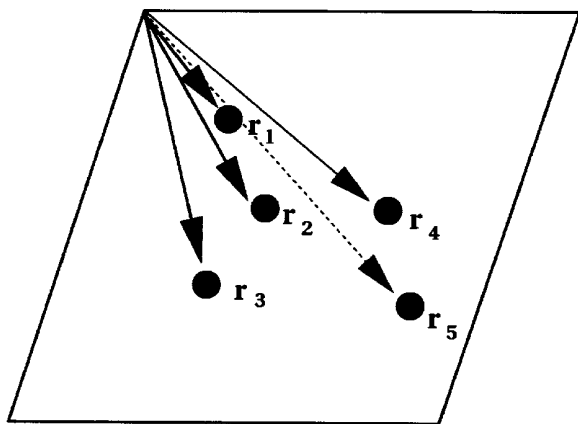


Figura 5. Posições dos átomos em uma cela unitária.

Em função da nova origem o espalhamento atômico será dado por

$$\vec{f}_j = f_j \exp(2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{S}) \quad (4)$$

O espalhamento total pode ser escrito em termos de uma somatória sobre todas as contribuições individuais dos átomos, dependendo do arranjo dos mesmos na

cela unitária. Este espalhamento é chamado de fator de estrutura e é dado por:

$$F(s) = \sum_{j=1}^n f_j \exp(2\pi i \vec{r}_j \cdot \vec{S}) \quad (5)$$

onde \vec{r}_j é usado para descrever posições no espaço vetorial direto, e \vec{S} é usado para descrever posições no espaço vetorial recíproco e f_j é o fator de espalhamento atômico referente a cada átomo. Escrevendo-se $F(S)$ em termos de uma integral no volume, temos:

$$F(S) = \int_{\nu} \rho(\vec{r}) \exp(2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}) d\nu \quad (6)$$

onde ν é o volume da cela unitária [2-4].

II.4 Espalhamento por um cristal

Para obter o espalhamento de um cristal é necessário somar o fator de estrutura de cada cela unitária, com respeito a uma única origem. Assim, para uma cela unitária com sua própria origem na posição $t\vec{a} + u\vec{b} + \nu\vec{c}$, onde $t, u,$ e ν são números inteiros e \vec{a}, \vec{b} e \vec{c} são vetores de translação, o espalhamento será:

$$\vec{F}(\vec{S}) \times \exp[2\pi i t \vec{a} \cdot \vec{S}] \times \exp[2\pi i u \vec{b} \cdot \vec{S}] \times \exp[2\pi i \nu \vec{c} \cdot \vec{S}] \quad (7)$$

A onda total espalhada $\vec{K}(\vec{S})$ será dada pela somatória sobre todas as celas unitárias:

$$\vec{K}(\vec{S}) = \vec{F}(\vec{S}) \times \sum_{t=0}^{n_1} \exp[2\pi i t \vec{a} \cdot \vec{S}] \times \sum_{u=0}^{n_2} \exp[2\pi i u \vec{b} \cdot \vec{S}] \times \sum_{\nu=0}^{n_3} \exp[2\pi i \nu \vec{c} \cdot \vec{S}] \quad (8)$$

onde n_1, n_2 e n_3 determinam o número de celas unitárias nas direções \vec{a}, \vec{b} e \vec{c} , respectivamente. Se os valores de n_1, n_2 e n_3 forem suficientemente grandes, a somatória $\sum_{t=0}^{n_1} \exp[2\pi i t \vec{a} \cdot \vec{S}]$ e as outras duas feitas sobre u e ν serão sempre iguais a zero, a menos que $\vec{a} \cdot \vec{S}$ seja um inteiro $h, \vec{b} \cdot \vec{S}$ seja um inteiro k e $\vec{c} \cdot \vec{S}$ seja um inteiro l . Pode-se concluir que um cristal só espalha raios X quando as condições abaixo são satisfeitas:

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{S} &= h \\ \vec{b} \cdot \vec{S} &= k \\ \vec{c} \cdot \vec{S} &= l, \end{aligned}$$

que são as conhecidas condições de Laue [5].

II.4.1 Lei de Bragg

Na tentativa de visualizar espalhamento de raios X por cristais, W.L. Bragg deduziu uma equação simples que tratava a difração como reflexões de planos paralelos em um retículo cristalino.

Feixes de raios X incidem sobre uma família de planos paralelos do cristal e sofrem reflexões de maneira semelhante à do espelho plano. Portanto, o ângulo de incidência e o ângulo de reflexão são iguais (Fig. 6). Reflexões de máxima intensidade serão observadas em interferências construtivas. Ondas de mesma frequência e amplitude propagando-se com velocidades iguais na mesma direção e sentido, quando superpostas, resultam em uma nova onda de mesma frequência e de amplitude igual a $2A \cos(\phi/2)$, onde ϕ é a diferença de fase. Se as cristas de uma corresponderem às cristas da outra, a diferença de fase entre ambas será nula ($\phi = 0$), e a amplitude da onda resultante será o dobro da amplitude de cada onda componente. Diz-se nesse caso que as ondas interferem construtivamente, ou seja, estão em fase.

