

3º SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

Livro de Resumos

**9 a 11 de Dezembro de 1985
São Carlos - SP - BRASIL**

3º SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

LIVRO DE RESUMOS

9 A 11 DE DEZEMBRO DE 1985

SÃO CARLOS - SP - BRASIL

Prezados Colegas

Benvindos a São Carlos e ao 3º SBQT. Desejamos que o nosso Encontro seja bastante proveitoso para todos.

Além das discussões científicas, que se desenvolverão ao longo dos 03 (três) dias, procuraremos tomar, juntos, várias decisões de importância, tais como:

- i) a sede do 4º SBQT.
- ii) a possibilidade do Brasil sediar a VI Escola Latinoamericana de Química Teórica.
- iii) o futuro do Comitê Nacional de Química Teórica.
- iv) como resolver nossos problemas computacionais.
- v) a forma de avaliação dos trabalhos para os Anais do 3º SBQT.

No mais, procuramos organizar palestras, mesas redondas, sessões de comunicação, assembléias plenárias e atividades sociais de confraternização, conforme constam do Programa do 3º SBQT.

Os colegas observarão inovações na organização do Simpósio, tais como:

- i) nenhum dos membros do Comitê Organizador, ou mesmo de São Carlos, proferirá palestra.
- ii) foi dada especial ênfase aos convidados do exterior da América Latina.

iii) serão publicados os anais do 3º SBQT.

iv) haverá assembleias plenárias em dois dias, permitin do discussão mais ampla dos assuntos de interesse da Comunidade.

Quanto à publicação dos Anais, com trabalhos completos e originais, após serem submetidos a parecer científico, conforme resolver a Assembleia do 3º SBQT, pretendemos sejam eles encaminhados para o Chemical Abstracts.

Finalmente, queremos agradecer a presença de todos em São Carlos, bem como a colaboração que recebemos de Agências Financiadoras, Instituições Públicas e Privadas, Empresas e de pessoas, o que tornou possível a realização do nosso 3º SBQT.

COMITÊ ORGANIZADOR

1.^a SESSÃO DE PAINÉIS

09/12/1985

ESTUDO SEMI-EMPÍRICO DAS ENERGIAS DE IONIZAÇÕES DAS CAMADAS INTERNAS DE HIDROCARBONETOS "LEVES" E SEUS DERIVADOS FLUORADOS. Maria das Dores Cunha Dutra, Marcio Fernandes Pereira, Romilson Fonseca da Cunha (Universidade Federal Fluminense) e Luci Martins Viana (Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro).

O método HAM/3 foi utilizado para calcular as energias de ionizações das camadas internas (ESCA) do metano, eteno, etino e seus derivados fluorados. Os valores de ESCA calculados apresentaram boa concordância com dados experimentais. Foi observada uma correlação entre os valores de ESCA para $C_{(1s)}$, $F_{(1s)}$ e o número de átomos de flúor presentes na molécula.

CNPq , NPD-UFF , UFRRJ

DETERMINAÇÃO DA SEÇÃO DE CHOQUE DE ESPALHAMENTO DUPLAMENTE DIFERENCIAL PARA NÊUTRONS, ESTRUTURA E DINÂMICA DA BAQUELITE CALCINADA.

Dante Luiz Voi - Instituto de Engenharia Nuclear/CNEN

Para efeito de determinar propriedades dinâmicas e estruturas da Baquelite, seções de choque totais e de espalhamento duplamente diferenciais para nêutrons foram medidas nos arranjos espectrômetro de cristal do IEN/CNEN e espectrômetro tempo-de-vôo- filtro de Berílio do IPEN/CNEN.

As informações de seções de choque totais obtidas no arranjo do IEN permitem estimar prováveis estruturas moleculares, complementadas por outros métodos. Os espectros emergentes de nêutrons obtidos no arranjo do IPEN permitem que, por um formalismo apropriado se obtenha as respectivas seções de choque duplamente diferenciais, leis de espalhamento e, informações da estrutura e dinâmica das amostras.

MOLÉCULA DE H_2 NA APROXIMAÇÃO DO AMO E APLICAÇÃO EM SEMICONDUTORES DOPADOS

E.A. de Andrada e Silva, I.C. da Cunha Lima e A. Ferreira da Silva
Instituto de Pesquisas Espaciais - INPE
Caixa Postal 515, São José dos Campos - SP

Obtemos, através de um cálculo variacional na aproximação do Alternant Molecular Orbital (AMO), os níveis de energia da molécula de hidrogênio em duas e três dimensões. Fazemos uma análise comparativa dos resultados e por fim, como aplicação desses, calculamos a densidade de estados de um sistema desordenado de átomos de hidrogênio onde se supõe a formação de moléculas diatômicas entre vizinhos mais próximos com uma distribuição de probabilidade para a distância interatômica dada pela distribuição de Poisson.

ENERGIA DE DISPERSÃO ENTRE DUAS MOLÉCULAS DE HIDROGÊNIO, Irineu Luiz de Carvalho, Departamento de Física e Química da UFES-Vitória, E.S.

Jacobi e Csanak introduziram uma técnica analítica que fora por eles usada no cálculo do termo principal da energia de dispersão entre dois átomos de He. Nós generalizamos esta técnica. Primeiro estudamos a energia de dispersão entre dois diferentes átomos de camadas fechadas, bem como entre os componentes de um sistema de camadas fechadas átomo-molécula linear (Ver anais do 2º SBQT). Agora, consideramos a interação entre duas moléculas lineares. Neste caso, as distribuições de cargas não são esfericamente simétricas e a energia de dispersão não é isotrópica: depende da orientação de cada uma das moléculas lineares (H_2-H_2). Estudamos a energia de dispersão para uma orientação relativa arbitrária das moléculas, visando avaliar a assimetria da interação. Vale lembrar que o estudo de tal energia é, usualmente, realizado separadamente para distância intermediária e grande. Entretanto, nosso método leva a uma solução unificada e analítica para todos os valores físicos da distância R entre as moléculas. Para R suficientemente grande, nossos resultados reproduzem uma fórmula obtida pelo usual método de expansão em multipolos. Na região intermediária, nossa energia decresce mais lentamente para valores decrescentes de R . Finalmente, pudemos concluir que não é consideravelmente grande a anisotropia da molécula de H_2 .

"SCATTERING OF LOW-ENERGY ELECTRONS BY GAS-PHASE (H₂O) AND ORIENTED (H₂) MOLECULES".

Luiz M. Brescansin*, Marco A.P. Lima*, Vincent Mckoy* and Winifred Huo[†] (*A.A. Noyes Laboratory of Chemical Physics, California Institute of Technology, Pasadena, Ca. 91125, [†]Radiation Laboratory, University of Notre Dame, Notre Dame, Indiana, 46556).

Elastic differential, total and momentum-transfer cross sections for the impact 2,6,10,15 and 20 eV-electrons with H₂O have been calculated using the Schwinger Multichannel Theory (SMC), at the static-exchange (SE) level. Our calculations are compared with other theoretical and experimental results available in the literature.

Polar plots of the differential cross sections for the electronic excitation $x^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$ of an oriented H₂ molecule by low-energy electrons are also presented. These cross sections exhibit very interesting dependences on both the energy and the direction of incidence, which may be very useful in the understanding of the bonding geometry of a molecule adsorbed on a surface. No experimental data are available for comparison,

A CORRELAÇÃO DE FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS FUNDAMENTAIS. GRUPOS DE PONTOS ISOMÓRFICOS INTERNAMENTE.

Ira Mark Brinn
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Ilha do Fundão, Caixa Postal 1573
21.941 - Rio de Janeiro, RJ, Brazil

The correlation of fundamental vibrational frequencies is shown to be possible not only in the case of C_{2v}-C_{2h} isomers but also for other pairs of common point groups. An unequivocal method for correlating the irreducible representations in these groups is given.

