



**2: SIMPÓSIO
BRASILEIRO
DE QUÍMICA TEÓRICA**

12-16 DEZEMBRO 1983

INSTITUTO DE QUÍMICA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

29 SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

- Comissão Organizadora: - Prof. Dr. Yuji Takahata - (Coordenador) - UNICAMP.
- Prof. Dr. Roy Edward Bruns - UNICAMP.
- Prof. Dr. Yoshiyuki Hase - UNICAMP.
- Prof. Dr. Oswaldo Luiz Alves - (SBQ/Regional) - UNICAMP.
- Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars - UNICAMP

- Secretário(a): - Luiz Carlos Pinheiro
- Roseli Aparecida de Oliveira Souza

- Auspícios: - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq;
- Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo-FAPESP;
- Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-CAPES;
- IBM do Brasil - Indústria, Máquinas e Serviços Ltda;
- Sociedade Brasileira de Química-SBQ;

- Agradecimentos: - Instituto de Química-UNICAMP;
- Universidade Estadual de Campinas;
- Indústria Agrícola Tozan Ltda;
- Refrigerantes de Campinas S/A (Coca-Cola).

2º SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

12-16 DE DEZEMBRO DE 1983

LOCAL: SALÃO NOBRE DA UNICAMP (RESTAURANTE II)

"PROGRAMAÇÃO"

12 de Dezembro de 1983 - Segunda-Feira

Sessão 1 - Sessão Inaugural - (8:30 - 9:30) - Participantes:

- Prof. Dr. José Aristodemo Pinotti - Magnífico Reitor da UNICAMP.
- Prof. Dr. Ubiratan D'Ambrosio - Coordenador Geral dos Institutos da UNICAMP.
- Prof. Dr. Wallace Alves de Oliveira - Diretor do Instituto de Química da UNICAMP.
- Prof. Dr. Yuji Takahata - Coordenador do 2º Simpósio Brasileiro de Química Teórica.
- Prof. Dr. José A.R. Rodrigues - Chefe do Departamento de Química Orgânica do Instituto de Química da UNICAMP.
- Prof. Dr. Matthieu Tubino - Chefe do Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UNICAMP.
- Prof. Dr. Pedro Oliver Dunstan Lozano - Chefe do Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da UNICAMP.
- Profa. Dra. Teresa Dib Zambon Atvars - Chefe do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UNICAMP.
- Prof. Dr. Edson Machado de Souza - Diretor Geral da CAPES.
- Prof. Dr. Manuel Marcos Maciel Formiga - Superintendente de Desenvolvimento Científico SDC/PCA - CNPq.
- Prof. Dr. Ruy Carlos de Camargo Vieira - Diretor Científico da FAPESP.
- Dr. Augusto O. Tocantins de Araujo - Gerente de Assuntos Comunitários IBM.
- Prof. Dr. Fernando Galembeck - Presidente da Sociedade Brasileira de Química.

Horários

Apresentador/a(s)

Assunto(s)

Sessão Presidida por Teresa Dib Zambon Atvars (IQ-UNICAMP):

Contribuições

9:30 - 9:50 - Diana Guenzberg (CBPF/Rio) - "A Ligação Metálica nas Ligas de Metais de Transição".

- C.2.2. 9:50 - 10:10 - M.A.F. Gomes, S. Canuto, M. Braga, B.B. Neto e M. N. Ramos (DQ-UFPE) - "Transições de Fase em Moléculas".
- C.2.3. 10:10 - 10:30 - J.G. Ribeiro Tostes (IQ-UFF) e M. Trsic (IFQ-USP-SCar) - "Aproximação Adiábatica e Aproximação Orbital: Unificáveis no Limite de Fracas Correlações entre Subsistemas Moleculares".
- 10:30 - 10:50 - Intervalo -----

Sessão Presidida por Oscar Manuel L. Malta (DQF-UFPE):

- C.2.4. 10:50 - 11:10 - Abel Rosato (DF-ITA) - "Cálculo do Momento do Dipolo Elétrico de Moléculas Diatômicas".
- C.2.5. 11:10 - 11:50 - O.A.V. Amaral (DF-UBrasília) - "Curvas de Potencial para Moléculas Diatômicas".
- C.2.6. 11:50 - 12:10 - P.G. Logrado e J.D.M. Vianna (DF-UBrasília) - "Uma Nova Formulação da Teoria de Perturbação Usando o Método de Partição".
- C.2.7. 12:10 - 12:30 - Celso P. de Melo (DF-UFPE) e M.C. dos Santos (DQF-UFPE) - "Estrutura Eletrônica de Semicondutores Orgânicos".
- 12:30 - 14:00 - Almoço -----

Sessão Presidida por Ira Mark Brinn (IQ-UFRJ):

- Palavra 2.1. 14:00 - 14:50 - Fernando Rei Ornellas (IEA-FITE-CTA) - "O Método de Interação de Configurações e seu Desenvolvimento Computacional".

Comunicações

- C.2.8. 14:50 - 15:10 - Yoshiyuki Hase (IQ-UNICAMP) - "A Importância da Contribuição da Constante Anarmônica no Deslocamento, por Efeito de Coordenação, das Bandas $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ em Ligantes Nitrilas".
- C.2.9. 15:10 - 15:30 - M.M.C. Ferreira e A.B.M.S. Bassi (IQ-UNICAMP) - "Separação das Bandas Superpostas dos Espectros no Infravermelho das Substâncias CH_4 , CD_4 , CD_3H , CH_3D e CD_2H_2 ".

15:30 - 15:50 - M.N. Ramos, B.B. Neto (DQ-UFPE), A.B.M.S. Bassi, O.M. Herrera e Roy E. Bruns (IQ-UNICAMP) - "Interpretação de Intensidades Vibracionais no Infravermelho para Moléculas de Baixa Simetria".

15:50 - 16:10 - Intervalo -----

Sessão Presidida por Fred Yukio Fujiwara (IQ-UNICAMP):

16:10 - 16:30 - Ana E. de A. Machado e Roy E. Bruns (IQ-UNICAMP) - "Anisotropia do Tensor Polar, uma Medida de Covariância da Ligação Química?"

16:30 - 16:50 - J.B.L. Oliveira e A.B.M.S. Bassi (IQ-UNICAMP) - "Regra Empírica de Transferibilidade de Tensores Polares e Cargas Efetivas, Obtida por Meios Mecânico-Quânticos".

16:50 - 17:10 - L. Degreuve, Paulo R.B. Pelissari (FFCLRP-USP) - "Simulação de Soluções Eletrolíticas: Influência do Efeito Viscoso Sobre a Estrutura".

17:10 - 17:30 - Paulo R.B. Pelissari e Léo Degreuve (FFCLRP-USP) - "Simulação de Soluções Eletrolíticas: Influência da Viscosidade sobre as Propriedades Dependentes do Tempo".

17:30 - 17:50 - Willy Günter Engel (FP-Alegrense de Ciências Contábeis e Administrativas, Porto Alegre-RS) - "O Formalismo de Lagrange-Hamilton e a Reação Química, 6ª Parte".

17:50 - 18:10 - C.E. Bielchowsky e H.G.P. Lins de Barros (CBPF-Rio-CNPq) - "Excitação de Átomos Alcalinos por Impacto Eletrônico".

18:10 - 18:30 - A.C. Pavão (DQF-UFPE) - "Átomos com Quarks Livres".

13 de Dezembro de 1983 - Terça-Feira

2

Horários	Apresentador/a(s)	Assunto(s)
<u>Sessão Presidida por Diana Guenzburger (CBPF/Rio):</u>		
8:30 - 9:20	- Sérgio Mascarenhas (IFQ-USP-SCARLOS)	- "Interações da Água em Biomoléculas".
9:20 - 9:40	- Ira M. Brinn (IQ-UFRJ)	- "Ciclobutadienos Substituídos: Estabilidade e Estruturas".
9:40 - 10:00	- Alberto N. Senapeschi, Elson Longo, Waldemir G. Ferreira, Shie C. Fang e Dorival M. Millani (U. Fed.S.Carlos)	- "Um estudo Teórico das Relações Estrutura-Atividade em Sulfonamidas".
10:00 - 10:20	- Fulvia M.L.G. Stamato (DQ-UFSCarlos), Ricardo C. Ferreira (CBPF) e Orlando Tapia (SLU, Suécia)	- "Modelos Teóricos para a Ação Catalítica da α -Quimotripsina".
10:20 - 10:40	- Intervalo	-----
<u>Sessão Presidida por Elson Longo (DQ-UFSCarlos):</u>		
10:40 - 11:00	- Orlando R. Neto (IQ-USP) e Fernando R. Ornellas (IEA-FTE-CTA)	- "Um estudo semi-empírico (OND/2, MINDO3) de Derivados da Nitroanilina e suas Propriedades Edulcorantes".
11:00 - 11:20	- Luci Martins Viana (IQ-GOPRN-UFF)	- "Atividade Cancerígena de Aflatoxinas".
11:20 - 11:40	- G.G. Cabrera e A.M.S. Barana (IF-GW-UNICAMP)	- "Estudo da Transição de Fase Sólido-Fluído de Bicamadas de Fosfolipídios: Um Modelo para Uma Membrana Biológica".
11:40 - 12:00	- Constantino Tsallis e Ricardo Ferreira (CBPF/CNPq/Rio)	- "Surgimento da Matéria Viva à Luz do Grupo de Renormalização".
12:00 - 12:20	- Maria Matos e L.C. Scavarda do Carmo (DF-PUC-RJ)	- "Um Modelo para Interações de Natureza Molecular nas Misturas Líquidas Água-Etanol, Água-Ácido Acético".
12:20 - 14:00	- Almoço	-----

Sessão Presidida por Roy Edward Bruns (IQ-UNICAMP):

Conferência 3.1. 14:00 - 16:00 - John A. Pople (Carnegie-Mellon U. - USA) -
"Recent Developments in the Theory of Reactive
Potential Surfaces".

16:00 - 16:30 - Intervalo -----

16:30 - 18:00 - Mesa Redonda - "Título: Impacto da Química Teó-
rica na Química Experimental".

(Mediador) - Roy Edward Bruns (IQ-UNICAMP).

(Membros) - Oscar Manuel L. Malta (DQF-UFPE).

(") - J.J. Eduardo Humeres A. (DQ-UFSC).

(") - Yoshiyuki Hase (IQ-UNICAMP).

(") - Gerardo Gerson Bezerra de Souza (IQ-UFRJ).

18:00 - 20:00 - Coquetel de Boas Vindas aos Participantes.

14 de Dezembro de 1983 - Quarta-Feira

3

Horários

Horários

Apresentador/a(s)

Assuntos

Presidida por J. David M. Vianna (DF-U.Brasília):

4.1.

8:30 - 9:20

- Celso P. de Mello (DF-UFPernambuco) - "Condutividade Orgânica. Solitons? Polarons?".

4.2.

9:20 - 9:40

- Fernando Rei Ornellas (IEA-FIE-CTA) - "Um Estudo Ab-Initio do Íon-Molécula $(BeH)^+$ no Estado $A^1\Sigma^+$ ".

4.3.

9:40 - 10:00

- Sylvio Canuto (DF-UFPernambuco) - "Espectro de Ionização e Excitação da Borazina".

4.4.

10:00 - 10:20

- A.S. Marques (FUAM-DQ), Chhiu-Tsu Lin (IQ-UNICAMP) - "O Efeito de Para-Substituintes em Acetofenona e Benzaldeído nas Energias de Excitação Triplete".

10:20 - 10:40

- Intervalo -----

Presidida por Yoshiyuki Hase (IQ-UNICAMP):

4.2.

10:40 - 11:30

- Paulo Correa de Mello (DQ-PUC-Rio) - "A Ligação Metal-Metal e Seus Problemas".

4.3.

11:30 - 11:50

- Elson Longo, Celso V. Santilli (UFSCarlos), José A. Varella (IQ-Araraquara) e Alberto N. Senapeschi (UFSCarlos) - "Mecanismo Cinético da Interação da Água com MgO".

4.4.

11:50 - 12:10

- A.M.G. Pereira e Ira M. Brinn (IQ-UFRJ) - "Aidez de Moléculas Bifuncionais no Primeiro Estado Singleto. 3-(2-Hidroxifenil)-5-Metil-1,2,4-Oxadiazolina e 3-(2-hidroxifenil)-5-Metil-1,2,4-Oxadiazola".

4.5.

12:10 - 12:30

- M.C.R. da Silva e M.A.C. Nascimento (IQ-DFQ-UFRJ) - "Estrutura Molecular de β -Dicetonas".

4.6.

12:30 - 12:50

- R. Custodio (IQ-UNICAMP) - "Modificações e Aplicações de Um Modelo de Carga Pontual (MCP) para Moléculas Poliatômicas Simples".

12:50 - 14:30

- Almoço -----

14:30 - 18:00

- Visita a IBM ou TELEBRAS. -----

15 de Dezembro de 1983 - Quinta-Feira

4

ções

Presidida por Milan Trsic (IFQ-USP-SCarlos):

stra 5.1.