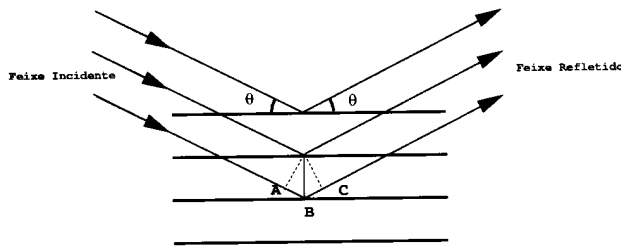


Figura 6. Lei de Bragg.

Fazendo-se com que a separação entre planos atômicos sucessivos seja igual a d , é fácil verificar que a diferença de caminho entre os dois raios incidentes, 1 e 2, será dada por $AB + BC = 2d \sin \theta$. Espalhamento de planos adjacentes do retículo devem estar em fase, ou seja, a diferença de caminhos entre os feixes deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda. Desta maneira, para uma interferência construtiva, teremos:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (9)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios X e n é um número inteiro. A equação acima é conhecida como lei de Bragg.

II.5 Densidade eletrônica

O fator de estrutura é uma função da distribuição da densidade eletrônica na cela unitária, conforme pode ser visto na Eq. 5, onde o vetor posição é $\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$ e a somatória é feita sobre todos os átomos da cela unitária. Transferindo-se esta somatória para uma integral sobre todos os elétrons da cela unitária, obtemos a Eq. 6. Sabendo-se que x, y, z são as coordenadas fracionárias dos átomos na cela unitária, o produto escalar entre \vec{r} e \vec{S} será:

$$\vec{r} \cdot \vec{S} = x\vec{a} \cdot \vec{S} + y\vec{b} \cdot \vec{S} + z\vec{c} \cdot \vec{S}$$

aplicando-se as condições de Laue, temos:

$$\vec{r} \cdot \vec{S} = hx + ky + lz \quad (10)$$

Desta maneira o fator de estrutura $\vec{F}(\vec{S})$ pode ser escrito como $\vec{F}(hkl)$:

$$\vec{F}(hkl) = \int_{x=0}^1 \int_{y=0}^1 \int_{z=0}^1 V \rho(xyz) \exp[2\pi i(hx + hy + lz)] dx dy dz \quad (11)$$

onde V é o volume da cela unitária.

Assim, o objetivo da cristalografia é calcular a densidade eletrônica em qualquer posição da cela unitária. Isto é possível devido ao fato de $\rho(xyz)$ ser a transformada de Fourier do fator de estrutura. Segundo as condições de Laue a difração ocorre em direções discretas. Então $\rho(xyz)$ pode ser escrito como uma função de $\vec{F}(hkl)$, por meio de uma somatória:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l \vec{F}(hkl) \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (12)$$

Sabendo que $\vec{F} = |\vec{F}| \exp[i\alpha]$ e substituindo seu valor na somatória acima, teremos um novo valor para a densidade eletrônica:

$$\rho(xyz) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |\vec{F}(hkl)| \exp[-2\pi i(hx + ky + lz) + i\alpha(hkl)] \quad (13)$$

onde $|\vec{F}(hkl)|$ é a amplitude e $\alpha(hkl)$ é a fase do fator de estrutura. Em um experimento de difração de raios X por um cristal a única informação obtida são as intensidades dos feixes difratados, e conseqüentemente o módulo do fator de estrutura ao quadrado, pois a intensidade I é proporcional ao quadrado de $|\vec{F}|$,

$$I \propto |\vec{F}|^2.$$

Toda informação referente à fase é perdida no experimento. Este é o problema da fase. Para a solução do problema da fase podem ser usados quatro métodos principais: MIR-(Substituição Isomórfica Múltipla), Substituição Molecular, Dispersão Anômala e Métodos Diretos [6].

III Métodos

O programa *Mathematica* foi usado para simular matematicamente a densidade eletrônica de cristais, de maneira que pudéssemos visualizar os picos e as curvas de níveis referentes a cada átomo, bem como suas disposições geométricas no retículo cristalino. Para isso foi necessário calcular o fator de estrutura e a densidade eletrônica de cada um dos modelos cristalinos.

III.1 Os modelos

Os modelos que descreveremos abaixo são cristais teóricos hipotéticos, que foram idealizados com a finalidade de tornar o mais fácil possível a visualização dos conceitos cristalográficos que estarão envolvidos no processo de geração do mapa de densidade eletrônica.