O autor agradece ao CNPq e ao CEPG/UFRJ pelo apoio financeiro.

A TRANSFORMAÇÃO DE CONTATO E SEU USO NO INFRAVERMELHO - Suto, E. e Bassi, A.B.M.S., Instituto de Química - UNICAMP

A transformação de contato, já conhecida anteriormente por matemáticos e físicos, por sua aplicação em problemas de multicorpos da mecânica clássica e seu uso em astronomia dinâmica, foi na década de 40 transportada para a teoria quântica, por Thomas, Nielsen e Shaffer. Trata-se de um método opcional em relação à teoria de perturbação convencional, de grande utilidade no estudo das anarmonicidades de osciladores, constituindo-se numa ferramenta fundamental para tais pesquisas, sob o enfoque da interpretação mecânico-quântica do fenômeno. Na segunda metade da década passada diversos autores, incluindo Overend e Person, aplicaram o método à interpretação de intensidade, no infravermelho, de sobretons e bandas de combinação de moléculas pequenas. Entretanto, o método é pouco divulgado, talvez em parte por causa da forma da sua apresentação original, que utiliza álgebra não comutativa e equações diferenciais parciais de primeira ordem, afastando-se portanto da formulação usual da química quântica, em termos de operadores e equações de segunda ordem. Apresentaremos um resumo crítico comparativo do método e diversas aplicações, ressaltando o amplo campo de pesquisas que ele abre, consideradas as precisões experimentais hoje possíveis para as intensidades no infravermelho. Apoio: CAPES

IDENTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES DO ÍON $\text{trans-Ru(NH}_3)_4\text{P(OEt)}_3\text{NO}^{2+}$ POR RPE E IV EM FUNÇÃO DA SATURAÇÃO DO NO. Lucídio de Souza Santos, Marcel Tabak, Douglas Wagner Franco (IFQSC) e Celso Ulisses Davanzo (UNICAMP).

O estudo de complexos de rutênio com monóxido de nitrogênio apresenta um grande interesse para a compreensão de transferência de carga e estabilidade de complexos, já que é difícil determinar a carga efetiva do metal e ligante. Nossos estudos com o íon $\text{trans-Ru(NH}_3)_4\text{P(OEt)}_3\text{NO}^{2+}$ utilizando espectroscopia de RPE e de infra-vermelho mostram que ocorre um equilíbrio de várias espécies no processo de saturação da amostra com NO, equilíbrio que depende fortemente do tempo de saturação. Experiências de RPE permitiram isolar os complexos $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-NO}^-$ que predomina em tempos curtos de saturação (2 hs) e $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^0$ que predomina em tempos mais longos (4-5 hs). O $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-NO}^-$ tem parâmetros de RPE típicos para o $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{d}^5)$ com $g = 2,49$ e $g = 2,15$ enquanto que $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-NO}^0$ mostra um espectro interessante com $g_1 = 2,03$, $g = 1,98$ e estrutura hiperfina correspondente ao fósforo em posição trans ($A_{\parallel}({}^{31}\text{P}) \cong A_{\perp}({}^{31}\text{P}) \cong 80$ gauss) e ao nitrogênio do NO ($A({}^{14}\text{N}) = 30$ gauss). Este resultado indica que neste complexo o elétron encontra-se num orbital mistura de d_{z^2} do metal e $\pi\pi^*$ do NO sendo que a contribuição do orbital do metal é muito significativa.

CNPq, FAPESP.

ACOPLAMENTO NÃO ADIABÁTICO PARA FUNÇÕES DE ONDA TIPO CAS MCSCF. A. Flores-Riveros e H. Ågren (Department of Quantum Chemistry - University of Uppsala, Box 518, 75120, Uppsala - Suécia), H.J. Aa. Jensen (Department of Chemistry - Aarhus University, DK - 8000 Aarhus C, Dinamarca) e N. Correia (Departamento de Química, UFSCar - Cx. Postal 676, 13.560 - São Carlos - S.P. - Brasil).

Descreve-se um método para calcular o acoplamento radial $\langle \Psi_1 / \frac{\partial}{\partial R} \Psi_2 \rangle$ sendo Ψ_1 e Ψ_2 estados eletrônicos adiabáticos descritos por funções de onda CAS MCSCF (Complete Active Space Multi Configurational Self Consistent Field).

A invariança da função de onda por rotações no espaço ativo é utilizada para se definir uma base de orbitais bi-ortogonal, pseudo-correspondentes, na qual as funções são expressas. O acoplamento radial é determinado utilizando-se um método de diferenças finitas. Mostra-se que este procedimento tem precisão de 3ª ordem em ΔR . Aplicações a determinação de seção de choque para processos de transferência de carga em colisões íon-átomo são realizadas.

ESTRUTURA E ESTABILIDADE DE CÁTIONS CICLOEXENILA E METIL CICLOPENTENILA COM RESSONÂNCIA ALÍLICA. Sérgio E. Galembeck*, José M. Riveros** (*Deptº de Química - FFCL - Ribeirão Preto - USP; **Instituto de Química -USP).

Foram estudados os cátions cicloexenila (1), metil ciclopentenila (2), 2 metil ciclopentenila (3), 3 metil ciclopentenila (4) e metileno ciclopentenila (5). Usou-se os métodos MINDO/3 (a), MNDO(b) e "ab initio" com base STO-3G (c) e 6-31G (d). A geometria foi otimizada em (a) - (c), em (d) usou-se a geometria obtida em (c). A geometria mais estável para esses cátions é planar. O método MNDO é o único que produz a estabilidade relativa entre (2) e (1) (experimental = 1,0 kcal/mol, MNDO = 0,8 kcal/mol). Nesse método a ordem de estabilidade é (2) > (1) > (3) > (5) > (4). A carga positiva nos átomos de carbono tende a diminuir o método (a) a (d) e a se concentrar nos átomos de hidrogênio.

FREQUENCY DEPENDENCE OF THE ELECTRICAL SUSCEPTIBILITIES OF A BIDIMENSIONAL GAS - José R. Mohallem (Departamento de Física - ICEX, UFMG).

The simple model of a two-level molecules bidimensional gas is used to find the frequency dependence of the real and imaginary parts χ' and χ'' of the electrical susceptibility, accounting for the quadratic Doppler shifts. This leads to a good representation of the real gas spectral lines in an idealized experiment where the linear Doppler effect is avoided, as in high-resolution laser spectroscopy.

CAMPO DE FORÇA VIBRACIONAL E MÉTODO MECÂNICO QUÂNTICO ESCALADO: O CASO DO SISTEMA MOLECULAR H-P=O. Yoshiyuki Hase. GEQV, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

Nas comunicações anteriores, apresentamos as constantes de força da molécula H-P=O calculadas através do método de orbitais moleculares MNDO semi-empírico (1ª SBQT) e analisamos a importância de correção de anarmonicidade no entendimento do seu campo de força (35ª SBPC). Neste trabalho investigamos o campo de força vibracional do mesmo sistema molecular H-P=O e suas espécies isotópicas, aplicando-se o método mecânico quântico escalado e utilizando-se os resultados de cálculos MNDO, para reproduzir os dados espectrais experimentais. O uso dos valores escalados reproduza satisfatoriamente os números de onda fundamentais em comparação com os cálculos de coordenadas normais, porém existe irregularidades nos fatores escalados. (CNPq)

Fatores Escalados	0,66	0,68	0,84	-1,15	0,49	0,34
Constantes de Força	f_{H-P}	$f_{P=O}$	f_{HPO}	$f_{P=O}^{H-P}$	f_{HPO}^{H-P}	$f_{HPO}^{P=O}$
MNDO Escaladas	2,52	9,02	0,97	-0,47	0,08	0,12
Experimentais	2,51	9,03	0,97	-0,47	0,08	0,12

A HAM/3 STUDY OF DISUBSTITUTED BENZENES. Yuji Takahata
Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas,
Campinas, São Paulo, Brazil.