Horários	Apresentador/a(s)	Assunto(s)
8:30 - 9:20	- Carlton A. Taft (CBPF/Rio)	- "Estudo das Interações Hiperfinas, Estrutura Eletrônica e Densidades Radiais no Sulfetos de Ferro Usando-se a Espectroscopia Mossbauer e o Modelo de Espalhamento Múltiplo X_{α} ".
9:20 - 9:40	- Marco Antonio Chaer Nascimento (IQ-UFRJ-DFQ)	- "A Aproximação B_K Cumulativa para o Cálculo de Energias de Transição em Nível CI".
9:40 - 10:00	- Gilda D. Menêzes e F.J. da Paixão (IF-UNICAMP)	- "Excitação por Impacto Eletrônico dos Quatro Primeiros Estados Excitados do Kriptônio".
10:00 - 10:20	- Emerson P. Leal (DF-UFSCarlos), F.J. da Paixão (IF-UNICAMP), V. McKoy (DQ-CALTECH) e Lee Mir-Tao (DQ-UFSCarlos)	- "Secções de Choque de Fotoionização da Molécula de CO".
10:20 - 10:40	- Intervalo	-

Presidida por Gerardo Gerson B. de Souza (IQ-UFRJ):

10:40 - 11:00	- E.P. Leal, L.E. Machado (DF-UFSCarlos), V. McKoy (DQ-CALTECH), P.W. Langhoff (Indiana University) e L.M. Tao (DQ-UFSCarlos)	- "O Efeito Non-Franck-Condon nas Secções de Choque de Fotoionização Vibracionalmente Resolvidos no Orbital 3σ de N_2 ".
11:00 - 11:20	- I.L. de Carvalho (DFQ-UFESanto) e F.J. da Paixão Filho (IFGW-UNICAMP)	- "Representação Analítica da Amplitude de Born e sua Aplicação a Potenciais Dispersivos nos Sistemas Átomo-Átomo e Átomo-Molécula".
11:20 - 11:40	- J.C. Nogueira, I. Iga e L.M. Tao (DQ-UFSCarlos)	- "Determinação de Secção de Choque Total e Diferencial Elástica Absolutas para N_2 , CO_2 , H_2 e Ar".

- 5.7. 11:40 - 12:00 - L.C.G. Freitas (DQ-UFSCarlos) e P.G. Burke, A.E. Kingston e K. Berrington (DAM-The Queen's University of Belfast) - "O Método da Matriz-R Aplicado ao Estudo da Colisão Elétron-Hélio".
- 5.8. 12:00 - 12:20 - L.C.G. Freitas (DQ-UFSCarlos), P.G. Burke, A. E. Kingston e K. Berrington (DAM-The Queen's University of Belfast) - "Produção de Estados Me taestáveis por Impacto de Elétrons: Excitações $1^1S \rightarrow 2^3S$ e $1^1S \rightarrow 2^1S$ no Átomo de Hélio".
- 12:20 - 14:00 - Almoço -----

sessão Presidida por Lee Mu-Tao (DQ-UFSCarlos):

- referência 5.1. 14:00 - 16:00 - Vicent McKoy (CALTECH-USA) - "Theoretical Studies of Photoionization in Molecules". (Título a ser confirmado ?).
- 16:00 - 16:30 - Intervalo -----
- 16:30 - 18:00 - Mesa Redonda - "Título: Avaliação e Perspectivas da Química Teórica no Brasil".
- (Mediador) - Marco Antonio Chaer Nascimento (IQ-UFRJ-DFQ).
- (Membros) - José Manuel Riveros (IQ-USP).
- " - Ira Mark Brinn (IQ-UFRJ).
- " - Milan Trsic (IFQ-USP-SCarlos).

16 de Dezembro de 1983 - Sexta-Feira

5

Horários	Apresentador/a(s)	Assunto(s)
<u>Presidida por José Carlos Nogueira (DQ-UFSCarlos):</u>		
8:30 - 9:20	- Yuji Takahata (IQ-UNICAMP)	- "Algumas Aplicações do HAM/3 nos Estudos de Mudanças Eletrônicas nas Moléculas".
9:20 - 9:40	- M.A.C. Nascimento (IQ-DFQ-UFRJ)	- "Cálculos de Espectro Auger".
9:40 - 10:00	- L.F. Botelho Freitas e Lee Mu-Tao (DQ-UFSCarlos)	- "Modelo de Potencial Multicêntrico para Espalhamento de Elétrons por Moléculas de CO ₂ ".
10:00 - 10:20	- Carlos G. Freitas e Lee Mu-Tao (DQ-UFSCarlos)	- "Espalhamento de Elétrons de Baixa Energia pela Molécula de H ₂ ".
10:20 - 10:40	- Intervalo	

Presidida por Adalberto B.M.S. Bassi (IQ-UNICAMP):

10:40 - 11:00	- José Reinaldo Silva e Sylvio Canuto (DF-UFPE)	- "Teoria de Perturbação Aplicada a Problemas Modelos no Átomo de Hidrogênio".
11:00 - 11:20	- M.A.F. Gomes (DF-UFPE)	- "Instabilidade Estrutural em Sistemas Macromoleculares".
11:20 - 11:40	- Erler Schall Amorim (DF-ITA) e Suely M. Bodart (DE-ITA)	- "Supercondutividade de Filmes Finos Sobre Fibras de Carbono".
11:40 - 12:00	- A. César, M. Chacon e Sylvio Canuto (DQ-UFMG e DF-UFPE)	- "Excitação Vibracional em Fotoionização de Radicais".
12:00 - 12:20	- A.O. Caride e S.I. Zanette (CBPF-CNPq)	- "Representações Monomiais Adaptadas em Simetria às Sequências do Grupo Octaédrico".
12:20 - 14:00	- Almoço	

Sessão Presidida por Francisco B.T. Pessine (IQ-UNICAMP):

- C.6.9. 14:00 - 14:20 - C.A. Caetano, C.T. Lin e A.S. Marques* (IQ-UNICAMP) e (*FUAM-DQ) - "A Influência dos Estados não Ligantes na Fotofísica da Acridina".
- C.6.10. 14:20 - 14:40 - A.S. Marques (FUAM-DQ) e Chiu-Tsu Lin (IQ-UNICAMP) - "A Fotofísica e a Reatividade de 2-Pirona, Cumarina e Psoralenos Segundo o Método HAM/3".
- 14:40 - 15:30 - Reunião com todos os participantes:
Pauta da Reunião: 1. 3ª SBQT.
2. Criação da Divisão de Química Teórica da SBQ.
3. Outros.
- 15:30 - 16:00 - Encerramento.

A LIGAÇÃO METÁLICA NAS LIGAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO.

Diana Guenzburger (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/CNPq) e Donald E. Ellis (Northwestern University).

O método variacional discreto (DVM- $X\alpha$) foi utilizado para investigar a ligação metálica em ligas de metais de transição contendo Fe, de estrutura BCC, através de cálculos de Orbitais Moleculares em aglomerados de 15 átomos representando estas ligas. Foram obtidas informações a respeito de transferência de carga eletrônica de um sítio a outro em ligas Fe-X, X = elemento de transição, e momentos magnéticos localizados. Tipicamente, a transferência de carga se dá conforme previsto por diferenças de eletronegatividade. Foram calculadas também interações hiperfinas no Fe, para comparações ou previsões de dados obtidos por espectroscopia Mössbauer. (CBPF/CNPq).

TRANSIÇÕES DE FASE EM MOLÉCULAS

M.A.F.Gomes e S.Canuto(Deptº de Física, UFPE, Recife),

M.Braga, B.Netto e M.N.Ramos(Deptº de Química Fundamental, UFPE, Recife).

Um método baseado na teoria de transições de fase e em teorias microscópicas (contínuas) é utilizado para descrever modificações estruturais em moléculas pequenas. Ênfase especial é dada na obtenção de expressões para o potencial químico dos eletrons (negativo da eletronegatividade), as propriedades elásticas das moléculas e os parâmetros estruturais. Como resultado, todas estas quantidades são, em geral, funções não-analíticas da população eletrônica na molécula ou em certos orbitais. Essas conclusões estão em desacordo com o que é frequentemente assumido. As referidas não-analiticidades ocorrem em certas regiões onde a estrutura molecular é instável. Mostra-se também que os expoentes críticos, usados nas descrições dessas transições estruturais, são numericamente iguais aos expoentes críticos mais comuns da teoria de fenômenos críticos de sistemas condensados. Alguns dos sistemas estudados são: H_3^+ , H_3 ; NH_3^+ , NH_3 ; CO_2^+ , CO_2 , CO_2^- ; $C_2H_4^+$, C_3H_4 , $C_3H_4^-$; BeF_2^+ , BeF_2^- ; SiH_3 , PH_3^+ , SH_3^{++} ; C_4H_{10} e Si_2H_2 .

(CNPq, FINEP).

C.2.3. APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA E APROXIMAÇÃO ORBITAL : UNIFICÁVEIS
NO LIMITE DE FRACAS CORRELAÇÕES ENTRE SUBSISTEMAS MOLECULARES

J.G.Ribeiro Tostes - Instituto de Química, UFF - Niterói
M.Trsic - Instituto de Física e Química, USP - S. Carlos

A aproximação adiabática e a aproximação orbital constituem-se na espinha dorsal da Química Quântica. Vamos nos restringir a aproximação orbital sem correlação alguma entre os subsistemas selecionados intramolecularmente. A tese central desta comunicação é: sempre que quaisquer uma destas aproximações levar a funções de onda e respectivas energias muito boas para o sistema total, a outra também o fará. A prova rigorosa desta afirmação - que será apresentada - vale para o limite onde as correlações dinâmicas entre os subsistemas considerados tendem a zero. Porém, nestas condições é que ambas aproximações "funcionam" bem. Será adicionalmente proposto um critério de estimativa do grau de proximidade entre estas duas aproximações. Finalmente, vamos ilustrar esta espécie de unificação assintótica entre as duas abordagens pelo estudo de dois sistemas : i) H_2^+ - sabe-se que a aproximação adiabática funciona bem para tal sistema; será então mostrado, a partir de recentes resultados de Bishop (Int.J.Quant.Chem.15,517(1979)), que também uma aproximação orbital, separando os movimentos eletrônico e nuclear, funciona bem na recuperação de função de onda e energia do estado fundamental daquela molécula ; ii) He - sabe-se que a aproximação orbital funciona bem para tal sistema ; será então mostrado, a partir de resultados de Hunter (Int.J.Quant.Chem.21,1041(1982)), que também uma aproximação adiabática, separando o movimento dos dois elétrons, funciona bem no sentido mencionado no item (i). (CNPq)

2.4.

CÁLCULO DO MOMENTO DO DIPOLO ELÉTRICO DE MOLÉCULAS DIATOMICAS, Abel Rosato (Departamento de Física, Instituto Tecnológico de Aeronáutica).

O momento do dipolo elétrico de algumas moléculas diatomicas foi calculado, utilizando-se do Método Celular Variacional. Os resultados obtidos para as moléculas CO, HB, HF e LiH são comparados com outros cálculos similares e com os resultados experimentais. Observa-se que esta quantidade depende fortemente da maneira como o espaço molecular é dividido em células no CMV. Verifica-se que a geometria que melhor valor apresenta para o momento do dipolo é aquela em que os raios das esferas inscritas que envolvem os átomos da molécula são proporcionais aos raios covalentes dos átomos respectivos. (Este trabalho foi financiado em parte pelo convenio CTA-FINEP 4.3.82.530.00).

CURVAS DE POTENCIAL PARA MOLÉCULAS DIATÔMICAS

O. A. V. AMARAL

Departamento de Física

Universidade de Brasília

70.910 - Brasília-DF

A obtenção de curvas de potencial para moléculas diatômicas, pela sua utilidade na determinação de quantidades espectroscópicas conhecidas experimentalmente, tem sido objeto de um grande número de publicações na literatura. O método de Interação de Configurações (CI) é utilizado em praticamente todos estes cálculos. O inconveniente deste método, no entanto, reside no elevado número de configurações necessárias para a obtenção de resultados com uma margem de erro comparável à precisão espectroscópica (10^{-3} a.u.), mesmo para as moléculas mais simples.

Neste trabalho apresentamos um procedimento alternativo para obtenção de curvas de potencial precisas. Este procedimento consiste de duas etapas: na primeira construímos uma função de onda do tipo Configuração Múltipla (MCSCF) contendo um número de configurações suficiente para fornecer um comportamento dissociativo correto e na segunda corrigimos esta função de onda do erro de correlação eletrônica de curta distância através de uma funcional das densidades eletrônicas para 1 e 2 elétrons. Este método é aplicado ao estado fundamental de moléculas diatômicas simples como H_2 , LiH, Li_2 , FH etc, com resultados promissores.

UMA NOVA FORMULAÇÃO DA TEORIA DE PERTURBAÇÃO USANDO
O MÉTODO DE PARTIÇÃO

P. G. Logrado e J. D. M. Vianna
Departamento de Física
Universidade de Brasília
70 910 - Brasília - DF

Usualmente no desenvolvimento da teoria de perturbação usando o método de partição, utiliza-se como estado de referência um auto-estado do Hamiltoniano não perturbado H_0 ou uma soma finita desses auto-estados. Apresenta-se no presente trabalho o desenvolvimento de uma teoria de perturbação modificada, onde considera-se como estado de referência um auto-estado do hamiltoniano incluindo a perturbação, i.e. $H = H_0 + V$. Obtém-se uma expansão perturbativa gerada de uma equação exata e apresenta-se uma solução explícita obtida por aproximações sucessivas. Os termos a partir da terceira ordem diferem das teorias de perturbação usuais e indicam uma maior rapidez na convergência da expansão.

