

Informações estruturais por meio de difração de raios X em monocristais

Nivaldo Lúcio Speziali
Laboratório de Cristalografia – LabCri - UFMG

Exemplos de arranjos ordenados e simétricos na natureza são abundantes no mundo dos seres vivos bem como em materiais naturais e sintéticos. As interações químicas e físicas entre os átomos são a base da compreensão das muitas formas de organização já observadas e estudadas nos diferentes campos da ciência.

A difração de raios X é a técnica mais antiga e ainda a mais utilizada quando se busca conhecer o arranjo dos átomos em sólidos ordenados, sendo empregada para estudar desde minerais simples até proteínas contendo milhares de átomos. Quando utilizada com amostras monocristalinas, permite obter informações de arranjos atômicos com um alto nível de detalhe.

Resumidamente, pode-se dizer que a estrutura dos sólidos é consequência direta das interações elétricas entre os átomos que o constituem. Estudos convencionais de determinação e refinamento de estruturas cristalinas se baseiam em modelos simples que consideram uma distribuição esférica dos elétrons em torno do núcleo isolado. Contudo, a redistribuição dos elétrons de valência que ocorre na formação das ligações químicas faz com que a densidade eletrônica deixe de ser estritamente esférica e, assim, modelos mais sofisticados para a *densidade eletrônica* são necessários. Com esta abordagem se consegue obter informações detalhadas a respeito da natureza das ligações. Por exemplo, em muitos compostos, as propriedades ópticas, eletrônicas, catalíticas e biológicas estão associadas a *ligações de hidrogênio* e a caracterização destas ligações, quanto à distância entre o átomo doador e o receptor, é determinante no entendimento das propriedades presentes. Como outro exemplo, estudos experimentais de distribuição da densidade de cargas permitem o entendimento da formação de ligações químicas que caracterizam diferentes possibilidades de coordenação em complexos metálicos.

A aplicação de campos externos à amostra (temperatura, pressão, iluminação, etc.) permite estudar variações estruturais – transições de fase – e modificações nas propriedades químicas – natureza das interações, estado de valência, potencial eletrostático, estados eletrônicos moleculares – associadas à variação desses campos. Mudanças estruturais de diversos tipos podem acontecer e, do ponto de vista de conhecimento básico, cristais que apresentam fases chamadas de *aperiódicas* (como ordenamento, porém sem periodicidade tridimensional) são tema de pesquisa muito atraente para cristalógrafos de várias partes do mundo.

Materiais cuja interconversão entre os dois estados eletrônicos decorrente da variação de campos externos resulta em mudanças estruturais também são de interesse pelas potenciais aplicações em dispositivos de memória, condutores elétricos orgânicos, dispositivos optoeletrônicos e magnetos moleculares. Entre os candidatos para tais aplicações encontram-se os materiais eletronicamente lábeis (ELCs), caracterizados pela existência de dois estados eletrônicos *quasi-degenerados*, acessíveis através de interações vibracionais, nos quais radicais orgânicos e íons metálicos em estados eletrônicos distintos são encontrados em equilíbrio termodinâmico.

Esses assuntos fazem parte dos temas da pesquisa desenvolvida no **LabCri**.