We use HAM/3 to calculate ionization potentials (IP's of disubstituted benzenes C_6H_4XY where X and Y are to be chosen from the range H, Me, NH₂, OH, and F. We direct our questions: (1) does it reproduce observed substituent effects?, (2) how much numerical accuracy HAM/3 can produce?, (3) are HAM/3 assignments of PES reliable? For example, the IP's (in eV) of m-phenylenediamine calculated by HAM/3 (experimental values are in parentheses) are 7.84(7.74), 8.23(8.31), 9.75(10.18), 11.01, 11.33, 11.69 (11.76), 12.19(12.35), 13.61, 13.83(13.9), etc. Agreement between theory and experiment is excellent. Assignments of observed PES with HAM/3 are very similar to ab initio ones. The substitution effect on the first HAM/3 IP for a series of ortho disubstituted benzenes follows observed tendency very well. The dependency of HAM/3 IP's on ortho, meta, and para isomers have been found to have a order IP(meta) > IP(ortho) > IP(para). (CNPq, FAPESP)

ATRIBUIÇÃO DOS ESPECTROS DE FOTOELETRON DE FLUORO-ETANOS
Paolo Roberto Livotto e Yuji Takahata - IQ UNICAMP

Os espectros de fotoeletron (EFE) de vários derivados fluorados do etano (fluoro-etano, 1,1-difluoro-etano, 1,1,1-trifluoro-etano e hexafluoro-etano) foram obtidos por Yamazaki et al (J. El. Spec. Relat. Phen., 2, 335(1973)) e Sauvageau et al. (J. Chem. Phys., 61, 391(1974)). No entanto as interpretações destes espectros baseiam-se, com excessão do fluoro-etano, somente em evidências experimentais. Os potenciais de ionização de uma série de fluoro-etanos foram calculados pelo método semi-empírico HAM/3. Para os compostos cujos EFEs são registrados nos trabalhos citados são propostas atribuições dos potenciais de ionização que apresentam boa concordância com os dados experimentais. A natureza dos orbitais envolvidos nas diversas faixas de energia foi determinada bem como a influência do efeito indutivo dos átomos de fluor sobre a energia dos potenciais de ionização.

(CNPq)

EFETOS DE CORRELAÇÃO NO ÁTOMO DE MAGNÉSIO : UM ESTUDO COMPARATIVO DA FORÇA DE OSCILADOR PARA A TRANSIÇÃO $1S \rightarrow 3^1P$.

G. D. Menezes* e L. E. Machado[†]

*Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, 13100 - Campinas, SP

[†]Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 13560 - São Carlos, SP

Tendo em vista o estudo do espalhamento inelástico de elétrons por Magnésio, fez-se um estudo dos efeitos de correlação nos níveis mais baixos deste átomo, através da comparação dos valores das forças de oscilador obtidas de diferentes funções de onda tanto para o estado fundamental ($1S$) quanto para o mais baixo nível opticamente acessível (3^1P). Tais funções foram calculadas inicialmente no esquema Hartree-Fock, e a seguir nos esquemas de interação de configurações e de Hartree-Fock multiconfiguracional (MCHF), usando-se a versão mais recente do programa de C. Froese-Fischer (MCHF-78). Nos diversos cálculos utilizou-se até 8 diferentes orbitais atômicos e até três configurações (para o estado excitado) e até duas configurações (para o estado fundamental). Em algumas dessas configurações foram incluídos pares de orbitais não ortogonais, tais como $3s, 3\bar{s}$ ou $3p, 3\bar{p}$ como descrito por Froese-Fischer. Os resultados foram comparados com valores experimentais e outros valores teóricos disponíveis na literatura.

ESTUDO DE PROCESSOS AUTOIONIZANTES NO ÁTOMO DE ARGÔNIO POR IMPACTO DE ELÉTRONS - Gerardo Gerson B. de Souza, Heloisa M. B. Roberty, Carlos A. Lucas e Carlos E. Bielschowsky, Departamento de Físicó-Química, Instituto de Química da UFRJ.

Foram obtidos espectros de perda de energia para o átomo de argônio na energia de impacto de 1KeV, cobrindo uma faixa de perda de energia de 24 a 28 eV, e uma faixa angular de 1 a 15 graus. Embora a resolução em energia, situada em 0.4 eV, não permita a determinação quantitativa de grandezas relacionadas com os perfis de Fano contidos no espectro, é possível o estudo qualitativo do fenômeno, através do qual são discutidos os resultados gerados pela aproximação de Born (CNPq - FINEP).

ON THE POSSIBILITY OF CALCULATING PHOTOIONIZATION CROSS-SECTIONS USING THE POLARIZATION PROPAGATOR APPROACH - Marco Antonio Chaer Nascimento, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química da UFRJ.

It is shown that the imaginary part of the polarization propagator (PP), when computed at complex frequencies, $\omega + i\eta$ can be, in the limit $\eta \rightarrow 0$, directly related to the photoionization cross-section, $\sigma(\omega)$. Total photoionization cross-sections can be evaluated directly from the PP and partial cross-sections can be computed from individual transition frequencies and moments, using the spectral representation of the PP. For complex frequencies, not only the real parts of the PP and the dynamic polarizability are proportional but also their imaginary parts

PREDISSOCIATION OF CORE-EXCITED RYDBERG STATE OF NH_3

Pedro S. Campos and Sylvio Canuto
Departamento de Física
Universidade Federal de Pernambuco
50.000 - Recife, PE, Brazil

Potential energy curve along the minimum energy path for the $N_{1s} \rightarrow N_{3s}$ state of NH_3 is calculated to predict a predissociative character for this core-excited Rydberg state. The results indicate that similar to the state A_2'' obtained by a valence-Rydberg transition previously studied a de-Rydbergization with no curve-crossing is responsible for the predissociation leading to dissociation products $\text{N}^*\text{H}_2 + \text{H}$ in valence states. The results are analysed also within the equivalent-core model and corroborate known results obtained for OH_3 .

UN NUEVO METODO DE ANALISIS DE SINGULARIDADE DE PUNTO CRITICO A PARTIR DE DESARROLLOS EN SERIE DE POTENCIAS.

Gustavo A. Arteca, Francisco M. Fernández y Eduardo A. Castro
INIFTA, División Química Teórica, Sucursal 4, Casilla de Correo 16,
(1900) La Plata, Argentina.

A new method is developed for studying real singularities of functions from their power series expansions. It is based on an appropriate calculation of the least-square deviation of the Taylor coefficients from their asymptotic behaviours. The method is applied to perturbation theory problems and series. Convergence radius of the Rayleigh-Schrödinger perturbation series for the ground-state energy level of the Stark effect in the plane polar rigid rotator is calculated. The occurrence of the singularities in the compressibility factor for hard disks and spheres predicted by the Percus-Yevick theory is verified and the critical parameters characterizing the Kirkwood phase transition are also obtained.

AGRADECIMIENTOS: INIFTA es un instituto de investigaciones patrocinado por la Universidad Nacional de La Plata, el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.

CALCULO MNDO CONFORMACIONAL DE ALGUNOS HALUROS DE SULFONILO.