Modelo I: é um cristal unidimensional (na direção x) composto por um átomo de nitrogênio (N), dois átomos de oxigênio (O) e um átomo de ferro (Fe) (Fig. 7). O comprimento de sua cela unitária (L) é de 17 Å, com átomos posicionados conforme a Tabela 1. Modelo II: é um cristal bidimensional (na direção xy) de uma ligação peptídica sem a presença do átomo de hidrogênio (Fig. 8). O comprimento da cela unitária é de 30 Å em ambas as direções, com átomos posicionados conforme a Tabela 2.

Tabela 1. Posições dos átomos do modelo I na cela unitária com suas devidas coordenadas fracionárias.

Átomos	X(Å)	X/L
N	0	0
Fe	2,07	0,12177
O ₁	3,94	0,23177
O ₂	5,17	0,30412

Tabela 2. Posições dos átomos do modelo II na cela unitária com suas devidas coordenadas fracionárias.

Átomo	X (Å)	Y (Å)	X/L	Y/L
C _{α1}	8,326	10,351	0,2775	0,3450
C	9,0	9,0	0,3	0,3
N	10,325	9,0	0,3442	0,3
O	8,316	7,966	0,2772	0,2656
C _{α2}	11,096	7,766	0,3699	0,2589

Modelo III: é um cristal bidimensional (na direção xy) de um anel benzeno sem a presença dos átomos de hidrogênio (Fig. 9). O comprimento da cela unitária é de 17 Å em ambas as direções, com átomos posicionados conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Posições dos átomos do modelo III na cela unitária com suas devidas coordenadas fracionárias.

Átomo	X (Å)	Y (Å)	X/L	Y/L
C ₁	3,0419	2,855	0,178935	0,167941
C ₂	1,8338	3,5525	0,107871	0,208971
C ₃	1,8338	4,9475	0,107871	0,291029
C ₄	3,0419	5,645	0,178935	0,332059
C ₅	4,25	4,9475	0,25	0,291029
C ₆	4,25	3,5525	0,25	0,208971

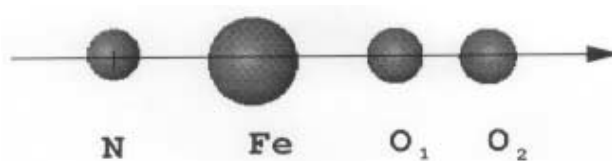


Figura 7. Modelo I: Cristal unidimensional.

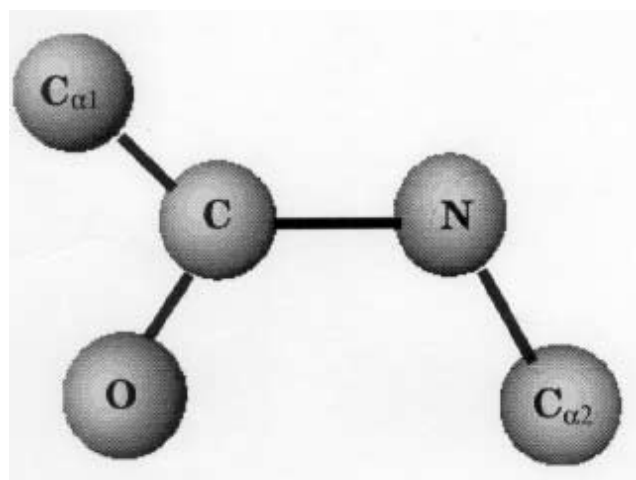


Figura 8. Modelo II: Cristal bidimensional de uma ligação peptídica.

III.2 Procedimento para o cálculo do fator de estrutura

O fator de estrutura depende do posicionamento de cada átomo na cela unitária, o que o torna dependente

do fator de espalhamento atômico. Mas para efetuarmos o cálculo do fator de espalhamento atômico é necessário sabermos o número total de reflexões. Portanto, o primeiro passo para a obtenção do fator de estrutura é calcular o número total de reflexões.