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

Celso P. de Melo (Deptº de Física, UFPE, Recife)

Maria Cristina dos Santos (Deptº de Química Fundamental, UFPE, Recife)

A descoberta recente de que diversos polímeros orgânicos apresentam condutividade elétrica a nível metálico, por efeito de adição de impurezas, levou a um interesse crescente no estudo da estrutura eletrônica desses materiais. Neste trabalho usamos o tratamento Huckel Estendido (EHT) para investigar as propriedades eletrônicas do poliacetileno, $(CH)_x$, poli-p-fenileno, $(C_6H_4)_x$, polipirol, $(C_4H_3N)_x$, e politiofeno, $(C_4SH_2)_x$. A geometria da célula unitária, em cada caso, foi tomada como a experimental (quando disponível), ou a conformação mais estável do monômero. A convergência dos resultados com o número de células vizinhas que interagem é rápida. As estruturas de bandas obtidas confirmam a expectativa de serem esses materiais semicondutores, com separação energética entre estados ocupados e desocupados na região do visível. As densidades de estados correspondentes foram calculadas, e a correlação dos resultados obtidos com o espectro de fotoexcitação desses materiais é discutida.

CNPq)

O MÉTODO INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES (MIC) E SEU DESENVOLVIMENTO COMPUTACIONAL, Fernando Rei Ornellas, Instituto de Estudos Avançados ,
FTE-CTA, Caixa Postal 6044
12200 - São José dos Campos, SP

As idéias centrais do método Interação de Configuração de Configurações (MIC), embora conceitualmente simples, apresentam enormes dificuldades computacionais. Procuraremos abordar em linhas gerais essas idéias e mostrar como elas são computacionalmente transformadas nos diferentes passos dum cálculo interação de configurações. Analisaremos a seguir uma série de exemplos que ilustram a versatilidade e precisão do método para sistemas pequenos e de médio porte. Por fim, apresentaremos de uma forma breve uma variante recente do MIC chamada de interação de configurações direta ou interação de configurações dirigidas às integrais.

A IMPORTÂNCIA DA CONTRIBUIÇÃO DA CONSTANTE ANARMÔNICA NO DESLOCA-
 MENTO, POR EFEITO DE COORDENAÇÃO, DAS BANDAS $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ EM LIGANTES
 NITRILAS

Yoshiyuki Hase (Instituto de Química, Universidade Estadual de
 Campinas).

O deslocamento da banda fundamental $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ da molécula HCN-BCl_3 para altos valores de número de onda em relação à molécula livre HCN foi estudado anteriormente através da espectroscopia vibracional. Os resultados da análise de coordenadas normais mostraram que este efeito pode ser explicado em termos dos valores das constantes de força $K(\text{C}\equiv\text{N})$. Investigamos, então, recentemente este problema aplicando o método de orbitais moleculares MNDO. Analisando os parâmetros moleculares, concluímos que as variações das energias das ligações químicas têm papel predominante para este deslocamento e sugerimos a possibilidade de uma importante contribuição dos termos anarmônicos das funções potenciais.

Neste trabalho apresentamos os resultados dos cálculos MNDO das constantes anarmônicas para as moléculas HCN, HCN-BF_3 e HCN-BCl_3 e discutimos a contribuição significativa da constante anarmônica de quarta ordem para explicar o efeito de coordenação do ligante nitrila. As constantes obtidas são tabeladas abaixo.

$$y = a_0 + a_1(r-r_e) + (1/2)a_2(r-r_e)^2 + (1/6)a_3(r-r_e)^3 + (1/24)a_4(r-r_e)^4$$

	a_2 (mdinas/Å)	a_3 (mdinas/Å ²)	a_4 (mdinas/Å ³)
HCN	22,83	-106,59	801,41
HCN-BF ₃	23,17	-106,59	1273,71
HCN-BCl ₃	22,97	-105,00	1267,29

C.2.9.

SEPARAÇÃO DAS BANDAS SUPERPOSTAS DOS ESPECTROS NO INFRA-VERMELHO DAS SUBSTÂNCIAS CH_4 , CD_4 , CD_3H , CH_3D e CD_2H_2

Ferreira, M. M. C. e Bassi, A. B. M. S. (Instituto de Química - UNICAMP)

O grau de simetria da molécula de metano cai quando esta sofre uma substituição parcial dos núcleos de hidrogênio por núcleos de deutério. Embora esta substituição altere as coordenadas normais de vibração, não altera outras coordenadas internas definidas de forma puramente geométrica. A manutenção da simetria eletrônica enquanto a nuclear varia, permite-nos desenvolver métodos muito precisos de separação de bandas superpostas.

São utilizados campos de força e intensidades infravermelhas encontrados na literatura, além de programas de computador que permitem rápida manipulação dos dados experimentais. São também utilizadas as regras F e G de soma de intensidades.

Além da separação das bandas superpostas, foram calculados os tensores polares e as cargas efetivas das cinco moléculas isotopicamente relacionados e determinados os sinais de todas as derivadas das componentes do vetor momento dipolar em relação às coordenadas normais de vibração.

Nos últimos anos o nosso grupo de pesquisa tem se dedicado ao estudo da interpretação das intensidades vibracionais no infravermelho. Durante este período, muitas moléculas de intensidades experimentais conhecidas foram estudadas usando-se as regras de soma F e G, o formalismo do tensor polar atômico e o método de orbitais moleculares CNDO/2. Por outro lado, só agora um pequeno grupo destas moléculas, por exemplo, os trans - $C_2H_2X_2$ (X= F e Cl), está sendo adequadamente estudado; são moléculas cuja simetria não restringe as orientações das derivadas do momento dipolar ao longo dos eixos cartesianos com origem no centro de massa. Isto confere uma complexidade ainda maior ao problema de interpretação de intensidades vibracionais. Entretanto, este problema está sendo tratado pela transferência de tensores polares atômicos, em particular, dos recém-calculados cis - $C_2H_2X_2$ (X=F, Cl) para os respectivos isômeros rotacionais trans, pela viabilidade do método semi-empírico MNDO e pela recente implementação do programa *ab-initio* HONDO por um de nós (B.B.N.) no PDP 10 da UFPE. O MNDO foi uma grata surpresa para nós, exatamente porque outros semi-empíricos (CNDO/2 e MNDO/3) foram inadequados para estimar direções de derivadas do momento dipolar.

As moléculas estudadas foram trans - $C_2H_2X_2$ (X=F, Cl), COHF e ONCN. Os resultados serão analisados à luz dos conceitos de valência química e apresentaremos as informações adicionais obtidas sobre a qualidade das intensidades experimentais e a separação de bandas fundamentais nestas moléculas. (CNPq/FAPESP).

Ana E. de A. Machado e Roy E. Bruns (Instituto de Química-UNICAMP)

Teoricamente podemos esperar que a anisotropia do tensor polar é uma medida da covalência da ligação química. Testamos esta hipótese usando resultados de cálculos de orbitais moleculares para hidretos diatômicos do 1º e 2º período da tabela periódica. Os resultados do CNDO/2 foram calculados usando um programa CNDO/2 da QCPE, os de ab initio (CEPA/2) foram encontrados na literatura. Os nossos resultados usando valores do CNDO/2 mostram o mesmo perfil daqueles obtidos usando os resultados mais exatos do CEPA/2. O valor máximo da anisotropia ocorre para o BH, a essa ligação também corresponde o menor valor da diferença entre as cargas eletrônicas (do CNDO) nos átomos. Uma relação entre a carga efetiva calculada do tensor polar e a carga líquida obtida dos cálculos teóricos é útil na análise destes resultados. Concluimos que a razão entre a anisotropia e o quadrado do momento dipolar médio é mais útil como medida da ligação química do que simplesmente o valor da anisotropia.

REGRA EMPÍRICA DE TRANSFERIBILIDADE DE TENSORES POLARES E CARGAS EFETIVAS, OBTIDA POR MEIOS MECÂNICO-QUÂNTICOS
Oliveira, J. B. L. e Bassi, A. B. M. S. (Instituto de Química - UNICAMP).

Ultimamente, devido à melhor compreensão da espectroscopia molecular, tem-se tentado criar parâmetros que se relacionam com as intensidades dos espectros no infravermelho. Estes parâmetros estão ligados à magnitude da variação do momento dipolar. Entre os existentes preferimos, devido à maior clareza de interpretação física, os tensores polares e as cargas efetivas.

A transferência destes parâmetros entre moléculas diferentes já foi tentada, mas nem sempre foi bem sucedida. Usamos diversos programas, mecânico-quânticos semi-empíricos e de manipulação de dados experimentais. Tensores polares e cargas efetivas, teóricas e experimentais, foram comparados para as moléculas F_2CO , Cl_2CO , F_2CS e Cl_2CS . Desta comparação obteve-se uma regra empírica de transferência.

Afim de se estudar a influência da viscosidade sobre a estrutura local de soluções eletrolíticas, estas foram simuladas pelos métodos das dinâmicas molecular (1) e browniana (II), com sistemas de 54 ânions e 54 cations esféricos de diâmetros $0,25 \cdot 10^{-10}$ m, de cargas unitárias e de massa molar 0,04 kg. A temperatura dos sistemas foi reajustada em 300K a cada $6,586 \cdot 10^{-14}$ s de modo que a temperatura média, no caso I, foi de $300,2 \pm 2$ K, e no caso II, o efeito viscoso se manifesta através de um abaixamento da temperatura para 250 ± 5 K. As funções de distribuição radial (câtion-ânion) tem em ambos os sistemas picos em $1,053 \sigma$ (correspondendo a 5,8 e 4,8 σ nos casos I e II) sendo que no caso I este pico é largo e degenera para o valor unitário em 4σ enquanto que no outro caso este pico é melhor resolvido e as oscilações amortizadas são visíveis até 5σ . As funções de distribuição ânion-câtion apresentam picos de pequena amplitude e oscilações em torno do valor unitário que no caso II revelam uma estrutura local melhor definida que em I. Portanto a presença do efeito viscoso e do movimento browniano tem influência marcante na estrutura local em distâncias pequenas. Isto que é confirmado pelo fator de estrutura (câtion-ânion) que em I apresenta um máximo em $2,083 k\sigma$ e em II em $2,279$, $3,588$ e $5,99 k \sigma$. Os fatores de estrutura para íons de mesma carga são praticamente idênticos para I e II. As integrais das funções de distribuição radial mostram que o efeito das diferentes cargas é perceptível até $1,7 (I)$ e $1,5 \sigma (II)$, 2ª presença do efeito viscoso, um pequeno número de íons se aproxima muito mas em III os íons de sinais contrários se aglomeram. Portanto sem efeito viscoso, a estrutura local não difere da estrutura a grande distância mas há uma ordenação local muito grande na presença do efeito viscoso e do movimento browniano.

A viscosidade dos meios fluídos é um fator determinante na propagação das correlações nas propriedades dependentes do tempo. Isto é expressado, por exemplo, através da função de autocorrelação da velocidade normalizada (FAVN) e do coeficiente de autodifusão. Para se verificar qual é, exatamente, esta influência em soluções eletrolíticas, foram simulados sistemas contendo 54 ânions e 54 cátions esféricos, de diâmetro $4,25 \cdot 10^{-10}$ m através da dinâmica molecular (I) e da dinâmica browniana (II), na concentração 1 mol/l. A FAVN tende ao valor zero em $6,6 \cdot 10^{-12}$ s para o sistema I e em $2,7 \cdot 10^{-13}$ s para o sistema II. Isto indica a existência de correlação em tempo muito maior para I que para o sistema II, onde desaparecem rapidamente. Para tempos longos, a FAVN flutua em até 10% em torno de zero no caso I, no caso II, mostra flutuações para valores positivos. Estes fatos indicam que o coeficiente de autodifusão pode ser definido. As transformadas de Fourier das FAVNs mostram um pico largo em $1,075 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (sistema I) e em 7,23, 11,63, 14,9, 24, 28,06 e $31,8 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ para o sistema II indicando a possibilidade de perceber este sistema nestas frequências. Elas permitem definir os tempos de relaxação que são relacionados com as várias forças restauradoras de modo que os vários picos do sistema II devem ser relacionados com as forças de curto alcance, coulombiana, viscosa e o movimento browniano. O coeficiente de autodifusão converge para o valor $1,11 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$ no sistema II e permanece indefinido no I. Isto é coerente pois o coeficiente de autodifusão é dependente de interações de curto alcance que no sistema I, são sobrepujadas pelas interações coulombianas e o movimento térmico não permitindo que a FAVN apresente convergência rápida e, conseqüentemente, o coeficiente de autodifusão. No sistema II o movimento browniano causado pelo solvente e a força friccional diminuem as correlações devidas as forças de curto e longo alcance, originando a viscosidade e definindo um coeficiente de autodifusão.

O FORMALISMO DE LAGRANGE-HAMILTON E A REAÇÃO QUÍMICA, 6ª PARTE, Willy Günter Engel (Faculdade Porto-Alegrense de Educação, Ciências e Letras; Faculdade Porto-Alegrense de Ciências Contábeis e Administrativas, Porto Alegre, RS).

Em comunicações anteriores, apresentadas em quatro Reuniões Anuais da SBPC (1978 a 1981), bem como no I Simpósio Brasileiro de Química Teórica (1981), três das quais já publicadas (An.Acad.brasil.Ciênc., 51(2), 195 (1979); ibid. 52 (3), 437 (1980); ibid. 54(1), 27 (1982)), a elaboração de um tratamento "lagrangeano-hamiltoniano" para a reação química foi exposta. O presente trabalho prossegue a mencionada elaboração, em parte a aprofundando, em parte corrigindo algumas conclusões apresentadas por ocasião do I Simpósio Brasileiro supra mencionado: É mostrado de um modo mais generalizado do que nos trabalhos anteriores que as já definidas inércias químicas de fato representam inércias "globais", não "instantâneas" e que, dentro deste contexto, a reação química pode ser encarada em analogia com a lei de Ohm para a corrente elétrica. O modelo da "reação única" para inércias químicas instantâneas se revela como um caso "não conservativo" e permite a aplicação da assim chamada "equação de Lagrange de segunda espécie". Em conclusão, são realizadas algumas considerações epistemológicas mostrando que, pelo menos no caso da reação química, existe uma ponte simples entre "caráter dinâmico" e "irreversibilidade", em contraste com as asserções radicais em contrário de Prigogine.