O.G. Stradella, H.O. Villar y E.A. Castro
División Química Teórica, INIFTA, Sucursal 4,
Casilla de Correo 16, La Plata 1900, Argentina

A controversy was found in literature about the conformational structure of benzenesulfonyl chloride. Semiempirical MNDO calculations have been performed on this molecule and others with non saturated hydrocarbon rests. The results indicate that these molecules prefer a conformation in which the C-S-Cl plane is perpendicular to the pi system plane. Calculations have been also made on methane sulfonyl chloride and all the molecules where $-SO_2Cl$ was replaced by the $-SO_2F$ group.

Agradecimientos:

INIFTA es un instituto de investigaciones patrocinado por la Universidad Nacional de La Plata, el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y la Comisión de Investigaciones Científicas de La Provincia de Buenos Aires.

EFEITO DO CAMPO ELÉTRICO NA INTERAÇÃO ENTRE A ÁGUA E OS ÍONS Cl^- E F^- . Longo, R.L., Longo, E., Senapeschi, A.N. e Ruvolo Filho, A.C. (Departamento de Química, Universidade Fed. de São Carlos, Caixa Postal 676, São Carlos, SP, Brasil).

As teorias sobre dupla camada elétrica mostram que os íons que são adsorvidos especificamente pelo eletrodo perdem a sua camada interna de hidratação. Para interpretar a nível molecular este fenômeno foram realizados cálculos com o método CNDO/2. As interações dos íons cloreto e fluoreto com a água foram calculadas no vácuo e nos potencial e campo gerados pelo eletrodo. Observou-se que na camada difusa, na qual o potencial tem a forma $(\phi = \phi_2 e^{-Kx})$, as interações das moléculas de água com fluoreto são desestabilizadas e o inverso ocorre para os íons cloreto.

Estes resultados caracterizam a desidratação dos íons cloreto, que são adsorvidos especificamente pelo eletrodo. Foi também analisado para os dois íons (cloreto e fluoreto) a influência da variação da carga no eletrodo. Os resultados mostram que o aumento da positividade do eletrodo causa instabilidade na interação desses íons com a água.

(FAPESP - Processos 85/2269-5 e 85/2268-9) e (PADCT/CNPq - Processo 700.555/84).

PRIONS, A REPLICAÇÃO DE CARACTERES ESTRUTURAIS AO NÍVEL MOLECULAR: UMA ABORDAGEM ATRAVÉS DA TEORIA DE GRUPO. Saul Gdanski Jacchieri* e Luiz C. Gomide Freitas+ (*Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 30.000, Belo Horizonte, MG) e (+Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13.560, São Carlos, SP).

A ausência de um conteúdo detectável de ácidos nucleicos em tecidos infectados por Kuru, Scrapie e o mal de Creutzfeld-Jacob levaram à hipótese dos Prions ("Proteinacious Infective Particles"), que admite a possibilidade da proteína PrP 27-30 ser autoreplicável. A unidirecionalidade do fluxo de informação genética dos ácidos nucleicos para as proteínas, conhecida como dogma central da biologia molecular vê-se ameaçada por esta hipótese. Recentemente descobriu-se um gene que codifica e expressa, tanto em animais sadios quanto doentes, uma proteína semelhante ao constituinte infectivo dos Prions. Neste trabalho propomos um modelo matemático que permite expressar o processo de codificação genética através de operadores construídos no Grupo de Permutações e que atuam sobre elementos previamente definidos. Esta analogia permite inferir propriedades da função de partição da cadeia proteica e, portanto, a estabelecer um mecanismo para a atuação dos Prions, que de certa forma, preserva a inviolabilidade do dogma central da Biologia Molecular.

O FORMALISMO DE TWO-POTENTIAL PARA ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS. Lee Mu-Tao e Oswaldo Treu Filho (Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Caixa Postal 676, São Carlos, SP).

No presente estudo, o espalhamento de elétrons por moléculas é tratado via formalismo do two-potential, onde o potencial de interação entre elétron e molécula é dividido em dois termos, respectivamente: $U(1)$ e $U(2)$ e da seguinte forma:

$$U(1) = \sum_L (2l+1) \begin{pmatrix} l & l & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l & L \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} U_L(r) \quad (1)$$

$$U(2) = \sum_L \sum_{l' \neq l} l' [(2l+1)(2l'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & l' & L \\ m & -m & 0 \end{pmatrix} U_L(r) + W_{(f_0, y_0)} \quad (2)$$

Desta forma, a parte radial da equação de Schrödinger com potencial $U(1)$ é desacoplada e pode ser resolvida exatamente. A função de onda exata pode ser obtida via processos iterativos.

Sendo os termos diagonais do potencial da interação já foram incorporados no potencial $U(1)$, o processo iterativo converge rapidamente. Por outro lado, este formalismo mostrou-se extremamente adequado para tratamento de espalhamento de elétron por moléculas não lineares tais como H_2O , CH_4 , NH_3 , etc..

(CNPq-PADCT e FAPESP).

SECÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL INELÁSTICA TOTAL PARA O ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS DE ENERGIAS INTERMEDIÁRIAS POR MOLÉCULAS DE H_2 . Iga[†], Ione, Mu-Tao[†], Lee e Pinheiro^{*}, José Ciríaco ([†]Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP) e (^{*}Departamento de Química, Universidade Federal do Pará, Belém, PA).

A técnica de espalhamento de elétrons de energias intermediária e alta é potencialmente bastante adequada para o exame da qualidade de funções de onda moleculares e para o estudo de efeitos de ligação química. Especialmente a correlação eletrônica parece afetar os processos inelásticos de maneira apreciável, enquanto que os processos elásticos não são muito sensíveis a esse efeito e portanto são satisfatoriamente descritos com funções do tipo Hartree-Fock. Este trabalho tem por objetivo a obtenção experimental de valores de Secção de Choque Diferencial Inelástica Total (SCDIT) para o espalhamento de elétrons por moléculas de H_2 na faixa de energia de 400 a 2000 eV e faixa angular de 1 a 15° . A comparação dos valores absolutos da SCDIT com valores teóricos existentes calculados com vários tipos de funções de onda permitirão elucidar a importância dos efeitos referidos.

(CNPq) (*CAPES/PICD).

INTERSTICIALES Y VACANTES EN EL CRISTAL DE GRAFITO

J. M.^a HERNANDO Y F. ENRIQUEZ, Departamento de Química General.
Facultad de Ciencias. Valladolid.
Departamento de Química Física. Facultad de Ciencias. Malaga.

Se ha realizado un estudio teórico de las variaciones energéticas que aparecen en el cristal de grafito como consecuencia de la presencia de átomos de intersticiales y de la formación vacantes. En el caso los intersticiales se ha estudiado la deformación provocada por intersticiales aislados y por agrupaciones de intersticiales. En el caso de las vacantes se estudia la repercusión que su existencia tiene sobre el resto de la red de grafito.

AN ASYMPTOTIC SIMILARITY BETWEEN ADIABATIC AND TWO-ORBITAL HARTREE-LIKE APPROXIMATED WAVE FUNCTIONS FOR ATOMIC AND MOLECULAR SYSTEMS.

J.G.R. Tostes (Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense) e M. Trsic (Instituto de Física e Química de São Carlos, USP).

An asymptotic similarity between adiabatic and two-orbital Hartree-like approximated wave functions is obtained whenever two selected intra-molecular (or intra-atomic) subsystems are only weakly correlated in their motions. The concept of orbital is conveniently enlarged and the separation of conditional and marginal densities provides a mathematical background for the above statement. Two examples of that similarity are commented.

CNPq

2.^a SESSÃO DE PAINÉIS

10/12/1985

CHARACTERISTICS OF VARIOUS s-ORBITAL BASIS SETS REGARDING THEIR ABILITIES TO PREDICT $\langle r_{12}^{-1} \rangle$. Alfredo Mayall Simas, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.