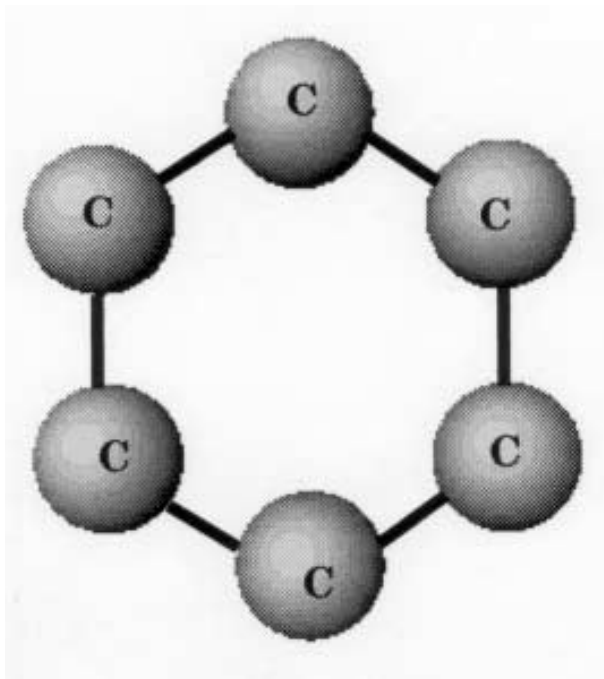


Figura 9. Modelo III: Cristal bidimensional de um anel de benzeno.

III.2.1 Cálculo do número de reflexões

Após cada modelo atômico estar devidamente definido, podemos calcular seus índices de reflexão h, k, l , através a lei de Bragg (Eq. 9).

Para o caso unidimensional só teremos reflexões do tipo h e seu valor máximo é obtido quando $\sin \theta$ é igual 1. Desta maneira, podemos escrever a equação para h_{\max} como sendo:

$$h_{\max} = \frac{2d}{\lambda} \quad (14)$$

onde h deve ser um número inteiro, d o espaçamento interplanar e λ o comprimento de onda do raio X.

No caso bidimensional temos que o espaçamento entre seus planos é dado por:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}$$

onde a e b são os comprimentos das arestas do cristal. Considerando-se um cristal quadrado, onde a é igual a b e o mesmo acontece com os valores dos interceptos h e k , podemos escrever:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{2h^2}{a^2}$$

A razão $1/d$ será dada por:

$$\frac{1}{d} = \frac{h\sqrt{2}}{a}$$

Substituindo o valor da razão $1/d$ na Eq. 9, obtemos uma expressão para h_{\max} :

$$h_{\max} = \frac{2a}{\lambda\sqrt{2}} \quad (15)$$

III.2.2 Cálculo do fator de espalhamento atômico

Para nosso caso usamos dados tabelados do fator de espalhamento atômico (International Table vol. III) [5], que são apresentados em função da razão $(\sin\theta)/\lambda$. A partir desses dados encontramos para cada reflexão um valor para $(\sin\theta)/\lambda$ e por interpolação da sua respectiva intensidade de espalhamento, conforme implementação para o *Mathematica*.

III.2.3 Cálculo do fator de estrutura

O fator de estrutura para um cristal tridimensional é dado pela Eq. 5, que após aplicação das condições de Laue pode ser escrito da seguinte maneira:

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j \exp(2\pi i h x_j + 2\pi i k y_j + 2\pi i l z_j)$$

onde a somatória é feita para todos os átomos do cristal.

Para o modelo I, caso unidimensional, $F(h)$ será:

$$F(h) = f_n \exp(2\pi i h x_n) + f_{Fe} \exp(2\pi i h x_{Fe}) + f_{01} \exp(2\pi i h x_{01}) + f_{02} \exp(2\pi i h x_{02}).$$

Como o modelo é considerado centro-simétrico, teremos $\sin(-x) = -\sin x$ e $\cos(-x) = \cos x$. Desta maneira a parte imaginária da exponencial é cancelada. Então $F(h)$ será uma combinação de termos reais:

$$F(h) = 2f_n \cos(2\pi h x_n) + 2f_{Fe} \cos(2\pi h x_{Fe}) + 2f_{01} \cos(2\pi h x_{01}) + 2f_{02} \cos(2\pi h x_{02}).$$

onde os fatores de espalhamento atômico possuem dependência direta das reflexões h .

Para os casos bidimensionais o fator de estrutura é dado de maneira semelhante ao caso unidimensional, levando-se em conta as reflexões do tipo h e k . Portanto, podemos escrever a expressão para $F(hk)$:

$$F(hk) = 2 \sum_{j=1}^n f_j \cos[2\pi(x_j h + y_j k)]$$

onde f_j é uma combinação das reflexões h e k .

III.3 Cálculo da densidade eletrônica

Para o caso unidimensional, conforme visto na seção II.5, a densidade eletrônica é dada por:

$$\rho(x) = \frac{1}{L} \sum_{-h}^h F(h) \exp(-2\pi i h x).$$

Expandindo em termos de cosseno e seno, temos:

$$\rho(x) = \frac{1}{L} \sum_{-h}^h F(h) [\cos(2\pi h x) - i \operatorname{isen}(2\pi h x)].$$

Separando a somatória em partes, podemos escrever a densidade eletrônica como:

$$\rho(x) = \frac{1}{L} \left\{ \sum_{-h}^{-1} F(h) [\cos(2\pi h x) - i \operatorname{isen}(2\pi h x)] + F_0 + \sum_l^h F(h) [\cos(2\pi h x) - i \operatorname{isen}(2\pi h x)] \right\}$$