C.2.16. EXCITAÇÃO DE ATOMOS ALCALINOS POR IMPACTO ELETRONICO, Carlos Eduardo Bielchowsky e Henrique G.P. Lins de Barros, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF/CNPq.

A utilização, em Física Atômica, da aproximação de Glauber possibilita levar em consideração todos os estados atômicos de forma aproximada. Porém as dificuldades numéricas que surgem quando tratamos átomos com $Z > 3$ praticamente inviabiliza a sua utilização.

Estudamos os processos de excitação e + Átomo Alcalino (excitações $s \rightarrow p$ e $s \rightarrow s$) utilizando a aproximação de Glauber e descrevendo os elétrons do caroço através de um potencial do tipo Yukawa parametrizado.

Técnicas numéricas foram desenvolvidas tornando possível a obtenção de seções de choque diferencial e total para diversos processos de excitação da série dos alcalinos.

A comparação dos resultados obtidos para $e^- + Li(1s^2, 2s) \rightarrow e^- + Li(1s^2, 2p)$ com aqueles obtidos por J. d'Albuquerque e Castro (Tese de Mestrado, PUC-RJ, 1977) utilizando a mesma aproximação, mas tratando explicitamente todos os elétrons atômicos, mostra que o tratamento proposto descreve bem o processo.

A teoria de gauge $SU(3) \times SU(2) \times U(1)$ para as interações fortes e eletrofracas oferece uma descrição fenomenológica correta para as excitações elementares classificadas como quarks e léptons¹. Na cromodinâmica quântica, os hádrons são descritos pelas combinações do tripleto básico da cor que correspondem aos estados singleto no grupo de transformações do $SU(3)$. Se este grupo de gauge é uma simetria exata da natureza, o tripleto da cor não poderia aparecer no espectro físico. Entretanto, tanto o confinamento da cor na Cromodinâmica Quântica² quanto a observação de cargas fracionárias na matéria do tipo $1/3e$ ³ são ainda problemas sem solução conclusiva (teórica e experimental). A investigação de espécies coloridas envolve o conhecimento do comportamento de quarks livres na matéria. Neste trabalho estudamos a afinidade de quarks pela matéria nuclear⁴ com a formação de espécies atômicas com carga nuclear fracionária do tipo $Z \pm 1/3$ ou $Z \pm 2/3$. A análise da estrutura eletrônica destas espécies mostra a possibilidade de um mecanismo para a estabilização de pares quark-antiquark quando associados a núcleos de átomos. Particularmente, calculamos as estruturas eletrônicas dos sistemas $Na^{+2/3}$, $Na^{+1/3}$, Na , $Na^{-1/3}$ e $Na^{-2/3}$ através do método CF-UHF com base gaussiana contraída de $13s/8p$ para $6s/4p$. A técnica de fluorescência ressonante com laser pode ser então empregada para a observação dessas espécies coloridas na matéria (em concentrações de até um átomo por cm^3)⁵. A transição eletrônica entre os dubletos $2S$ e $2p$ para o $Na^{-1/3}$ foi calculada em 4000 \AA .

R.D. Peccei, MPI-PAE/PTh 69/82 - outubro 82

D.B. Lichtenberg, Contemp. Phys. 22, 311 (1981)

G.S. La Rue et al, Phys. Rev. Letters 46, 967 (1981)

A. De Rújula et al, Phys. Rev. D 17, 285 (1978)

W.M. Fairbank Jr., PhD Thesis, Stanford (1974)

VARIAÇÃO DA CONSTANTE ELÁSTICA DA LIGAÇÃO C=C COM O COMPRIMENTO DA CADEIA DE UM POLIENO

M. Fracastoro-Decker e R.M. Couto (Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas)

Experiências de espectroscopia Raman em polienos conjugados de comprimento diferente mostram que a frequência de vibração da ligação dupla de dois carbonos diminui à medida que aumenta o comprimento da cadeia. Isso corresponde a uma diminuição da constante elástica de tal ligação dupla quando o tamanho da cadeia aumenta. Nos procuramos entender este fenômeno com base no modelo de Kuhn, que descreve os elétrons π que constituem uma das duas ligações entre dois carbonos (a outra sendo feita por elétrons σ). Tais elétrons π encontram-se num potencial de tipo senoidal, cujos mínimos correspondem aos centros das ligações duplas e os máximos aos centros das ligações simples entre os átomos de C. Usando por simplicidade o modelo de Kronig-Penney para um potencial deste tipo, mostramos que o aumento do tamanho da cadeia tem, sobre os elétrons π , o mesmo efeito de uma diminuição da amplitude de oscilação do potencial. Como essa amplitude está relacionada com a diferença entre o caráter duplo e simples da ligação entre dois carbonos, concluímos que o enfraquecimento da constante elástica C=C com o aumento da cadeia de um polieno observado experimentalmente pode ser explicado usando argumentos simples de mecânica quântica.

INTERAÇÕES DA ÁGUA EM BIOMOLÉCULAS. Sergio Mascarenhas, Lab. de Biofísica e Dosimetria, Inst. de Física e Química de S.Carlos, USP, S. Carlos, SP, 13.560.

As interações da água em biomoléculas podem ser da maior importância para o entendimento do binômio estrutura-função. Em nosso Laboratório realizamos um programa de investigação da biofísica da água através de métodos experimentais e teóricos. Assim estudamos a hidratação de biomoléculas tais como lizozima, insulina, DNA, hemoglobina e mioglobina, através de curvas de hidratação obtidas com micro-balança de quartzo desenvolvida em S.Carlos (Pires e Mascarenhas), ou por técnicas de PTE (pressão-termo-estimulada) também introduzida por nosso grupo (Celaschi e Mascarenhas). Efeitos de armazenamento de polarização em biopolímeros através da água ligada determinam o chamado estado de Bioeletreto, um efeito originalmente investigado em nosso grupo (Mascarenhas, 1980) e que evidencia a importância de efeitos elétricos em fenômenos biológicos. Mais recentemente investigações com técnicas de NMR pulsado permitiram a investigação a investigação da água ligada na insulina (Sanches, Donoso, Mascarenhas e Panepucci, 1983) com equipamento inteiramente desenvolvido em S.Carlos (Panepucci et al). Investigações teóricas na biofísica da água realizadas por nosso grupo envolvem a aplicação de métodos quânticos em conjunção com simulações de Monte Carlo como no caso da água no ácido violúrico e na lizozima (Mascarenhas e Onuchic, 1983). Outros estudos teóricos referem-se, ao estado de bioeletreto em queratina (Blaisten-Barojas, Mascarenhas) através de técnicas de estatística quântica. Estão em andamento estudos (Sanches e Mascarenhas) para investigar o papel da água em efeitos aloctéricos na hemoglobina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- CELASCHI, S. & MASCARENHAS, S. - Thermal Stimulated pressure and current studies of bound-water in lysozyme. *Biophys. J.*, 20: 273, Nov. 1977.
- SANCHES, R.; DONOSO, J.P.; MASCARENHAS, S.; PANEPUCCI, H. - Variação do tempo de relaxação spin-spin e spin-red de protons de moléculas de água absorvidas por insulina em pó em função do grau de hidratação da amostra. *Ci. e Cultura*, 35º Reun. Anual SPPC - ref. 03-G.1.13 - 1983).
- BLAISTEN-BAROJAS, E. & MASCARENHAS, S. - A correlated walk model for thermally stimulated depolarization currents in ∞ -keratin. *J. Chem. Phys.* 76(11): 5643-5, Jun. 1982.
- MASCARENHAS, S. & ONUCHIC, J.N. - Bound-water in biomolecules: A Monte Carlo simulation of the bifurcated hydrogen bond in violuric acid monohydrate. *An. Acad. Bras. Ciên.* 52(2): 165-72, jun. 1983.
- MASCARENHAS, S. - Bioelectrets: electrets in biomaterials and biopolymers. In: SESSLER, G.M. ed *Electrets*. New York, Springer-Verlag, 1979, p. 321-346. (Topics in Applied Physics, v.33).
- Patrocínio do CNPq, FAPESP e FINEP.

Ira M. Brinn (Instituto de Química - UFRJ)

O ciclobutadieno tem sido um composto de grande interesse teórico desde o desenvolvimento da teoria de Aromaticidade. Ele é normalmente preparado fotoquimicamente porém muito instável, dissociado quando irradiado e dimerizado quando aquecido. Todavia devido a sua importância teórica, seria de interesse sintetizar compostos semelhantes mas mais estáveis. Sugere-se que ciclo butadienos dissubstituídos com halogênios são candidatos para preparação.

Cálculos CNDO/2-FORCE foram empregados para calcular as estabilidades relativas dos difluorociclobutadienos. Conclui-se de que a ordem de estabilidade seria 1,3-difluorociclobutadieno > 1,4-difluorociclobutadieno e que estes compostos são menos suscetíveis de dimerização do que o próprio ciclobutadieno. Também conclui-se de que a dimerização é exotérmica enquanto a dissociação é endotérmica, e de que a forma para a mais estável (no estado fundamental) é retangular, concordando com outros resultados experimentais e outros cálculos teóricos.

INPq, CEPG-UFRJ).

UM ESTUDO TEÓRICO DAS RELAÇÕES ESTRUTURA-ATIVIDADE EM SULFONAMIDAS,
Alberto N. Senapeschi, Elson Longo, Waldemir G. Ferreira, Shie C.Fang
e Dorival M. Millani (Universidade Federal de São Carlos).

As sulfonamidas são fármacos extensivamente utilizados para o tratamento de infecções bacterianas. Em trabalhos anteriores, estudou-se alguns aspectos conformacionais e eletrônicos de sulfonamidas (Yoshioka et al, 35^a Reunião Anual da SBPC (1983) e Longo et al, Ciência e Cultura, submetido à publicação, (1983)). Entretanto, não foram obtidos parâmetros eletrônicos que permitissem correlações melhores com a atividade dessas drogas. Pretende-se obter os mínimos conformacionais para uma série dessas drogas, com atividades diferentes, objetivando buscar a correlação entre estrutura e atividade das mesmas. O presente trabalho visa a análise conformacional de duas dessas drogas, através da obtenção dos respectivos mapas de isoenergia. As duas drogas estudadas foram a benzenosulfonamida e a 1-cloro-2-piridinilbenzenosulfonamida. Para os cálculos quânticos utilizou-se o método CNDO/2 elaborado por Pople et al (J. Chem. Phys., 43:S129-S-151 (1965)). Para completar o mapa de isoenergia foram interpolados pontos valendo-se de um programa de interpretação polinomial à duas variáveis (Millani et al, II Jornadas Latinoamericanas de Matemática Aplicada, submetido (1983)). Os resultados, assim obtidos, mostraram para a primeira molécula dois mínimos a $(5^\circ, 78^\circ)$ e $(115^\circ, 90^\circ)$, com uma barreira de 11,8 kcal entre eles, o que permite caracterizar a molécula com uma estrutura praticamente rígida no primeiro. Para a segunda molécula, obteve-se um único mínimo a $(90^\circ, 120^\circ)$. Observou-se assim, uma diferença conformacional entre ambas as drogas, o que poderia explicar a diferença de atividade entre as mesmas. Para a obtenção desses mínimos as moléculas foram tratadas como dois rotores rígidos simultâneos. Uma proposta para o mecanismo de ação da benzosulfonamida isoladamente havia sido discutida no trabalho de Longo et al, cujos resultados teóricos vieram a corroborar os mecanismos propostos. (FAPESP).

MODELOS TEÓRICOS PARA A AÇÃO CATALÍTICA DA α -QUIMOTRIPSINA.

Fulvia M.L.G. Stamato (Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos), Ricardo C. Ferreira (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas) e Orlando Tapia (SLU, Suécia)

Foi estudado, através do método ISCRF, um modelo para o mecanismo de ação catalítica da α quimotripsina (enzima digestiva). Tal mecanismo consiste no ataque nucleofílico do átomo O_Y da Ser 195 da enzima no átomo de carbono carbonílico do substrato (peptídeo, éster ou amina), com a formação de um acil-enzima. Este é a seguir hidrolisado, numa etapa de desacilação inversa à anterior, regenerando a enzima livre e formando os produtos da reação. Participam ainda deste mecanismo os outros dois aminoácidos do centro ativo da enzima (His 57 e Asp 102).

O modelo proposto compreende as duas etapas do mecanismo (acilação e desacilação) e os resultados calculados reproduzem qualitativamente resultados experimentais. (Apoio financeiro parcial CNPq).

C.3.4.

UM ESTUDO SEMI-EMPÍRICO (CNDO/2, MINDO3) DE DERIVADOS DA NITROANILINA E SUAS PROPRIEDADES EDULCORANTES, Orlando Roberto Neto⁺ (Instituto de Química, USP, Caixa Postal 20780, SP, 01498, SP e Fernando Rei Ornellas (Instituto de Estudos Avançados, FTE-CTA, Caixa Postal 6044, São José dos Campos, 12200-SP)

O alto consumo de açúcar pela população pode causar efeitos nocivos à saúde como as cáries dentárias e obesidade. A busca de um material sintético, não-tóxico, não-nutritivo, e que possa servir como estimulante do paladar doce, e que não afete o metabolismo é então de grande importância. Neste particular, a compreensão do mecanismo de interação de uma substância doce (edulcorante) com o receptor deve portanto desempenhar papel central no planejamento de novos adoçantes.