The expectation value of the interelectronic repulsion energy, $\langle r_{12}^{-1} \rangle$, is computed for various orbital basis sets used for the atomic helium Hartree-Fock problem in the ground state. An information theoretic measure is defined and the characteristics that an orbital must possess in order to predict an accurate value for $\langle r_{12}^{-1} \rangle$ are investigated. This study is complementary to previous ones carried out for these orbitals in momentum [Int. J. Quantum Chem. 21, 419 (1982)] and position [Int. J. Quantum Chem. 24, 527 (1983)] spaces. Results indicate that an exponential behavior for small values of r is more important than a correct cusp or a correct asymptotic form. Moreover, basis sets containing Slater type orbitals are found to converge very quickly to the correct value. The author acknowledges support from DQF-UFPE and CNPq (Proc. 30.4356/84-QU).

ORBITAIS VIRTUAIS RELATIVISTICOS NA DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA HIPERFINA DO CÁLCIO - A. L. A. Fonseca - Deptº de Física - UnB

Devido a forte correlação que envolve os orbitais externos alcalino-terrosos, o método Hartree-Fock (HF) não é capaz de dar bons resultados, por outro lado, com a utilização do Hartree-Fock multiconfiguracional (MCHF) obtemos resultados muito melhores. Nestes cálculos nós utilizamos orbitais "virtuais" (orbitais estes que são calculados em outro programa), que já são boas aproximações, como entrada no programa MCHF, para que haja convergência do cálculo.

Utilizando orbitais "virtuais" relativísticos calculamos os termos orbital, spin-dipolo e de Fermi para a parte magnética e o termo quadrupolar para a parte elétrica da estrutura hiperfina do cálcio a cinco configurações: $sp_{1/2}$, $sp_{3/2}$, $p_{1/2}d_{3/2}^1$, $p_{3/2}d_{3/2}^1$ e $p_{3/2}d_{5/2}^1$ para $j = 1$. Obtivemos os orbitais virtuais $3d$ e $3d$ por um método que desenvolvemos para entrada no programa multifiguracional Dirac-Fock.

GRUPOS DUPLOS DE GRUPOS PONTUAIS

A.O.Caride e S.I.Zanette

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, RJ

As representações dos grupos pontuais apropriadas para partículas de spin $1/2$ são em geral determinadas, considerando o grupo cuja ordem é duas vezes a ordem do grupo pontual em questão. Neste trabalho damos uma definição alternativa dos grupos duplos, associada à teoria das extensões centrais e às apresentações dos grupos pontuais. Mostramos também condições que fornecem a estrutura de classes para grupos duplos de grupos finitos, subgrupos do grupo geral das rotações.

UMA ANÁLISE DAS FLUTUAÇÕES DE DENSIDADE ELETRÔNICA- Paulo Pitanga (Inst. Fís.-UFRJ); Myriam S. de Giambiagi, Mario Giambiagi (CBPF); Francisco Elias Jorge (Dpto.Fís.Quím.-UFES)

Mostra-se a relação entre o índice de ligação LCAO e as flutuações das cargas através da formulação "termodinâmica". A flutuação da carga eletrônica é a parte da carga própria do átomo correlacionada com os outros átomos de uma molécula; ela é inversamente proporcional à dureza do átomo na molécula. Relaciona-se com a valência e analisam-se os autovalores das submatrizes de carga.

CÁLCULO AUTO-CONSISTENTE DE SÓLITONS EM POLIACETILENO. M.C. dos Santos, Departamento de Química Fundamental, UFPE e Celso P. de Melo, Departamento de Física, UFPE.

A estrutura eletrônica do polímero trans-poliacetileno com um defeito estrutural tipo sôliton é investigada através da técnica da Matriz Densidade. Esta técnica permite o estudo de interações eletrônicas localizadas em sistemas extensos sem desacoplar a região de interesse do resto do sistema, evitando assim aproximações usuais como as técnicas de aglomerados ou os problemas de "embedding". Utilizou-se o modelo hamiltoniano de Hubbard (aproximação de um orbital por sítio, interação de primeiros vizinhos e repulsão eletrônica apenas nos termos diagonais) a partir do qual se pretende inferir a importância dos efeitos de correlação eletrônica sobre a extensão do defeito. Testes de convergência em relação ao tamanho do espaço local (a região de interesse) serão apresentados. (Apoio FINEP, CNPq).

STUDY OF STRUCTURES AND STABILITIES OF CLUSTER IONS BY MASS-SPECTROMETRIC METHODS. C.V. Speller* (Depto. de Física-UFPE), M. Meot-Ner (NBS, MD-USA) e C.A. Deakne (AFGL, MA-USA).

The determination of thermochemical data of gas-phase ion-molecule clustering reactions by mass-spectrometric methods will be discussed. Entropy and enthalpy data find direct application in understanding the bonding and structure of cluster ions. As an example of this application, an experimental and ab initio study on $\text{NH}_4^+(\text{HCN})_n$ will be presented, and the effects of isomeric clusters on the filling of solvent shells around the core ion NH_4^+ will be discussed. (* partially supported by CNPq-Brazil).

ESTUDO TEÓRICO DE CÁTIOS ALQUINILA; Sérgio E. Galembeck*, José M. Riveros**. (*Depto^o de Química - FFCL - Ribeirão Preto - USP
 **Instituto de Química - USP).

A estrutura de cátions alquinila (1) apresenta uma contribuição da forma mesomérica alenítica (2). Utilizou-se o método MINDO/3 com otimização de geometria. Foram estudados os cátions alquinila (1) com $R_1, R_2, R_3 = H, CH_3, C_2H_5, n-C_3H_7$ e $i-C_3H_7$. A contribuição da forma alenítica (2) cresce com o aumento da cadeia de R_3 . De forma similar, a contribuição da forma (1) cresce com a substituição de R_1, R_2 por cadeias carbônicas maiores. A ordem de estabilidade é acompanhada com um decréscimo na carga de C_β , o que permite concluir que a estabilidade é devida a efeitos de hiperconjugação paralelamente a efeitos estéricos.



THE ELECTRIC DIPOLE MOMENT - ITS DEPENDENCE
 ON THE CHARGE DENSITY
 José Silvério Edmundo Germano and Abel Rosato
 Departamento de Física
 Instituto Tecnológico de Aeronáutica

The electric dipole moment of diatomic molecule is calculated, using the Variational Cellular Method.

The effect on the electric dipole moment of the model assumed for the charge density of some diatomic molecule is discussed. Results for FH, CO, BF, CS molecules are presented and compared to experimental data.

Supported by CNPq.

ANÁLISE DE BARREIRAS DE ROTAÇÃO DE COMPOSTOS ORGANOFOSFORADOS PELO MÉTODO CNDO/2. Paolo Roberto Livotto e Juan Omar Machuca-Herrera. Instituto de Química-UNICAMP

Cálculos de barreiras de rotação de compostos organofosforados do tipo $\text{CH}_3\text{P}(=\text{O})\text{X}_2$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) foram feitos utilizando o método semi-empírico CNDO/2. A partição de energia total do CNDO desenvolvido por Gordon (J. Am. Chem. Soc. 91, 3122 (1969)), que divide a energia molecular total em contribuições ligantes e não-ligantes, foi utilizado na análise das barreiras de rotação destes compostos. Os resultados mostram que as interações entre átomos não-ligados do tipo $\text{H}\dots\text{O}$ e $\text{H}\dots\text{X}$ ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) contribuem de maneira significativa para a barreira de rotação. Esta contribuição decresce com o aumento do tamanho do átomo de halogênio. Um outro fator a ser considerado na análise da barreira de rotação é a escolha da geometria molecular. O uso de geometrias moleculares otimizadas conduzem, em geral, a menores valores calculados de barreiras de rotação em comparação aos obtidos quando são utilizadas geometrias experimentais.