Desta maneira, usando as propriedades de seno e cosseno, temos

$$\rho(x) = \frac{1}{L} \left\{ \sum_l^{-1} F(h) [\cos(2\pi h x) + i \operatorname{isen}(2\pi h x)] + F_0 + \sum_l^h F(h) [\cos(2\pi h x) - i \operatorname{isen}(2\pi h x)] \right\}.$$

Podemos observar na equação acima que os termos em seno se cancelam e, portanto, teremos duas somatórias idênticas em termos de cossenos. Então a densidade eletrônica será:

$$\rho(x) = \frac{1}{L} [F_0 + 2 \sum_1^h F(h) \cos(2\pi h x)]$$

No caso bidimensional a densidade eletrônica será dada por:

$$\rho(x, y) = \frac{1}{A} \sum_{-h, -k}^{h, k} F(hk) \exp[-2\pi i (hx + ky)].$$

Expandindo em termos de senos e cossenos, temos

$$\rho(x, y) = \frac{1}{A} \sum_{-h, -k}^{h, k} F(hk) \{ \cos[2\pi(hx + ky)]$$

$$+ i \operatorname{isen}[2\pi(hx + ky)] \}$$

Pela mesma propriedade apresentada no item anterior, os termos de seno se cancelam, então teremos:

$$\rho(x, y) = \frac{1}{A} \left\{ 2 \sum_{1,1}^{h,k} F(hk) \cos[2\pi(hx + ky)] + 2 \sum_1^h F(h0) \cos(hx) + 2 \sum_1^k F(0k) \cos(ky) + 2 \sum_{1,1}^{h,k} F(hk) \cos[2\pi(hx + ky)] \right\}$$

Somado os termos da dupla somatória, temos

$$\rho(x, y) = \frac{1}{A} \left\{ 4 \sum_{1,1}^{h,k} F(hk) \cos[2\pi(hx + ky)] + 2 \sum_1^h F(h0) \cos(hx) + 2 \sum_1^k F(0k) \cos(ky) \right\}$$

IV Resultados

Utilizando-se o comprimento de onda referente a radiação do CuK_α ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) e admitindo que a cela unitária é simétrica, de acordo com a natureza periódica da estrutura, encontramos para cada cristal uma amplitude máxima de reflexões conforme a Tabela 4.

Tabela 4. Amplitude máxima de reflexões para cada modelo.

Modelo	h_{\max}
Modelo I	22
Modelo II	22
Modelo II	39

De posse do número máximo de reflexões para cada um dos cristais, foram elaboradas as implementações para o *Mathematica* do cálculo da densidade eletrônica, conforme implementação I, II e III.

Para cada modelo foi gerado um mapa de densidade eletrônica, conforme as Figs. 10, 11 e 12. O resultado foi, como pode ser visto, mapas com picos bem definidos, que dão uma boa visão das disposições geométricas de cada átomo, bem como de suas intensidades. Para os modelos bidimensionais foram geradas curvas de níveis com o objetivo de tornar mais clara a disposição geométrica dos átomos e também suas intensidades relativas, conforme as Figs. 13 e 14.

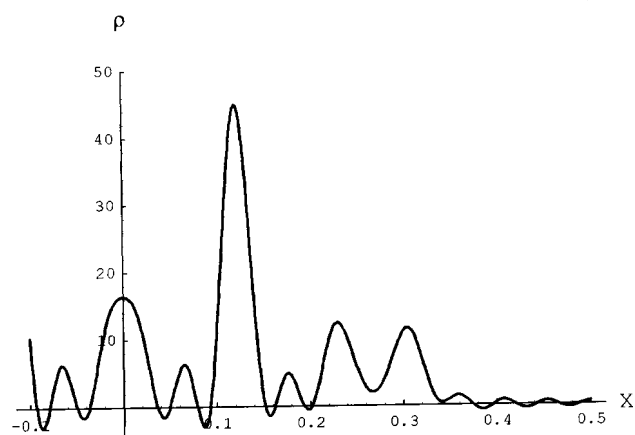


Figura 10. Mapa de densidade eletrônica do modelo I.

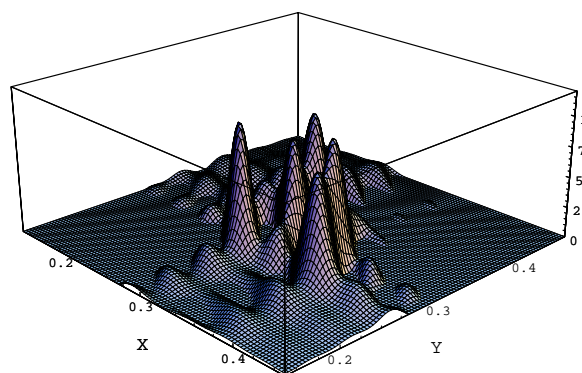


Figura 11. Mapa de densidade eletrônica do modelo II.