Dentro desse objetivo iniciamos uma análise sistemática da correlação entre a sensação do paladar doce e propriedades eletrônicas e estruturais dos edulcorantes com um estudo exploratório envolvendo a classe das nitroanilinas substituídas ($X=H, F, Cl, OH, OCH_3, EtO, OCH(CH_3)_2, O(CH_2)_nCH_3, C_2H_5, C_3H_7$) usando os métodos semi-empíricos CNDO/2 e MINDO3. Determinamos conformações preferidas, densidades eletrônicas e momentos de dipolo. Contrariamente à hipótese de Shallenberger e Acree (Nature, 216, 480, 1967), os resultados obtidos com a densidade eletrônica indicam a impossibilidade de formação de pontes de hidrogênio envolvendo o átomo de hidrogênio ligado ao anel benzênico e vizinho ao grupo nitro. No estudo conformacional verificamos que a planaridade do grupo amino com o anel é bastante favorável. Isso acontecendo o sistema apresentaria dois centros, um eletrófilo e outro nucleófilo livres para interação com o receptor. Para moléculas com a mesma distribuição de carga no anel verificamos que a intensidade do sabor doce cresce com a polarizabilidade e a hidrofobicidade do substituinte, indicando que as forças de dispersão devem ter papel importante na interação edulcorante-receptor.

+ Bolsista do CNPq

ATIVIDADE CANCERÍGENA DE AFLATOXINAS

Luci M. Viana (Instituto de Química, Grupo de Pesquisa em Química de Produtos Naturais, Universidade Federal Fluminense)

As aflatoxinas são potentes hepatocancerígenos que possuem atividade cancerígena 10^5 superior aos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Quando ocorre a contaminação de alimentos por bolores (fungos "aspergillus flavus"), a aflatoxina B_1 está sempre presente e esta substância é a mais cancerígena de todas as aflatoxinas conhecidas /Wogan et al, Ann. N. Y. Acad. Sci. USA, 174, 623 (1970)/. Até o momento muito pouco é conhecido sobre os fatores que determinam a atividade cancerígena das aflatoxinas. Dessa forma, utilizamos o método HAM/3 semi-empírico /Asbrina et al, Chem. Phys. Letters 66,411 (1979)/ para determinar quais as posições da molécula mais susceptíveis às transições triplete, bem como os níveis de energia dos orbitais de fronteira. No caso da aflatoxina B_1 , os resultados sugerem que 90% das transições triplete ocorrem entre os orbitais HOMO(1) \longrightarrow LUMO(1) e também que os anéis da molécula (parte central) análogos aos da cumarina parecem desempenhar um papel importante na atividade biológica dessas drogas. Espera-se que os cálculos de orbital molecular de aflatoxinas cancerígenas e análogas não carcinogênicas possam, comparativamente, elucidar alguns aspectos da atividade hepatocancerígena. (UFF, CNPq, UNESCO/UNDP).

C.3.6.

ESTUDO DA TRANSIÇÃO DE FASE SÓLIDO-FLUIDO DE BICAMADAS DE FOSFOLIPÍDIOS: UM MODELO PARA UMA MEMBRANA BIOLÓGICA, Guillermo G. Cabrera e Alzira M. Stein Barana (Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas).

A lecitina (DPPC) constitui-se num dos fosfolipídios mais abundantes nas células animal e vegetal. Ela caracteriza-se pela presença de duas caudas de hidrocarbonetos com fortes interações hidrofóbicas quando postas em contato com a água. Esse fato favorece a formação de uma estrutura laminar múltipla com bicamadas sucessivas de lipídios entre duas interfaces de água. Quando a temperatura é variada em torno de uma certa temperatura T_M (314°C para DPPC) esse sistema apresenta uma transição de fase sólido-fluído com relevância no estudo da permeabilidade de uma membrana biológica. Na chamada fase sólida as moléculas de lipídio estão localizadas perpendicularmente à interface num estado internamente ordenado (estado "trans") formando uma rede triangular bidimensional. Na fase fluida as moléculas estão internamente desordenadas com isomerismo rotacional, apresentando configurações "gauche" (\dagger), sendo que a ordem posicional já não mais existe. Mostramos porém que a contribuição da desordem posicional no calor latente é pequena quando comparada com outros graus de liberdade, e pode portanto, ser negligenciada. Assumimos então que as cadeias de hidrocarbonetos permanecem na rede triangular mesmo para temperaturas acima do ponto de fusão T_M . A Mecânica Estatística deste sistema é formulada na base de um modelo de dois estados, o que leva de maneira natural a estudar o modelo de Ising para spin $1/2$ com campo aplicado. Em contraste com o caso magnético, um dos estados é altamente degenerado o que da origem a um campo magnético dependente da temperatura. Sobre determinadas condições este modelo fornece uma transição de fase de primeira ordem com um calor latente associado. Usando o método de variação de "clusters" desenvolvido por Kikuchi (J. Chem. Phys. 60, 1071 (1974)) calculamos as várias grandezas termodinâmicas, como energia livre, calor específico e calor latente. (CNPq).

SURGIMENTO DE MATÉRIA VIVA À LUZ DO GRUPO DE RENORMALIZAÇÃO, Constantino TSALLIS e Ricardo FERREIRA (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/CNPq, Rio de Janeiro).

Das etapas prebióticas (imediatamente anteriores à aparição da vida), uma das mais importantes foi o surgimento da matéria com codificação auto-replicável. É conhecido que na Terra esta matéria apresenta-se na forma de polímeros de DNA, RNA, proteínas, etc. Especulamos que o crescimento destes polímeros a partir de fragmentos pequenos (monômeros, dímeros, trímeros, etc) tenha sido catalizado através de fragmentos semelhantes com seqüência (código) complementar. Os fragmentos e seus complementos interagem, favorecendo o crescimento de moléculas codificadas, através de um certo número de ligações químicas caracterizadas por constantes de ligação K . Formulamos um modelo simplificado deste processo, e utilizamos a técnica do Grupo de Renormalização para discutí-lo. Obtemos um valor crítico K_c (ponto fixo instável) que separa duas regiões: (a) $0 \leq K < K_c$ corresponde ao *não crescimento* do polímero auto-replicável; (b) $K > K_c$ corresponde ao *crescimento* deste polímero.

C.3.8.

"UM MODELO PARA INTERAÇÕES DE NATUREZA MOLECULAR NAS
MISTURAS LÍQUIDAS ÁGUA-ETANOL, ÁGUA-ÁCIDO ACÉTICO"

Maria Matos e L.C.Scavarda do Carmo
(Depto.de Física - PUC/RJ)

Desenvolveu-se uma análise fenomenológica para o estudo da densidade de algumas misturas líquidas binárias que apresentam conhecidamente evidências experimentais da existência de interações de natureza molecular como azeotropia e comportamento anômalo da densidade em função da concentração. Estudou-se em particular as misturas água-etanol e água-ácido acético entre os limites 0 e 100% de concentração do soluto. O modelo proposto baseia-se na hipótese de ligações solvente-soluto possivelmente através de pontes de hidrogênio. Supõe-se que a variação de volume por molécula ligada é independente da concentração permitindo dessa forma uma estimativa para aquela variação. Os resultados preliminares sugerem mais de um tipo distinto de ligação.

Conf. 3.1 RECENT DEVELOPMENTS IN THE THEORY OF REACTIVE POTENTIAL SURFACES

JOHN A. POPE - DEPARTMENT OF CHEMISTRY - CARNEGIE-MELLON UNIVERSITY

ABSTRACT

Quantum mechanical methods for the location and characterization of rearrangement and other transition structures are reviewed. Activation barriers are shown to be sensitive to inclusion of polarization basis functions and electron correlation. Application to the 1,2-shift rearrangement vinylidene \rightarrow acetylene is discussed in some detail. Similar properties of the ethylene - ethylidene surface are described together with features relating to the thermal dissociation into acetylene and hydrogen. The possibility of 1,2-shift rearrangements to structures with abnormal valency is examined for the whole series of molecules $H_m ABH_n$ where A and B are first row atoms (C to F). The existence of a number of ylidyne-type molecules of this sort is predicted.

CONDUTIVIDADE ORGÂNICA: SOLITONS? POLARONS?

Celso Pinto de Melo (Deptº de Física - Univ. Federal de Pernambuco)

O mecanismo da condutividade orgânica ainda não é bem compreendido. Progresso na área começou após a sugestão de Little (1960), de que moléculas orgânicas constituídas por grupos cromóforos substituídos lateralmente em uma cadeia conjugada poderiam apresentar supercondutividade à temperatura ambiente. A descoberta posterior de que o trans-poliacetileno, $(CH)_x$, por efeito da adição de impurezas, tinha sua condutividade elétrica variada em várias ordens de grandeza, atingindo níveis metálicos, levou à proposta de um mecanismo radicalmente novo para a condutividade orgânica - solitons. Recentemente, contudo, foi demonstrado que sistemas como o poliparafenileno, que não podem abrigar solitons, têm propriedades semelhantes. Para esses sistemas, um mecanismo alternativo - polarons - foi proposto.

Neste trabalho, analisamos as diferentes técnicas de química teórica à disposição para a investigação da estrutura eletrônica desses sistemas. A conjugação de modelos simples para as interações eletrônicas, como o Huckel, com técnicas tomadas da Física do Estado Sólido, como o uso de Funções de Transferência, permite a análise da estrutura eletrônica dos sistemas puros e com defeitos. Por outro lado, algumas das propriedades eletrônicas dos polímeros infinitos podem ser inferidas a partir de cálculos em cadeias finitas correspondentes.

Métodos semi-empíricos típicos de cálculos moleculares, por sua vez podem ser estendidos para a determinação da estrutura de bandas de polímeros. Finalmente, o Método da Matriz Densidade, recentemente desenvolvido para o tratamento de interações eletrônicas localizadas em sistemas extensos, aparece como promissor para, pela primeira vez, permitir o tratamento de defeitos em polímeros a um nível adequado do ponto de vista da química quântica.

Complementando estudos anteriores [1-3] que temos realizado sobre o íon-molécula $(\text{BeH})^+$ reportamos aqui um estudo ab-initio (interação de configurações) sobre o seu primeiro estado excitado $A^1\Sigma^+$. Usando uma base molecular composta por 60 funções (22σ , 14π , 5δ) geramos um total de 1857 funções de configurações, que além das 1321 excitações simples e duplas geradas da configuração $1\sigma^2 2\sigma^2$, contém também 537 excitações triplas e quádruplas geradas como excitações simples e duplas a partir de outras sete referências. Com essa função de onda calculamos a energia como uma função da distância internuclear. Devido à inclusão de excitações triplas e quádruplas a curva de potencial obtida agora é de qualidade muito superior à calculada anteriormente [1]. Usando esse potencial resolvemos a equação radial para o movimento vibracional dos núcleos e obtivemos um total de 26 níveis vibracionais. Além disso calculamos a função momento de dipolo e com ela computamos as probabilidades de transições radiativas entre os diferentes estados rovibracionais, os tempos de vida e os momentos dipolares médios para todos os estados vibracionais.

[1] F.R.Ornellas, J.Phys. B.At.Mol.Phys., 15 (1982) 1977

[2] F.R.Ornellas, J.Mol. Struct. (THEOCHEM), 92 (1983) 337

[3] F.R.Ornellas, W.C.Stwalley e W.T.Zemke, J.Chem. Phys. (no prelo)

Sylvio Canuto (Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco).

Os espectros de ionização e excitação da borazina ($B_3N_3H_6$) são investigados teoricamente. Do lado da ionização, os resultados não corroboram a idéia do modelo de partículas independentes, apresentando importantes efeitos de muitos corpos, tornando uma interpretação à la Koopmans questionável, mesmo qualitativamente. No que se refere à excitação, os resultados não suportam o pensamento tradicional de semelhança entre as bandas $\pi-\pi^*$ da borazina e benzeno.

C.4.3. "O EFEITO DE PARA-SUBSTITUINTES EM ACETOFENONA E BENZALDEIDO NAS ENERGIAS DE EXCITAÇÃO TRIPLETE"

Alberto dos Santos Marques (Fundação Universidade do Amazonas - Depto de Química)
Chiu-Tsu Lin (UNICAMP - Instituto de Química)

Através de estudos experimentais ^(1,2) da fotofísica do benzaldeido (I) e acetofenona (II), concluiu-se que os estados de menor energia singlete e triplete são ($n\pi^*$). A inclusão de grupos doadores de elétron na posição "para" de (I) e (II) tais como: $F < CH_3 < OCH_3$ - conforme ordem - provoca a gradual inversão do estado de menor energia triplete passando de ($n\pi^*$) para ($\pi\pi^*$) ⁽³⁾.

Foram feitos cálculos com o método semi empírico de orbitais moleculares HAM/3 para essas moléculas substituídas ou não de energia de ionização, energias de excitação singlete e triplete utilizando interações de configuração. A ordem das energias de ionização HAM/3 para (I) e (II) é: (n, π, π, π). As medidas experimentais não apresentam informações sobre o orbital (n). As energias de excitação HAM/3 estão de acordo com os resultados experimentais.

Concluimos que o método HAM/3 fornece bons cálculos para esses tipos de moléculas e em particular de energias de excitação triplete, o que o qualifica como ferramenta auxiliar nos estudos da fotofísica de moléculas semelhantes.

(1) Goodman, L.; Koyomagi, M.; Mol. Photochem; 4(3), 369 (1972).

(2) Lin, C. T.; Souto, M. A.; Chem. Phys; 14(1), 129, (1976).

(3) Cheng, T. H.; Hirota, N.; Mol. Phys.; 27(2), 281, (1974).