(CNPq, FAPESP)

SOBRE O EFEITO ZEEMAN QUADRÁTICO EM ÁTOMO DE HIDROGÊNIO - P. G. LOGRADO & J. D. M. VIANNA - Departamento de Física - Universidade de Brasília - 70.910 - Brasília - DF - Brasil : Apresenta-se um método que resolve a equação de Schrödinger por meio de um sistema de equações algébricas não lineares. Utiliza-se esse método para se estudar o efeito Zeeman quadrático em átomo de hidrogênio. Considera-se o estado fundamental. Analisa-se também o efeito Zeeman quadrático completo; os resultados obtidos estão em concordância com os disponíveis na literatura.

DETERMINAÇÃO DA GEOMETRIA E DA DISTRIBUIÇÃO DE CARGA ELETRÔNICA DE HALOGENO DERIVADOS DO BENZENO ATRAVÉS DE CÁLCULO AB INITIO. Orlando Roberto Neto* e Fernando R. Ornellas (Inst. de Estudos Avançados, IEAV-FTE-CTA, São José dos Campos, SP e Inst. de Química, USP, SP)

Visando obter informação sobre a distribuição de carga e estrutura de derivados do benzeno capazes de formarem ligações de hidrogênio, realizamos cálculos, a nível ab initio com base mínima, das seguintes propriedades: geometria molecular, densidade de carga e momento de dipolo. Os compostos estudados foram o mono-, di-, trifluorobenzeno e mono-, di-, tri-, tetraclorobenzeno. Os valores calculados dessas propriedades foram comparados com os respectivos valores experimentais. Observamos que há subestimação sistemática dos valores dos momentos de dipolo. Constatamos as seguintes tendências nos erros dos comprimentos de ligação: C-F \pm 0.02 Å, C-Cl \pm 0.06 Å, C-C \pm 0.01 Å, C-H \pm 0.03 Å. Os erros nos ângulos de ligação estão na faixa de \pm 0.3 - 1.5 graus. As distribuições de cargas estão em bom acordo com os obtidos em cálculos com base estendida. (CNPq*)

ESTUDO HAM/3 DOS ESPECTROS DE FOTOELETRON DE CICLOALCANOS

Paolo Roberto Livotto e Yuji Takahata - IQ UNICAMP

Os espectros de fotoeletron (EFE) dos cicloalcanos C_nH_{2n} (n=3-6) foram obtidos durante a década de 70. O EFE do ciclopropano foi exaustivamente estudado com auxílio de métodos ab initio e semi-empíricos atingindo um consenso entre os pesquisadores do problema. O mesmo não ocorre nos casos do ciclobutano e ciclo-pentano. Contrariando as previsões que estas moléculas seriam planares, uma geometria dobrada de simetria D_{2d} foi determinada experimentalmente para o ciclobutano enquanto que o ciclo-pentano apresenta um movimento pseudorotacional de baixa energia com mínimos de simetria C_s. Atribuições do EFE do ciclobutano são propostas para as duas geometrias mas, no caso do ciclo-pentano, somente a atribuição com base da geometria planar é registrada. O EFE do ciclohexano foi pouco estudado por métodos teóricos.

Neste trabalho os EFEs destes cicloalcanos foram estudados pelo método semi-empírico HAM/3. As modificações sobre a atribuição e valores calculados dos potenciais de ionização decorrentes das mudanças de geometria foram determinadas. Com base nestes estudos novas atribuições, em boa concordância com os dados experimentais, são propostas. A correlação entre os OMs das moléculas da série foi também estabelecida. (CNPq)

SIMILARITY TRANSFERENCE OF ATOMIC POLAR TENSORS, Roy E. Bruns, J. B. L. Oliveira and M.M.C. Ferreira, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13100 Campinas, SP.

A similarity transference procedure based on the pattern recognition techniques of SIMCA and PLS is proposed for the estimation of molecular parameters. The method is tested by calculating fluorine polar tensor elements of a reference set containing the CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 , F_2CO , 1,1- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, cis- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, trans- $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, and NF_3 molecules. Comparison of the polar tensor predictions based on simple transference procedure normally used and the more general similarity transference method illustrates the advantages of the latter technique.

INTRA-ATOMIC CORE-EXCITED RYDBERG STATE OF SiF*

Amary Cesar⁺, Lafaete B. Dantas[§] and Sylvio Canuto
Departamento de Física
Universidade Federal de Pernambuco
50.000 - Recife, PE, Brazil

Ab initio UHF calculations are performed to present theoretical evidences for existence of intra-atomic core-excited Rydberg states of SiF around excitation energies of 159eV. Among these the spin-forbidden $^4\Delta$ state obtained from the silicon 2s-4p excitation has been investigated and some of its spectroscopic properties predicted. The excitation and ionization bandshapes have been theoretically calculated and compared. The chemical shift of the intra-atomic excitation of atomic silicon assisted by fluorine has been analysed and the results indicate that even though affecting absolute energies it has no sensitive effect in the term value or the quantum defect.

* Supported by CNPq, CAPES and FINEP (Brazil)

+ Permanent address: Departamento de Química, UFMG-B.Horizonte, MG

§ Permanent address: Departamento de Física, UFSE-Aracaju, SE, Brazil

ELECTRONIC STRUCTURE AND SPECTRUM OF TRANS-BUTADIENE. A MULTI-CONFIGURATION - SCF STUDY. M. Braga and S. Larsson, Depto de Química Fundamental, UFPE, 50000, Recife, PE, Brasil and Depart. of Chemistry, University of Lund, Lund, Sweden.

The electronic structure of the trans-butadiene molecule in planar C_{2h} geometry is studied by the complete active space (CAS)-SCF method, including 12π orbitals in the active space. The excited 1B_u state is found to have almost equal C_i-C_{i+1} bond lengths (1.39-1.40 Å), whereas the excited 2A_g state has increased C_1-C_2 bond length (1.43 compared to 1.35 Å for the ground state) but with the middle bond almost unchanged. The vertical excitation energies are in agreement with earlier ab initio results except for some states with strong Rydberg character. The transition ${}^2A_g \leftarrow {}^1A_g$ is found at a somewhat lower energy than in other calculations. The lowest 1B_u state is found to have mixed valence and Rydberg character. The relative intensities for ${}^1B_u \leftarrow {}^1A_g$ and ${}^2A_g \leftarrow {}^1A_g$ agree reasonably well with the experiments.

ESTUDIO RELATIVO A LA TRANSFERIBILIDAD DE LOS ELEMENTOS DE MATRIZ DE FOCK - MÉTODO CNDO/S.

D.A. Barbiric y E.A. Castro

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas
Diag. 113 entre 63 y 64. Casilla de Correo 16. Sucursal 4 1900 La Plata. Argentina.

The mean values of a group of Fock matrix elements (F_{ij}) yielded by the CNDO/S method applied to a set of aromatic molecules, have been computed. This has been done first algebraically and second with the absolute values only. Successively, these parameters have been introduced in the primitive matrices, recurring to the original sign of the F_{ij} when replacing it the second time. The same has been carried out with the F_{ij} yielded after localizing the orbitals. The values of several chemical parameters arising from calculations both previous and subsequent to the synthesis of the Fock matrix, have been compared.

ABSTRACCION DE HIDROGENO POR EL FORMALDEHIDO RADICAL CATION.

Hugo O. Villar y Eduardo A. Castro

INIFTA, División Química Teórica, Sucursal 4, Casilla de Correo 16,
1900 La Plata, Argentina.

Hydrogen abstraction by the formaldehyde radical cation has been examined, using ab-initio techniques, in order to understand the initial step of the Mac Lafferty rearrangement of carbonylic radical cations using 3 - 21 G** and 3 - 21 G basis sets.