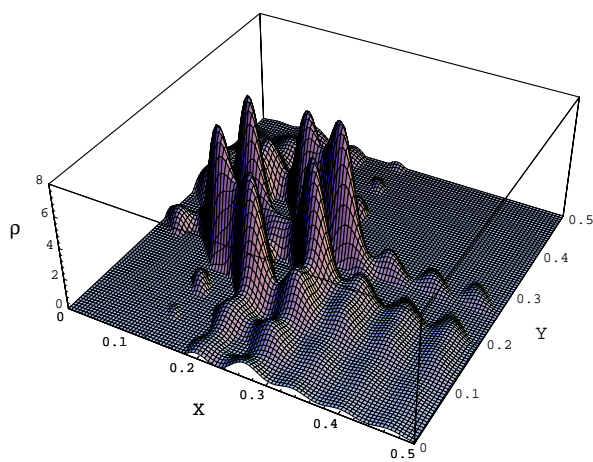


Figura 12. Mapa de densidade eletrônica do modelo III.

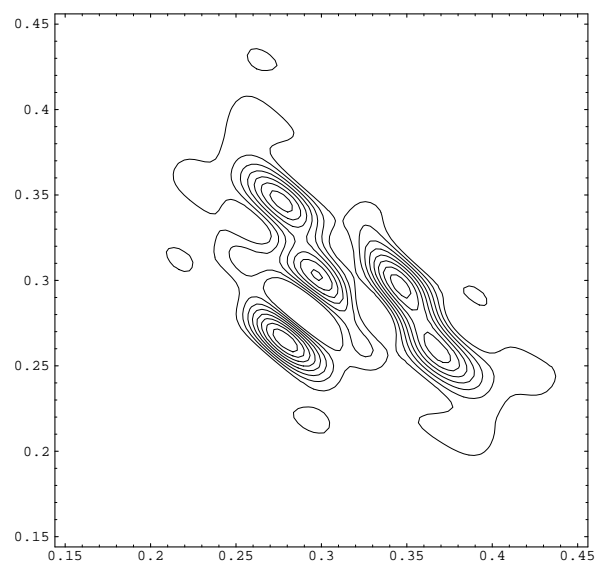


Figura 13. Gráfico de contorno do modelo II.

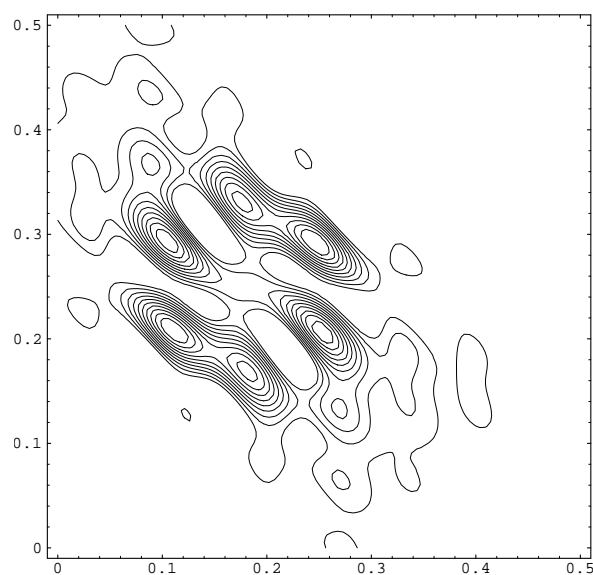


Figura 14. Mapa de contorno do modelo III.

V Conclusões

Como destacado no início deste artigo, o principal objetivo do presente trabalho era apresentar simulações de cristais hipotéticos para facilitar a visualização da densidade eletrônica. Para este fim, utilizou-se o *Mathematica* para as simulações. As representações gráficas das simulações das densidades eletrônicas permitiram uma fácil identificação das moléculas representadas,

o que enfatiza uma das principais etapas do estudo estrutural de macromoléculas biológicas, que é a interpretação de mapas de densidade eletrônica. Além disso, a metodologia aqui apresentada permite que outros cristais sejam simulados com pequenas modificações de entrada. Os arquivos de entrada para os exemplos discutidos neste artigo estão disponíveis em www.biocristalografia.df.ibilce.unesp.br.

Agradecimentos

Agradecemos aos professores Elso Drigo Filho e Victor Barbanti Pereira Leite pela colaboração na realização deste trabalho. Este trabalho não seria possível sem as contribuições financeiras da capes, fapesp e da diretoria do IBILCE-UNESP. WFAJr. é pesquisador do CNPq (bolsa de produtividade em pesquisa do CNPq, 300851/98-7).