Agradecimentos: Fundação Universidade do Amazonas
CNPq

O estudo dos compostos com ligação metal-metal vem aumentando consideravelmente nos últimos dez anos, em parte devido aos novos métodos de síntese e também ao desenvolvimento de novos métodos teóricos. A ligação metal-metal ainda não é bem compreendida, embora possa ser determinada com uma certa segurança para alguns compostos para outros esta evidência não seja tão clara e às vezes até mesmo duvidosa. Estudos de compostos do tipo $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ e $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$, por exemplo, não têm apresentado dificuldades teóricas e experimentais maiores na determinação da ligação metal-metal do tipo $\text{M}\equiv\text{M}$. Outros tipos de compostos, como os carboxilatos de cromo, por exemplo, mostram uma região larga de excesso de densidade eletrônica fora do eixo de ligação Cr-Cr e uma área deficiente de elétrons ao longo deste eixo, além de um "quase paramagnetismo" o que não condiz com o tipo de ligação $\text{Cr}\equiv\text{Cr}$ proposta. Os diversos cálculos feitos em tais sistemas de cromo, assim como a explicação de espectros (visível, ESCA, etc.) de seus compostos têm se mostrado difíceis tanto nas suas realizações como nas suas interpretações respectivamente. Os tipos de ligantes parecem ser cruciais na formação da ligação Cr-Cr assim como na grande variação única das distâncias Cr-Cr.

Outros exemplos de determinações experimentais da densidade eletrônica em compostos tais como $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $[\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5]_2$ não mostram um acúmulo suficiente de elétrons ao longo do eixo de ligação metal-metal que justifique uma ligação metal-metal.

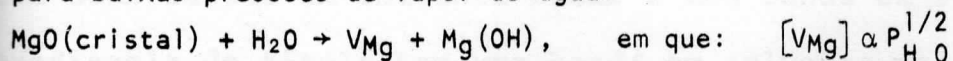
Não há dúvida que o estudo da ligação metal-metal é um desafio tanto teórico como experimental. (CNPq, FINEP).

C.4.4.

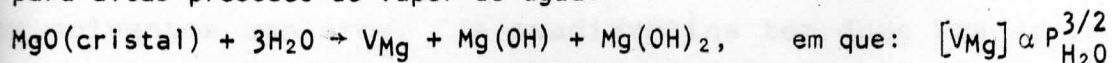
MECANISMO CINÉTICO DA INTERAÇÃO DA ÁGUA COM MgO. Elson Longo, Celso V. Santilli (Universidade Federal de São Carlos), José A. Varella (Instituto de Química de Araraquara) e Alberto Nicodemo Senapeschi (Universidade Federal de São Carlos).

A literatura sobre os estudos da influência da água na velocidade de sinterização do MgO é escassa. Os resultados experimentais mostram que, à baixas pressões, a sinterização do MgO é proporcional a $P_{H_2O}^{1/2}$ e, à altas pressões, $P_{H_2O}^{3/2}$. A fim de contribuir com a elucidação do mecanismo, foram realizados cálculos quânticos, utilizando-se do método CNDO/2. Resultados teóricos indicam que a água é adsorvida quimicamente pela superfície do MgO. Esta água decompõe-se formando vacâncias mono e diprotonadas e os respectivos hidróxidos, MgOH e Mg(OH)₂. Estes resultados têm respaldo em trabalhos experimentais e conduzem a proposição de dois mecanismos:

a) para baixas pressões de vapor de água:



b) para altas pressões de vapor de água:

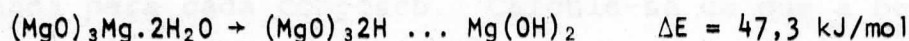


Os mecanismos foram estruturados considerando-se o cristal de MgO como uma supermolécula (MgO)₃Mg, e a partir dos cálculos da interação com a água, obtendo-se os resultados para a formação da vacância de magnésio:

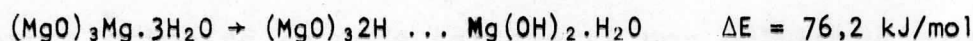
I) interagindo com uma molécula de água:



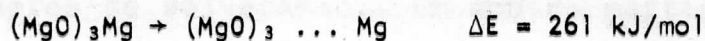
II) interagindo com duas moléculas de água:



III) interagindo com três moléculas de água:



IV) sem interação com a água:



(FAPESP)

Ana M^a G. Pereira e Ira Mark Brinn (Instituto de Química - UFRJ)

Os compostos do título são ambos ácidos bifuncionais, tendo os grupos hidroxifenila e nitrogênios piridinais. Porém espectros de emissão são bem diferentes e há uma diferença ainda maior no espectro de emissão do composto muito estudado, 2-(2'-hidroxifenil)-benzoxazola. Por exemplo, enquanto a benzoxazola acima citada mostra duas bandas em solvente polar e uma banda em solvente apolar, a oxadiazola do título tem uma banda em solvente polar e duas bandas em solventes apolares. (A oxadiazolina tem duas bandas em ambos os casos. Cálculos CNDO/2, além de argumentos da teoria de ligação de valência, foram empregados para explicar estas discrepâncias aparentes. As bandas são atribuídas às duas formas das moléculas ("aberta" e "fechada") e a energia do estado fundamental de cada forma calculada para cada composto. Calcula-se de que a benzoxazola favoreceu a forma "fechada" mais do que a oxadiazolina e a oxadiazola. Portanto a primeira só pode ser aberta por solventes polares que têm poderes de solvatação. Em contra partida, a oxadiazola normalmente tem a forma aberta, só permitindo "fechar" uma fração das moléculas em solventes apolares. (CNPq, CAPES, FINEP, CEPG-UFRJ).

ESTRUTURA MOLECULAR DE β -DICETONAS

Maria Cristina Rodrigues da Silva e Marco Antonio Chaer Nascimento (Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro)

Dentre os compostos que apresentam ligação hidrogênio intramolecular, as β -dicetonas e seus α derivados destacam-se pelo valor relativamente alto da energia de ligação. Uma das características interessantes destes compostos é o deslocamento químico do próton da ligação hidrogênio (δ -16 ppm). O objetivo principal do nosso estudo é tentar explicar este alto valor de δ . No entanto, consultada a literatura, descobre-se que nem mesmo a geometria do membro mais simples da série (malonaldeído) está bem estabelecida. Estudos de raio-X e difração de elétrons contradizem-se, concluindo ora por uma simetria C_s , ora por uma simetria C_{2v} . Recentemente, BROWN (J. Am. Chem. Soc., 99, 5497 (1977)) mediu o potencial de ionização (PI) dos elétrons 1s do oxigênio para o malonaldeído, obtendo um pico largo que, por desconvolução, deu origem à dois picos, de diferentes intensidades, separados por 1,57 eV. Este resultado indica uma estrutura C_s . Nesta comunicação apresentamos os resultados de cálculos dos PI dos átomos de oxigênio para diferentes geometrias propostas (C_s e C_{2v}) para o malonaldeído. Os cálculos foram realizados em nível Hartree-Fock utilizando uma base do tipo "double-zeta". Os resultados mostram que, enquanto as estruturas C_{2v} apresentam valor de PI 10 eV acima do experimental, as estruturas C_s apresentam PI que difere de 1,5 à 2,0 eV do resultado experimental. Para as estruturas C_s a diferença entre os PI dos átomos de oxigênio situa-se entre 1,1 e 1,7 eV, em bom acordo com o resultado experimental. (CNPq)

MOLECULAS POLIATÔMICAS SIMPLES

Rogério Custódio (Instituto de Química - UNICAMP)/FAPESP

Takahata, Schnuelle e Parr [1] observaram que o cálculo de ângulos de ligação pode ser realizado através das seguintes condições: a) átomos externos são preenchidos com elétrons do átomo central até regra do octeto ser satisfeita pelos primeiros; b) interações coulombicas entre carga efetiva puntual dos átomos externos com centro de carga dos orbitais híbridos do átomo central; c) grau de hibridização constante com alteração dos ângulos de ligação. Modificamos o método através das seguintes considerações: a) a saída de cada elétron do átomo central resultará na saída de um elétron do átomo externo e estes serão colocados entre os dois átomos; b) o nº de elétrons que deverão sair do átomo central deverão obedecer a complementação da camada de valência do átomo externo através da regra do octeto; c) posição dos elétrons de ligação é determinada por relação entre eletronegatividades dos átomos ligados; d) todas as interações coulombicas são consideradas e e) alteração do grau de hibridização com ângulo de ligação. As consequências destas modificações são: a) melhoria dos ângulos calculados e b) possibilidade de partição da energia potencial em termos que permitem análise dos fatores que alteram a geometria molecular. Exemplos:

	θ exper.	θ original (TSP-MCP)	θ modificado (MCP)
HCF	102	101	102
ClO ₂	118	122	116

[1] Y.Takahata, G.W.Schnuelle and R.G.Parr, J.Amer.Chem.Soc. 93, 784 (1971).

P.5.1. ESTUDO DAS INTERAÇÕES HIPERTINAS, ESTRUTURA ELETRÔNICA E DENSIDADES RADIAIS NOS SULFETOS DE FERRO USANDO-SE A ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER E O MODELO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO $X\alpha$.

Carlton A. Taft - CBPF

- a) - Sulfetos de ferro: semicondutores minerais, metais, isolantes, proteínas, plantas, sistemas unidimensionais, células-baterias, etc;
- b) - Estudo dos efeitos de covalência nas interações hiperfina através da Espectroscopia Mössbauer;
- c) - Modelo de espalhamento múltiplo na aproximação $X\alpha$ - aplicação às moléculas dos sulfetos de ferro (II), (III) e (IV). Determinação da estrutura eletrônica. Cálculos das densidades de carga e spin no núcleo, momentos magnéticos transições eletrônicas, contribuições 4s, termo de contato de Fermi, o deslocamento isomérico, as populações 3d e 4s e parâmetros do campo cristalino.

A APROXIMAÇÃO B_K CUMULATIVA PARA O CÁLCULO DE ENERGIAS DE TRANSIÇÃO EM NÍVEL CI, Marco Antonio Chaer Nascimento (Instituto de Química da UFRJ, Depto. de Físico-Química).

Nesta comunicação examina-se a aproximação B_K cumulativa para o cálculo de energias de transição, usando funções de onda obtidas em nível CI. Contrariamente à aproximação B_K de Gershon e Shavitt (Int.J.Quantum Chem., 2, 751 (1968)), na aproximação B_K cumulativa, todos os elementos da matriz CI são calculados.

Como molécula teste escolhemos o 1,3 trans-butadieno porque: a) existem cálculos de alta qualidade disponíveis para comparação; b) sendo ela o primeiro membro de uma importante série de compostos, um resultado positivo sugeriria a aplicação do método para os membros seguintes da série de polienos lineares alternados.

Os resultados obtidos indicam que as energias de transição obtidas são comparáveis às obtidas em nível CI completo. Mesmo para erros de truncamento de $1m$ hartree, a diferença entre as energias de transição obtidas pelo processo cumulativo e as obtidas por CI completo é menor do que 0,1 eV (CNPq).

EXCITAÇÃO POR IMPACTO ELETRÔNICO DOS QUATRO PRIMEIROS ESTADOS EXCITADOS DO KRIPTÔNIO, Gilda D. Meneses e Fernando J. da Paixão, (Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas).

A teoria de muitos corpos em primeira ordem (TMCl) de Csanak et al (Adv. Atom. Mol. Phys. 7, 278 (1971)) foi usada de forma simplificada para calcular as seções de choque diferenciais (SCD) para excitação do átomo de Kriptônio aos estados $4s\left|\frac{3}{2}\right|_{1}^{0\ 3} (P)$, $4s\left|\frac{3}{2}\right|_{2}^{0\ 3} (P)$, $4s\left|\frac{1}{2}\right|_{1}^{0\ 3} (P)$ e $4s\left|\frac{1}{2}\right|_{2}^{0\ 3} (P)$, para energias incidentes de 15, 20, 30, 50 e 100 eV. A TMCl pode ser considerada como uma forma de aproximação de ondas distorcidas que inclui os efeitos de distorção estática e de troca nas funções dos elétrons livres, isto é os efeitos físicos considerados mais importantes na colisão inelástica elétron-átomo, a energias intermediárias. O acoplamento spin-orbita, responsável pela separação dos níveis $J=1$ foi introduzido no cálculo dos estados excitados através do esquema semiempírico de Cowan e Andrew (J. Opt. Soc. Am. 58, 808 (1968); 58, 924 (1968)); Este estudo é importante de um lado para a compreensão do papel dos estados excitados dos átomos do gás inerte no laser de KrF. De outro lado, serve para investigar a importância do termo relativístico de interação spin-orbita. A TMCl já foi aplicada com sucesso às transições óticamente permitidas do He, Ne e Ar. As SCD ora calculadas, quando comparadas às obtidas experimentalmente por Trajmar et al (Phys. Rev. A, 23, 2167 (1981)) mostram qualidade igual às SCD obtidas para gases raros mais leves, sugerindo que a introdução de termos de 2.^a ordem da TMC pode ser pelo menos tão importante quanto a introdução de interação spin-orbita.

Leal (Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos), Fernando Jorge da Paixão (Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas), Vincent Mckoy (Departamento de Química, CALTECH) e Lee Mu-Tao (Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos).

Foi calculada as secções de choque diferencial e integral de fotoionização da molécula de CO, numa faixa de energia preenchida entre o limiar de ionização até a energia cinética do elétron ejetado, em torno de 40 eV. A função de onda do estado fundamental de molécula de CO foi obtida na aproximação de HFSCF utilizando a base Gaussiana de 9s5p contraída para 4s3p. A função de onda do elétron contínuo num campo de potencial do íon molecular foi obtida pelo processo iterativo do método Variacional de Schwinger.