A ESTRUTURA LOCAL EM MODELOS DE SOLUÇÕES ELETROLITICAS .

Leó Degreve

Soluções eletrolíticas foram simuladas usando três coeficientes de fricção afim de descrever a influência das forças viscosas e aleatórias sobre a estrutura local destas soluções . As concentrações usadas vão de 0.1 até 1.0 M. com a temperatura mantida em 300K e uma constante dielétrica de 78.5 . As forças de interação entre os ions são as forças de Lennard-Jones e Coulomb . A posição do minimum das forças sistemáticas representa o efeito o mais importante sobre a estrutura que é modificada pela concentração através de uma dependência linear em $C^{1/2}$. Quando as forças viscosas e aleatórias são presentes é possível observar duas estruturas sendo que a estrutura que aparece a alta concentração é semelhante a estrutura dos sistemas sem forças não sistemáticas . A estrutura pode ser descrita de maneira independente para os ânions e cátions .

FAPESP CNPq

FARMACÓFORO DE UMA FAMÍLIA DE SUBSTÂNCIAS ESQUISTOSSOMICIDAS. Perez, M.A., Longo E. e Senapeschi, A.N. (Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Caixa Postal 676, São Carlos, SP).

O trabalho visa contribuir para os estudos do modo de ação e determinação do(s) farmacóforo(s) e prováveis receptores nas séries dos nitrotiazóis e nitrofuranos esquistossomicidas. Utilizando-se do método CNDO/2 foram realizados dois grupos de cálculos, obtendo-se as BRI, energias do HOMO e do LUMO e a distribuição da nuvem eletrônica (com distinção entre as contribuições dos elétrons π e σ).

Aplicou-se metodologia desenvolvida para o cálculo das Barreiras, visando a obtenção de resultados teóricos mais confiáveis.

Algumas hipóteses e conclusões sobre o farmacóforo puderam ser formuladas a partir dos resultados obtidos.

(FAPESP - Proc. 85/1795-5) e (PADCT/CNPq - Proc. 700.555/84).

EXCITAÇÕES ELETRÔNICAS $1^1S \rightarrow 2^1P$ e $1^1S \rightarrow 2^3P$ NO ÁTOMO DE HÉLIO POR IMPACTO DE ELÉTRONS. Luiz C. Gomide Freitas⁺, Phillip G. Burke^{*}, Keith A. Berrington e Arthur E. Kingston. (⁺Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Caixa Postal 676, 13.560, São Carlos, SP) e (^{*}Department of Applied Mathematics and Theoretical Physics, The Queen's University of Belfast, Belfast BT7 1NN, Irlanda do Norte).

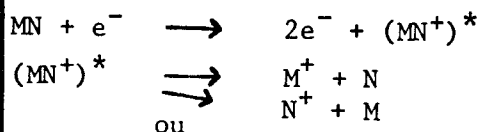
Utilizamos o método da Matriz-R para calcular Seções de Choque Diferencial (Total) de excitações a partir do estado fundamental 1^1S do átomo de Hélio. Na expansão da função de onda total que descreve o sistema elétron-átomo os 11 estados eletrônicos de energia mais baixa do alvo foram incluídos. No intervalo de energia 19-23 eV, que engloba os limiares de excitação dos 10 estados eletrônicos acima do estado fundamental, o processo de colisão é dominado pela formação de Ressonâncias de Feshbach; no presente trabalho, estas ressonâncias foram caracterizadas e seus efeitos na Seção de Choque foram analisados.

Os resultados obtidos foram comparados com medidas experimentais, e a concordância entre ambos é excelente.

(FAPESP 84/2057-5 e CNPq 310819-84).

ESTUDO DA IONIZAÇÃO DISSOCIATIVA DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS POR IMPACTO DE ELÉTRONS DE ENERGIA INTERMEDIÁRIA. Iga, I., Srivastava, S.K., Mu-Tao, Lee e Lopes, Maria C.A. (Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, C.P. 676, 13.560, São Carlos, SP) e (+) Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, 4800 0 Grove Drive, Pasadena, CA 91109, USA).

Durante a colisão entre uma molécula e um elétron de energia E, vários canais de reação podem ocorrer. Neste trabalho, reportamos resultados experimentais sobre a ionização de moléculas diatômicas por impacto de elétrons seguido da dissociação do íon molecular. O processo pode ser resumido por:



A técnica experimental utilizada é a de tempo de voo (time of flight), através da qual a distribuição da velocidade dos íons resultantes do processo acima mencionado é medida. Estudos foram efetuados para uma série de moléculas diatômicas e serão apresentados no congresso.

(CNPq, FAPESP, CNPq-BAP).

STUDIES OF ELASTIC AND ELECTRONICALLY INELASTIC ELECTRON - MOLECULE COLLISIONS.

Marco A. P. Lima, Thomas L. Gibson, Winifred M. Huo* and Vincent Mckoy - A.A. Noyes Laboratory of Chemical Physics, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125 USA.

*Radiation Laboratory, University of Notre Dame - Notre Dame, Indiana 46556 USA.

We report the progress we have made in the development and application of a multichannel theory of electron collisions which should be quite useful for general molecular targets.

The results of applications of this theory (Schwinger multichannel formulation - SMC) to electronic excitation of e - H₂, e.g., the b³Σ_u⁺, a³Σ_g⁺ and c³π_u states and of e - N₂ will be described. To illustrate some other features of the method such as the inclusion of polarization effects and collisions with polyatomic molecules, we will also discuss some results for elastic scattering of low energy electrons by H₂, N₂ and CH₄.

AN AB INITIO STUDY OF HYDROGEN BONDING IN THE COMPLEXES $\text{HCN}\dots\text{HCN}$, $\text{HC}_3\text{N}\dots\text{HC}_3\text{N}$ AND $\text{HC}_3\text{N}\dots\text{HNC}_3$. Mozart Neves Ramos, Dep. Química Fundamental, UFPE e José Glauco Ribeiro Tostes, Dep. Físico-Química , UFF.

Hydrogen-bond energies in the $\text{HCN}\dots\text{HCN}$, $\text{HC}_3\text{N}\dots\text{HC}_3\text{N}$ and $\text{HC}_3\text{N}\dots\text{HNC}_3$ complexes have been calculated from their potential energy curves using a STO-3G basis set. Atomic orbital electron populations and dipole moments have been used to investigate the intermolecular and intramolecular charge transfer effects on the formation of these complexes. The perturbation of the N...H interaction on the intensity of the -H-X stretching is analyzed from the charge - charge flux - overlap (CCFO) model.

(CNPq)

THE DIPOLE AND MULTIPOLE MOMENTS OF THE CO MOLECULE FROM MCSCF CALCULATIONS - Suely Meth, Juan José Gonçalves Oreiro e Marco Antonio Chaer Nascimento, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química da UFRJ.

A very simple multiconfigurational self-consistent wave function is used to calculate the dipole and multipole moments of the CO molecule. The dipole moment is in excellent agreement with the experimental value and the multipole moments agree with the results of very extensive many-body perturbation calculations (CNPq).

ESTUDO DE EXCITAÇÕES DISCRETAS NO ÁTOMO DE ARGÔNIO POR IMPACTO DE ELÉTRONS - Gerardo Gerson B. de Souza, Heloisa M. B. Roberty, Carlos A. Lucas, Carlos E. Bielschowsky, Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UFRJ

Foram obtidos resultados experimentais, bem como resultados teóricos nas aproximações de Glauber e Born, para processos de excitações discretas do átomo de argônio por impacto de elétrons. Determinou-se as seções de choque diferenciais para uma faixa angular de 1 a 20 graus, na energia de impacto de 1KeV. Do conjunto de resultados obtidos é possível discutir interessantes aspectos relacionados com a aplicação da aproximação de Born ao estudo deste tipo de processo (CNPq, FINEP).