References

- [1] G.H. Stout and L.H. Jensen, *X-ray Structure Determination*, Second Edition, John Wiley & Sons, New York (1989).
- [2] J.P. Glusker and K.N. Trueblood, *Crystal Structure Analysis*, Oxford University Press, New York (1985).
- [3] T.L. Blundell and L.N. Johnson, *Protein Crystallography*, Academic Press, London (1976).
- [4] L.V. Azároff, *Elements of X-Ray Crystallography*, McGraw-Hill Book Company, New York (1968).
- [5] *International Tables For X-Ray Crystallography* (1974). Vol. III. The Kynoch Press, Birmingham, England.
- [6] J. Drenth, *Principles of protein X-ray crystallography*, Editora Sringer-Verlag, Boston (1994).

Implementação I - Modelo I.

```
r = Table[(h*1.5418)/34, {h, 0, 22}]
dn = Interpolation[{{0,7.0},{0.07709,6.781},
{0.15418,6.203},{0.23127,5.42},{0.30836,4.6},
{0.38545,3.856},{0.46254,3.241},{0.53963,2.76},
{0.61672,2.397},{0.7709,2.17},{0.92508,1.944},
{1.07926,1.821},{1.23344,1.698},{1.38762,1.624},
{1.5418,1.55},{1.69598,1.497},{1.85016,1.444},
{2.00434,1.397}}]
n = dn[r]
do = Interpolation[{{0,8.0},{0.07709,7.796},
{0.15418,7.25},{0.23127,6.482},{0.30836,5.634},
{0.38545,4.814},{0.46254,4.094},{0.53963,3.492},
{0.61672,3.01},{0.7709,2.674},{0.92508,2.338},
{1.07926,2.141},{1.23344,1.944},{1.38762,1.829},
{1.5418,1.714},{1.69598,1.64},{1.85016,1.566},
{2.00434,1.514}}]
o = do[r]
dfe = Interpolation[{{0,26.0},{0.07709,25.3},
{0.15418,23.68},{0.23127,21.85},{0.30836,20.09},
{0.38545,18.40},{0.46254,16.77},{0.53963,15.31},
{0.61672,13.84},{0.7709,12.655},{0.92508,11.47},
{1.07926,10.59},{1.23344,9.71},{1.38762,9.09},
{1.5418,8.47},{1.69598,8.035},{1.85016,7.6},
{2.00434,7.295}}]
fe = dfe[r]
F = Table[ (2)n[[h]] + (2)fe[[h]]Cos[(0.7651)(h-1)] +
(2)o[[h]]Cos[(h-1)(1.4562)] + (2)o[[h]]Cos[(h-1)(1.9108)],
{h, 1, 23 } ]
g = Plot[(1/17)F[[1]] + (2/17)Sum[F[[h+1]]Cos[(2Pi(h))x],
{h, 1, 22}], {x, -0.1, 0.5}, PlotRange -> {-4, 50}]
Show[g, AxesLabel -> {
FontForm["X", {"Courier",14}],
FontForm["r", {"Symbol",14}]},
DefaultFont -> {"Courier", 10}]
```