Nossos resultados foram comparados com os resultados experimentais disponíveis e mostrou boa concordância para as camadas de valência.

Nossos resultados para a fotoionização das camadas internas $1\sigma(1s$ do oxigênio) e $2\sigma(1s$ do carbono) mostra um deslocamento do pico da ressonância para a região de menor energia. Este deslocamento do máximo da curva foi atribuído à falha da aproximação de caroços congelados e suas consequências serão discutidas.

O EFEITO NON-FRANCK-CONDON NAS SECÇÕES DE CHOQUE DE FOTOIONIZAÇÃO VIBRACIONALMENTE RESOLVIDOS DO ORBITAL $3\sigma_g$ DE N_2 . Emerson P. Leal, Luiz E. Machado (Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos), Vincent Mckoy (Departamento de Química, CALTECH) P.W. Langhoff (Indiana University) e Lee Mu-Tao (Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos).

A aproximação de Franck-Condon (AFC), que é largamente utilizados para a interação da radiação - molécula mostrou-se falha no cálculo da secção de choque de fotoionização da molécula N_2 ($X^1\Sigma_g^+$) para a formação do íon molecular N_2^+ ($X^2\Sigma_g^+$) com estados vibracionais excitados.

A fim de estudar este efeito Non-Franck-Condon, a teoria de momento de Stieltjes - Tchebycheff (STMT) foi aplicada para o cálculo da secção de choque de fotoionização, vibracionalmente resolvida do canal $3\sigma_g^{-1}$ da molécula de N_2 , junto com a aproximação de núcleos adiabáticos (ANA). Neste cálculo a função de onda do estado fundamental de N_2 foi obtida pela aproximação de HFSCF utilizando-se uma base Gaussiana formada por orbitais $9s5p$ contraídos para $4s3p$. Uma base adicional formada por funções $3s$, $4p_z$ e $4d_z^2$ nos centros atômicos e 11 do tipo P_z no centro da massa, para descrever os orbitais virtuais aperfeiçoados da simetria σ e uma base de funções $4p_x$ e $4d_{xz}$ nos centros atômicos e 11 P_x no centro de massa, para descrever a simetria π .

Foram calculados momentos de transição e secções de choque de fotoionização para cinco diferentes distâncias internucleares que variam de $1.868 a_0$ a $2.268 a_0$ com intervalo de $0.1 a_0$.

As funções vibracionais utilizadas, tanto para o estado eletrônico fundamental quanto para o estado iônico, foram do tipo de Morse.

Os resultados de secções de choque relativas, definidas como $\sigma_{v'=0 \rightarrow v'=1} / \sigma_{v'=0 \rightarrow v'=0}$ mostram boa concordância com resultados experimentais de West et al. e também com outros resultados teóricos.

C.5.5.

REPRESENTAÇÃO ANALÍTICA DA AMPLITUDE DE BORN E SUA APLICAÇÃO A POTENCIAIS DISPERSIVOS NOS SISTEMAS ÁTOMO-ÁTOMO E ÁTOMO-MOLÉCULA; Irineu Luiz de Carvalho (Departamento de Física e Química, Universidade Federal do Espírito Santo) e Fernando Jorge da Paixão Filho (I.F.G.W., Universidade Estadual de Campinas)

A amplitude de Born está diretamente relacionada à força de oscilador generalizada e é usada principalmente no estudo de espalhamento de elétrons por átomos e moléculas. Usando uma representação analítica para a amplitude de Born, Jacobi e Csanak (Chem. Phys. Letters, Vol. 30, nº 3, 367 (1975)) determinaram uma expressão para o termo principal do potencial de London no sistema He-He que é analítica para todos os valores da distância entre os átomos. Nosso trabalho é uma generalização da técnica de Jacobi e Csanak. Inicialmente, estudamos o potencial dispersivo entre átomos diferentes de camadas fechadas incluindo as contribuições dipolo-dipolo, dipolo-quadrupolo e quadrupolo-quadrupolo. Para o sistema He-Ne, adicionamos ao nosso resultado um potencial repulsivo do tipo Born-Mayer. O potencial assim obtido está em excelente concordância com os resultados experimentais de Chen e Colaboradores (J. Chem. Phys. 59,601 (1973)). Em seguida, adaptamos o formalismo atômico de amplitudes de Born desenvolvido por Csanak e Taylor (Phys. Rev. A, Vol. 6 nº 5, 1843 (1972)) para moléculas lineares e deduzimos expressões analíticas para as partes simétrica e assimétrica do potencial dispersivo do sistema He-H₂. Nossos resultados reproduzem as usuais expressões de potenciais dispersivos na região em que é grande a distância entre os constituintes do sistema e são finitos para todos os valores desta distância. Cremos que potenciais analíticos possam ser particularmente úteis no estudo de diversas propriedades de sólidos de gases raros e de cristais moleculares. (

CAPES - PICD)

TAS PARA N_2 , CO_2 , H_2 e Ar, José Carlos Nogueira, Ione Iga e Lee Mu-Tao (Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos).

Foram medidas, pelo método de transmissão de elétrons em gases, a Secção de Choque Total e pelo método de feixe cruzado e fluxo relativo, a Secção de Choque Diferencial Elástica. Ambos os resultados são absolutos. Estas medidas visam obter as informações sobre os processos de interação elétron-átomo e elétron-molécula no intervalo de energia média.

Espectros de perda de energia para elétrons espalhados em átomos de He e Ar e moléculas de CO_2 e H_2 mostram claramente a separação dos choques, isto é, é possível obter a Secção de Choque Diferencial Elástica sem a contribuição de Choques Inelásticos. Na comunicação seguinte discutir-se-á os possíveis processos e resultados obtidos para a interação elétron-átomo de He.

Os resultados experimentais da SCDEA para energias de 500, 800 e 1000 eV são comparados aos resultados teóricos obtidos através do Modelo do Potencial de Muitos Centros (Lee Mu-Tao e L.C.G. Freitas, J. Phys. B: At. Mol. Phys. 14, 1053 (1981)). (CNPq, FAPESP).

Este método foi utilizado no estudo de espalhamento de elétrons de energia entre 19,0-23,5 eV por átomos de Hélio em fase gasosa. Na expansão da função onda total na região esférica r é a utilízamos os onze estados atômicos 1^1S , 2^1S , 2^1P , 2^1P , 3^1S , 3^1S , 3^1P , 3^1D , 3^1D , 3^1P . Desde que nesta faixa de energia todos estes estados podem ser excitados, a interação elétron-Hélio é profundamente afetada pela presença de ressonâncias de Feshbach (estados duplamente excitados do íon He^+). Estas ressonâncias foram extensivamente estudadas, sendo detectamos algumas ainda não descritas na literatura. Para a ressonância abaixo do limiar de excitação do estado 2^1S encontramos os seguintes parâmetros (Exp. Kennerly et al. Phys. Rev. A 23 2430 (1981)).

Posição (eV)		Largura (eV)	
Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
19.37 eV	19.37 eV	110.5 meV	11.7 meV

C.5.7.

O MÉTODO DA MATRIZ-R APLICADO AO ESTUDO DA COLISÃO ELÉTRON-HÉLIO.

Luiz Carlos Gomide Freitas⁺, P.G. Burke^{*}, A.E. Kingston^{*} e K.Berrington^{*}, (+ Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos - ^{*} Department of Applied Mathematics, The Queen's University of Belfast).

No método da Matriz-R (Burke e Robb Adv. At. Mol. Phys. 11 144 (1975)) o espaço de configuração é dividido em duas regiões: uma interna esférica ($r \leq a$) onde efeitos não adiabáticos e troca são importantes. Nesta região a função de onda total é expandida utilizando-se auto-funções $U_{\lambda}^{\ell}(r)$ da equação

$$\left[\frac{d^2}{dr^2} - \ell(\ell+1)/r^2 + V(r) + K_{\lambda}^2 \right] U_{\lambda}^{\ell} = 0 \quad (1)$$

onde $V(r)$ é o potencial estático do alvo e auto-funções ϕ_i do alvo (isolado). Na região externa predominam potenciais de longo alcance tipo polarização, dipolo, etc.

A solução global da equação de Schrödinger em ambas regiões, no limite $r \rightarrow \infty$, fornece a Matriz-K e consequentemente a Matriz-S.

Este método foi utilizado no estudo do espalhamento de elétrons de energia entre 19,0-23,3 eV por átomo de Hélio em fase gasosa. Na expansão da função de onda total na região esférica $r \leq a$ utilizamos os onze estados atômicos $1^1S, 2^3S, 2^1S, 2^3P, 2^1P, 3^3S, 3^1S, 3^3P, 3^3D, 3^1D, 3^1P$. Desde que nesta faixa de energia todos estes estados podem ser excitados, a interação elétron-Hélio é profundamente afetada pela presença de ressonâncias de Feshbach (estados duplamente excitados do íon He^+). Estas ressonâncias foram extensivamente estudadas, sendo que detectamos algumas ainda não descritas na literatura. Para a ressonância 2^3S^e , abaixo do limiar de excitação do estado 2^3S encontramos os seguintes parâmetros: (Exp. Kennerly et al. Phys. Rev. A 23 2430 (1981)).

Posição (E _r)		Largura (Γ)	
Experimental	Teórico	Experimental	Teórico
19.37 eV	19.37 eV	11±0,5 meV	11.7 meV

Detalhes relativos a outros estados ressonantes serão apresentados e discutidos.

C.5.8.

PRODUÇÃO DE ESTADOS METAESTÁVEIS POR IMPACTO DE ELÉTRONS: EXCITAÇÕES $1^1S \rightarrow 2^3S$ e $1^1S \rightarrow 2^1S$ NO ÁTOMO DE HÉLIO. Luiz Carlos Gomide Freitas[†], P.G. Burke^{*}, A.E. Kingston^{*} e K. Berrington^{*} (+ Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos - ^{*} Department of Applied Mathematics, The Queen's University of Belfast).

Com excitações induzidas por impacto de elétrons, devido a diferentes regras de seleção, temos acesso a transições proibidas pela espectroscopia ótica.

Utilizando o método da Matriz-R (Burke e Robb Adv. At. Mol. Phys. 11 144 (1975) em um cálculo incluindo os primeiros onze estados eletrônicos (1^1S , 2^3S , 2^1S , 2^3P , 2^1P , 3^3S , 3^1S , 3^3P , 3^3D , 3^1D , 3^1P) do átomo de He, estudamos a Seção Choque Total (SCT) para a produção dos estados metaestáveis 2^3S e 2^1S na faixa de energia de impacto 19,0-23,2 eV. Neste intervalo de energia todos os canais para a excitação eletrônica dos estados acima estão abertos e a SCT é drasticamente afetada pela presença de estados ressonantes e virtuais (Pólos na Matriz-S). Os resultados teóricos, que obtivemos concordam muito bem com as medidas experimentais de Brunt et al. (J. Phys. B: At. Mol. Phys. 10 433 (1977)).

A correlação entre os máximos e mínimos do espectro e os estados ressonantes e virtuais encontrados no cálculo teórico será discutida.

(CNPq/Royal Society (UK)).

Conf.5.1. "Theoretical Studies of Photoionization in Molecules" (Titulo a ser Confirmado). Vicent McKoy (CALTECH-USA).

O método semi-empírico HAM/3 foi construído com o espírito de possibilitar o cálculo de várias propriedades moleculares, como por exemplo: energias de ionização, energias de excitação, afinidades eletrônicas e outras, simultaneamente. Este método está baseado no conceito de blindagem atômica de Slater e a parte de energia de correlação está incluída nas constantes de blindagem, que foram determinadas empiricamente usando dados atômicos experimentais. Serviram também que o método HAM/3 pode ser relacionado partindo-se do método Hartree-Fock-Roothaan.

O principal objetivo deste trabalho é avaliar a aplicabilidade do HAM/3 em alguns grupos de moléculas: substituintes do benzeno, e piridina, e outras moléculas.

As energias de ionização das camadas de valência (VPS) e das camadas internas (DSCA) calculadas pelo HAM/3 mostram boa concordância com dados experimentais. As energias de excitação e afinidades eletrônicas calculadas, também mostram resultados bem razoáveis. Mas, como o método HAM/3 é semi-empírico é necessário tomar-se algumas precauções próprias nas interpretações dos dados calculados.

O tempo de cálculo das energias de ionização e excitação pelo HAM/3 para uma molécula, metil anilina (C_8H_9N) por exemplo, foi de 12 minutos no computador PDP-10. De onde conclui-se que o HAM/3 calcula as várias propriedades físicas com rapidez e precisão, suficientemente alta. O método pode ser aplicado nas áreas onde se tratam moléculas orgânicas e biológicas com maior vantagem em relação a outros métodos. (OPq).

ALGUMAS APLICAÇÕES DO HAM/3 NOS ESTUDOS DE MUDANÇAS ELETRÔNICAS NAS MOLÉCULAS.

Yuji Takahata (Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas).

O método semi-empírico HAM/3 foi construído com o espírito de facilitar o cálculo de várias propriedades moleculares, como por exemplo: energias de ionização, energias de excitação, afinidades eletrônicas e outras, simultaneamente. Este método está baseado no conceito de blindagem atômica de Slater. A maior parte da energia de correlação está incluída nas constantes de blindagem, que foram determinadas empiricamente usando dados atômicos experimentais. Observou-se também que o método HAM/3 pode ser reduzido partindo-se do modelo de Hartree-Fock-Roothaan.

O principal objetivo deste trabalho é avaliar a aplicabilidade do HAM/3 em alguns grupos de moléculas: substituintes do benzeno, e piridina, e outras moléculas.