Implementação II - Modelo II.

```

fc = Interpolation[{{0,6},{1,5.95246},{2,5.78682},
{3,5.53032},{4,5.21020},{5,4.86070},{6,4.49388},
{7,4.11774},{8,3.75012},{9,3.41996},{10,3.13383},
{11,2.87802},{12,2.64951},{13,2.45143},{14,2.28443},
{15,2.14629},{16,2.03643},{17,1.94748},{18,1.86832},
{19,1.80087},{20,1.74347},{21,1.69451},{22,1.65090},
{23,1.61256},{24,1.57885},{25,1.54878},{26,1.52041},
{27,1.49319},{28,1.46747},{29,1.44282},{30,1.41848},
{31,1.39374},{32,1.36922},{33,1.34486},{34,1.32056},
{35,1.29604},{36,1.27153},{37,1.24702},{38,1.22250},
{39,1.19793}}];
fn = Interpolation[{{0,7},{1,6.95127},{2,6.80467},{3,6.57633},
{4,6.28239},{5,5.93826},{6,5.56163},
{7,5.17288},{8,4.78496},{9,4.41048},
{10,4.05790},{11,3.73206},{12,3.43719},{13,3.17215},
{14,2.93750},{15,2.73055},{16,2.54973},{17,2.39271},
{18,2.25792},{19,2.14256},{20,2.04416},{21,1.96025},
{22,1.88600},{23,1.82146},{24,1.76587},{25,1.71780},
{26,1.67472},{27,1.63574},{28,1.60107},{29,1.56998},
{30,1.54143},{31,1.51441},{32,1.48920},{33,1.46542},
{34,1.44263},{35,1.41961},{36,1.39719},{37,1.37531},
{38,1.35389},{39,1.33298}}];
fo = Interpolation[{{0,8},{1,7.95406},{2,7.81803},
{3,7.60447},{4,7.32595},
{5,6.99392},{6,6.62339},{7,6.23123},
{8,5.82942},{9,5.42972},
{10,5.04142},{11,4.67239},{12,4.32867},{13,4.01015},
{14,3.71871},{15,3.45398},{16,3.21672},{17,3.00407},
{18,2.81421},{19,2.64541},{20,2.49593},{21,2.36402},
{22,2.24734},{23,2.14476},{24,2.05496},{25,1.97645},
{26,1.90706},{27,1.84562},{28,1.79164},{29,1.74404},
{30,1.70122},{31,1.66164},{32,1.62596},{33,1.59370},
{34,1.56432},{35,1.53702},{36,1.51177},{37,1.48821},
{38,1.46597},{39,1.44401}}];
F = Table(
(2fc[Sqrt[ (h)2 + (k)2 ]])Cos[(2Pi)(0.3(h) + 0.3(k))]
+ (2fc[Sqrt[ (h)2 + (k)2 ]])Cos[(2Pi)(0.2775(h) + 0.3450(k))]
+ (2fc[Sqrt[ (h)2 + (k)2 ]])Cos[(2Pi)(0.3699(h) + 0.2589(k))]
+ (2fn[Sqrt[ (h)2 + (k)2 ]])Cos[(2Pi)(0.3442(h) + 0.3(k))]
+ (2fo[Sqrt[ (h)2 + (k)2 ]])Cos[(2Pi)(0.2772(h) + 0.2656(k))] ),
{h, 0, 27}, {k, 0, 27}];
G = Plot3D[ (4/900)Sum[F[[h+1,k+1]]Cos[(2Pi)(x(h) + y(k))],
{h, 1, 27},{k, 1, 27}] +
(2/900)Sum[F[[h+1,1]]Cos[ (2Pi) h x ], {h, 1, 27}] +
(2/900)Sum[F[[1,k+1]]Cos[ (2Pi) k y ], {k, 1, 27}] +
((1/900)*F[[1,1]]),
{x, 0.15, 0.45},{y, 0.15, 0.45}, PlotRange - > {0, 12},
PlotPoints - > {100,100}
Show[G, ViewPoint - > {1.300,-2.400,2.000},
AxesLabel - > {
FontForm["X", {"Courier",14}],
FontForm["Y", {"Courier",14}],
FontForm["r", {"Symbol",14}]}]
Show[ContourGraphics[G],
ContourShading - > False]

```

Implementação III - Modelo III.

```

fc = Interpolation[ {{0,6}, {1, 5.83498},
{2, 5.36704}, {3, 4.75428}, {4, 4.09565},
{5, 3.47407}, {6, 2.98062}, {7, 2.57599},
{8, 2.26668}, {9, 2.04816}, {10, 1.89484},
{11, 1.77611}, {12, 1.68662}, {13, 1.61467},
{14, 1.5573}, {15, 1.50738}, {16, 1.46159},
{17, 1.41848}, {18, 1.37497}, {19, 1.332},
{20, 1.28883}, {21, 1.24558}, {22, 1.20227} } ]
xc = {0.178935, 0.107871, 0.107871, 0.178935, 0.25,
0.25 }
yc = { 0.167941, 0.208971, 0.291029, 0.332059,
0.291029, 0.208971 }

F = Table[ (2(fc[Sqrt[ (h)^2 + (k)^2 ]]))
(Sum[ Cos[ (2Pi)( (h)(xc[[j]]) + (k)(yc[[j]]) )],
{j, 1, 6}]),
{h, 0, 15},
{k, 0, 15} ];
g = Plot3D[ (4/289)Sum[
F[[h+1,k+1]]Cos[ (2Pi)( h x + k y )],
{h, 1, 15}, {k, 1, 15} ] +
(1/289)F[[1,1]] +
(2/289)Sum[ F[[h+1,1]]Cos[ (2Pi) h x ], {h, 1, 15}] +
(2/289)Sum[ F[[1,k+1]]Cos[ (2Pi) k y ], {k, 1, 15}],
{x, 0, 0.5}, {y, 0, 0.5}, PlotRange -> {0, 8},
PlotPoints -> {100,100}
Show[g, ViewPoint -> {1.775,-2.073,2.000},
AxesLabel -> {
FontForm[" X", {"Courier",14}],
FontForm[" Y", {"Courier",14}],
FontForm[" r", {"Symbol",14}]}]
Show[ContourGraphics[g],
ContourShading -> False]

```