As energias de ionização das camadas de valência (PES) e das camadas internas (ESCA) calculadas pelo HAM/3 mostram boa concordância com dados experimentais. As energias de excitação e afinidades eletrônicas calculadas, também mostram resultados bem razoáveis. Mas, como o método HAM/3 é semi-empírico é necessário tomar-se algumas precauções próprias nas interpretações dos dados calculados.

O tempo de cálculo das energias de ionização e excitação pelo HAM/3 para uma molécula, metil anilina (C_7H_8N) por exemplo, foi de 12 minutos no computador PDP-10, de onde conclui-se que o HAM/3 calcula as várias propriedades físicas com rapidez e precisão, suficientemente alta. O método pode ser aplicado nas áreas onde se tratam moléculas orgânicas e biológicas com maior vantagem em relação a outros métodos. (CNPq).

CÁLCULOS DE ESPECTRO AUGER, Marco Antonio Chaer Nascimento (Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro).

Embora baseada em um efeito há muito conhecido, só muito recentemente a Espectroscopia Auger atingiu suficiente resolução para ser utilizada como uma poderosa técnica para exame de superfícies e espécies nelas adsorvidas. Apesar do grande sucesso recente desta técnica, ainda existem consideráveis problemas de interpretação dos espectros. Nesta hora, cálculos teóricos podem ser de extrema valia, tanto na previsão quanto na interpretação dos espectros.

Nesta comunicação apresentamos um método para calcular espectro Auger (energias de transição e intensidades de transição) sem a necessidade de se utilizar funções de contínuo. Com isto, o método torna-se aplicável a sistemas relativamente grandes e de interesse químico.

Os resultados preliminares, obtidos para sistemas com Ne , CH_4 , mostram muito bom acordo com os resultados experimentais e com os cálculos obtidos utilizando funções de contínuo. Diante destes resultados, pretendemos estender os cálculos a sistemas mais complexos - moléculas maiores e moléculas adsorvidas em superfícies metálicas -.

É importante salientar que para o cálculo das intensidades de transição, não são necessárias funções difusas.

5. D. J. Hagler, H. Nishimura and S. Trajman - J. Phys. B. 11 1851 (1978).

6. T. W. Chubb, W. L. Chubb and G. A. Carlsson - Phys. Rev. 171 1955 (1978).

MODELO DE POTENCIAL MULTICÊNTRICO PARA ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS DE CO₂. Lúcia de Fátima Botelho Freitas e Lee Mu-Tao (Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos).

O modelo do potencial multicêntrico que inicialmente derivado por Lee e Freitas¹⁻² para tratamento de espalhamento de elétrons por moléculas lineares na faixa de energia intermediária e alta foi aplicada para cálculo de secções de choque diferencial e total do espalhamento elástico de elétrons por moléculas de CO₂. No presente cálculo a energia foi abaixada de até 4 eV e as contribuições dos potenciais de curto e de longo alcance foram consideradas como coerente e incluímos também os espalhamentos múltiplos para energias menor que 100 eV, conforme o formalismo descrito por Hayashi e Kuchitsu³.

Para energias acima de 300 eV, nossos resultados foram comparados com as medidas de Iga et al.⁴ e também com os de Bromberg, mostrando boa concordância tanto na forma como na magnitude.

Para energias baixas, nossos resultados foram comparados com as medidas experimentais de Register et al.⁵ e Shyn et al.⁶ apresentando boa concordância. (CNPq, CAPES).

1. Lee Mu-Tao and L.C.G. Freitas - J. Phys. B. 14 1053 (1981); 14 4691 (1981); 16 233 (1983).
2. A. Jain, S.S. Tayal, L.C.G. Freitas and Lee Mu-Tao - J. Phys. B. 16 L99 (1983).
3. S. Hayashi and K. Kuchitsu - J. Phys. Soc. Japan 41 1924 (1976).
4. I. Iga, J.C. Nogueira and Lee Mu-Tao - a ser publicado.
5. D.F. Register, H. Nishimura and S. Trajmar - J. Phys. B. 13 1651 (1980).
6. T.W. Shyn, W.E. Sharp and G.R. Garignan - Phys. Rev. A17 1855 (1978).

Carlos G. Freitas e Lee Mu-Tao (Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, S.P.).

Em trabalhos recentes o Modelo do Potencial Multicêntrico (Lee e Freitas, Phys. B: At. Molec. Phys. 14 1053 (1981), 16 233 (1983) foi aplicado ao estudo de colisões elásticas e inelásticas (excitações vibracionais) de elétrons de energia média (20-2000 eV) com moléculas em fase gasosa.

No presente trabalho estamos estudando a aplicabilidade do modelo à descrição de processos na região de baixas energias (<20 eV). A baixas energias, a sensibilidade da partícula incidente a detalhes da superfície de potencial é amplificada, e desta forma, comparações entre resultados teóricos e experimentais para a Secção de Choque permitem inferências adicionais a respeito da validade dos modelos teóricos. Calculamos a Secção de Choque para espalhamento elástico e inelástico de elétrons pela molécula de H₂ entre 7-15 eV. Comparações com resultados experimentais são encorajadores no sentido de estendermos nosso modelo teórico à região de baixas energias. (CNPq).

TEORIA DE PERTURBAÇÃO APLICADA A PROBLEMAS
MODELOS NO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO

José Reinaldo Silva e Sylvio Canuto (Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco).

Um método de fatorização da função de onda perturbada é utilizado para estudar problemas modelos de perturbação no átomo de hidrogênio. Ênfase particular é dirigida a perturbações que alteram a natureza do espectro onde teoria de perturbação de Rayleigh-Shrodinger é divergente. Aplicação aos problemas do efeito Stark esférico e efeito Zeeman quadrático esférico são apresentadas. Os resultados apresentam boa concordância com aqueles obtidos por outras técnicas mesmo para valores suficientemente grandes do parâmetro de perturbação onde Rayleigh-Schrodinger torna-se divergente já em baixas ordens. (CAPES/CNPq).

A existência em enzimas de certas alterações conformacionais que implicariam no aumento da densidade de orbitais ocupados próximo à energia de Fermi, pode ser funcionalmente importante para a ação catalítica de algumas dessas moléculas (Ferreira R, Gomes M.A.F., Int.J.Quant.Chem. XXII 537-545 (1982)). Examina-se a estabilidade estrutural de sistemas macromoleculares sujeitos às modificações conformacionais capazes de levar ao referido aumento na densidade de orbitais. Usando argumentos microscópicos, mostra-se que a formação de radicais localizados em estruturas macromoleculares pode implicar na existência de singularidades nas funções de onda moleculares e em aumentos substanciais na densidade de estados de uma partícula na região dos últimos orbitais ocupados. Esses incrementos na densidade de orbitais moleculares estão associados a estruturas moleculares metaestáveis e tendem a desencadear no sistema um tipo de instabilidade análoga aos escoamentos hidrodinâmicos turbulentos. (CNPq, FINEP).

Erler Schall Amorim (Departamento de Física-ITA), Suely Mattos Bodart (Departamento de Eletrônica-ITA)

O confinamento magnético do plasma, nos reatores de fusão, exige a utilização de materiais supercondutores. Além das exigências normais, referentes a densidade de corrente crítica I_c , campo magnético crítico H_c e temperaturas críticas T_c , o material deve acomodar as diferentes tensões induzidas no material. Dentro da faixa de materiais existentes, destacamos a utilização de materiais compostos na fabricação dos supercondutores, tais como Nb (C,N). Estes materiais são produzidos através da utilização de fibras de carbono, como matriz e pela subsequente deposição de películas finas sobre a superfície. As fibras de carbono em estudo são do tipo T-300, Toray, com 1000 monofilamentos. O diâmetro médio, por filamento, é de $7\mu\text{m}$. As experiências preliminares, na produção dos filmes de superfície, utilizaram reatores tubulares com paredes aquecidas a 800°C . Vapores de NbCl_5 ($T_s \approx 110^\circ\text{C}$), em presença de H_2 e N_2 , foram introduzidos no reator $|\text{NbCl}_5 + \text{H}_2 \rightarrow \text{NbCl}_3 + 2\text{HCl} + (\ll 500^\circ\text{C})|$ e depositados sobre fibras estacionárias.

Observações iniciais mostram que o crescimento dos grãos, sobre a superfície, é maior do que a criação de novos pontos de nucleação para a faixa de temperatura e de concentração dos vapores do NbCl_5 utilizados. Este fato introduz novas variáveis de controle. As medidas da densidade de corrente tanto na temperatura ambiente como em baixas temperaturas, refletem, aproximadamente, os valores existentes na literatura. O densolcimento das medidas a baixas temperaturas, utilizando valores extrapolados para uma temperatura de referência igual a 160°K , indicam uma densidade de corrente de 10^4 (A/cm^2) para um campo do $B(\text{T}) \approx 5$. Os resultados obtidos, discutíveis por serem preliminares, indicam a potencialidade do método na busca de uma superfície mais homogênea e fundamentos para interpretação da dinâmica e da ordem das reações envolvidas.

C.6.7.

EXCITAÇÃO VIBRACIONAL EM FOTOIONIZAÇÃO DE RADICAIS.

Amary César, Monique Chacon e Sylvio Canuto (Departamento de Química - Universidade Federal de Minas Gerais e Departamento de Física - Universidade Federal de Pernambuco).

Cálculos ab initio UHF para curvas de potencial de estados ionizados são feitos para estudar o perfil de alargamento vibracional em fotoionização ESCA de diatômicas. Ênfase particular é dirigida a ionizações e excitações envolvendo electrons de camadas profundas. Energias de transição, chemical shift, fatores de Franck - Condon e parâmetros de acoplamento vibracional são apresentados. Exemplos incluem os radicais BeF e NF. (CNPq, FINEP).

REPRESENTAÇÕES MONOMIAIS ADAPTADAS EM SIMETRIA ÀS SEQUÊNCIAS DO GRUPO OCTAÉDRICO.

A.O.Caride e S.I.Zanette (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/CNPq).

As representações de grupos finitos por matrizes monomiais unitárias, que contêm apenas um número complexo de módulo unitário em cada fila e coluna, possuem duas características interessantes: 1. No produto de Kronecker de representações assim dadas aparece uma separação natural das representações repetidas e, 2. Todos os coeficientes correspondentes de Clebsch-Gordan são iguais em valor absoluto. Usando o método das representações induzidas, mostramos que as representações irreduzíveis de O , adaptadas em simetria à sequência $O \triangleright T \triangleright D_2^* \triangleright C_2 \triangleright C_1$ podem ser dadas por matrizes monomiais no campo dos números reais. Mostramos também que as representações irreduzíveis adaptadas a algumas das outras sequências de O , podem ser escritas por matrizes monomiais no campo dos números complexos.

C.A. Caetano, C.T. Lin e A.S. Marques* (Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas).

As propriedades fotofísicas da acridina(9-azantraceno), são intimamente relacionadas à presença do par eletrônico não ligante do nitrogênio heterocíclico. Experimentos na literatura (Kasama et al, Phys. Chem. 85, 1291 (1981) e 86, 4733 (1982); L.A. Klimova et al. Theor. Eksp. Khim. 12, 233 (1976)) assinalam o estado eletrônico de menor energia ou como $^1_{\pi\pi^*}$ ou como $^1_{n\pi^*}$, sendo a dúvida gerada pelas diferentes propriedades apresentadas pela emissão dessa substância em hidrocarbonetos e solventes próticos.

No presente trabalho apresentamos resultados de cálculos das energias de excitação dessa molécula usando o método HAM-3 semi empírico. (Asbrink et al. Chem. Phys. Letters, 52(1), 63 (1977)). Considerando a molécula isolada temos:

$$S_2^1(n\pi^*) > S_1^1(\pi\pi^*) > T_2^3(n\pi^*) > T_1^3(\pi\pi^*)$$

o que concorda com alguns resultados experimentais onde se observam fluorescência e fosforescência do tipo $\pi\pi^*$. Aproximando-se da acridina uma molécula de etanol obtém-se a sequência:

$$S_1^1(\pi\pi^*) > S_1^1(\pi\pi^*) > T_2^3(\pi\pi^*) > T_1^3(\pi\pi^*)$$

justificando a forte emissão de fluorescência e a não existência da fosforescência nesse solvente. (Agradecimentos: FUAM; CNPq, FAPESP).

* Fundação Universidade do Amazonas, Departamento de Química.

C.6.10.

"A FOTOFÍSICA E A REATIVIDADE DE 2-PIRONA, CUMARINA E PSORALENOS SE

SEGUNDO O MÉTODO HAM/3"

Alberto dos Santos Marques (Fundação Universidade do Amazonas - Depto de Química)
Chhiu-Tsu Lin (UNICAMP - Instituto de Química)

O método semi empírico de orbitais moleculares HAM/3 foi utilizado para de-
terminação dos potenciais de ionização, energias de excitação singlete e triple-
te, afinidade eletrônica e coeficientes de atividades das moléculas: 2-pirona(I),
1,2,benzopirona (II); psoraleno (III); isopsoraleno (IV) e 8 metoxipsoraleno(V).
Os potências de ionização HAM/3 e experimentais de (I) são coerentes. As energi-
as de excitação singlete e triplete calculadas estão muito próximas das medidas
experimentais disponíveis.

A fotofísica de todas as moléculas em meio não polar e de (II) em meio po-
lar, pode ser explicada comparando-se os espectros de emissão a 77K e a polari-
zação de suas bandas com as energias de excitação HAM/3. Os coeficientes de ati-
vidades calculados completam as informações sobre os estados excitados das molé-
culas, e suas atividades química e biológica.

Agradecimentos: Fundação Universidade do Amazonas

CNPq