MODOS VIBRACIONAIS HIPERESFÉRICOS OBTIDOS PELO NOVO MÉTODO VIVAH. (H. H.R. SCHOR, DEPTO. DE QUÍMICA, ICEX, UFMG).

Os estados vibracionais correspondentes a estiramentos de moléculas ABA foram calculados usando o novo método VIVAH aqui apresentado. Os estiramentos simétrico (v_1) e anti-simétrico (v_2) são descritos por movimentos ao longo das coordenadas hiperesféricas radial r e angular ϕ respectivamente. O método VIVAH é uma extensão do método DIVAH incluindo os acoplamentos diabáticos de todos os estados v_1 e v_3 . Aplicamos esse método ao modelo de osciladores de Morse acoplados. Os resultados estão em excelente concordância com a abordagem de modos locais. A maioria dos estados de estiramento pode ser classificada como modos locais ou modos hiperesféricos. Para energias baixas, os modos hiperesféricos v_1v_3 correspondem aos conhecidos modos normais v_1v_3 . O método VIVAH, portanto, generaliza o conceito de modos normais até para moléculas ABA (v_1, v_3) altamente excitadas.

3.^a SESSÃO DE PAINÉIS

11/12/1985

MÉTODO GENERALIZADO DE VINCULAR O TEOREMA VIRIAL AO TEOREMA DE KOOPMAN.

Rogério Custódio e Yuji Takahata
Instituto de Química, UNICAMP
13.100 - Campinas, SP, Brazil

Koopmans' theorem can be corrected by the use of the virial theorem. Scaling process lets the "frozen" cation satisfy the virial theorem. This enables one to establish a relation between the ionization potential and the kinetic energy of the respective molecular orbital. By means of this relation, informations about electronic structure of HF molecule has been obtained using ab initio wavefunctions.

EXTENSION OF THE FREE-ELECTRON MODEL FOR LINEAR POLYENES - Albérico B.F. da Silva, Herbert F.M. da Costa⁺ (Instituto de Física e Química de São Carlos, USP e José R. Mohallem⁺⁺ (Departamento de Física, ICEX, UFMG).

The application of the Generator Coordinate Method to the free-electron model of linear polyenes is in progress, with the aim of including departures from the simple one-dimensional-box model. Preliminary tests has been made on square potential problems with good results.

+CNPq, ++CAPES

GROUP VIB IMPURITIES IN GaAs:Cr, Mo, W

Nilo Makiuchi (Departamento de Física, Universidade de Brasília) and A. Fazzio (Instituto de Física, Universidade de São Paulo).

We studied the electronic structure of the VIB column transition metal (TM) Cr, Mo and W as substitutional impurities in GaAs. Due to technological interest is among the most, extensively studied impurities in GaAs. The impurity is known to introduce a deep midgap acceptor level, producing semiinsulating material (si-GaAs). Our aim here is to analyze the behavior of the isovalent impurities Mo and W in ionization and excitation energies. We use the MS.X α method coupled to a perturbation approach to obtain the multiplet structure originating from the d-character open-shell e and t_2 impurity orbitals. We find that, contrary to Cr that is present in GaAs in a high-spin state (5T_2), the two heavier impurities stabilize in the low ground state 1A_1 . The luminescence spectra for GaAs:Mo and GaAs:W are reinterpreted in the light of these results.

INDO STUDY ON DIOXYGEN BINDING SITE OF HEMOCYANIN

Heloisa Helena Valerio Ferreira and Ricardo Ferreira
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

The Hemocyanin (Hc) is the O₂ carrier protein of some invertebrates. In the oxygenated form, its antiferromagnetically coupled binuclear copper active site has two tetragonal cupric ions (Cu(II)) at ~3.6 Å separation endogenously bridged by an RO⁻ ligand from a neighbour amino acid (presumably tyrosine); exogenous dioxygen binds to the site as peroxide, bridging the coppers in such a way that each O "atom" in O₂ links to one Cu ion, the two bonds being identical. The tetragonal structure is completed by nitrogens from imidazole ligands. The colorless deoxy protein form contains a binuclear cuprous (Cu(I)) site.

We study the geometry of the O₂-Hc site. A stepwise variation of the structural parameters is performed by means of semi-empirical INDO method. We find a non-zero Cu-O-O-Cu dihedral angle $\theta \sim 5^\circ - 10^\circ$.

This work was partially supported by CNPq, Brazil.

ALGUNS ASPECTOS QUÂNTICOS DAS PROPRIEDADES ELETROSTÁTICAS BIOMACROMOLECULARES

Marçal de Oliveira Neto
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro

Neste trabalho é investigado, através dos métodos da Química Quântica, dois diferentes problemas implicando moléculas biológicas.

É apresentada uma técnica para o cálculo do potencial eletrostático macromolecular e aplicando-a à molécula do ácido ribonucleico de transferência tARN^{Phe}. Baseados nos resultados obtidos discutimos alguns dos aspectos das propriedades reativas desta molécula. Em seguida, uma metodologia é desenvolvida com o objetivo de estabelecer os sítios primários de interação entre macromoléculas e moléculas de água. Uma aplicação é feita para a molécula do ADN na sua conformação B.

Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Interação de Transferência de Carga em Compostos Doador-Receptor. A.A.S. da Gama. Departamento de Química Fundamental. Universidade Federal de Pernambuco. 50000. Recife. PE. Brasil.

A interação eletrônica entre um doador e um receptor de elétrons, mediada por uma cadeia de ligantes, é discutida em termos de um mecanismo tipo "superexchange". Os estados localizados são descritos como usual nos complexos de transferência de carga. Os estados intermediários correspondem à excitação de um elétron (buraco) para orbital vazio (ocupado) da cadeia de ligantes. O modelo assume uma cadeia linear de ligantes entre os centros doador e receptor de elétrons, bastante de acordo com os compostos de valência mista de Taube e colaboradores. Usando uma abordagem de renormalização e um formalismo de funções de Green, obtém-se uma interação de "exchange" efetiva (renormalizada) entre o doador e o receptor de elétrons. No caso de uma aproximação periódica, o decaimento exponencial, característico dos estados localizados, é facilmente conhecido. CNPq.

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF CONJUGATED POLYMERS IN THE IEHT APPROACH-
Douglas Soares Galvão and Cylon E.T. Gonçalves da Silva-Instituto de
Física "Gleb Wataghin"-UNICAMP, Campinas - SP.

We have calculated the band structure and density of states, using the IEHT (Iterative Extended Huckel Theory), of a special class of conjugated polymers (polypyridimopyridime, polyparacyamocen and similars) in the infinite chain approximation. The study of the influence of the topological aspects, non-immediate neighbours, distortions and comparisons with molecular results are realized.

Our IEHT results show, in contrast with previously EHT results, that these structures are basically equivalent and present semi-metallic behaviour. As these structures are not well characterized experimentally, meaningful comparisons between theory and experiment are significantly restricted, but our IEHT results for the molecular cases are in good agreement with experimental results.

Financiado pelo CNPq.

EFEITOS DE SUBSTITUINTES 2,3 EXO E ENDO NA GEOMETRIA DO BICICLO
(2.2.1) HEPTANO.

Kátia Zaccur Leal (Instituto Militar de Engenharia e Universidade Federal Fluminense), Peter Rudolf Seidl e José Walkimar de M. Carneiro (Instituto Militar de Engenharia/Seção de Química - Pç. Gen. Tibúrcio, 80 - Praia Vermelha - 22.290 - Rio de Janeiro, RJ).

MM2 Force-field calculations were used to evaluate the influence of 2,3 exo and endo substituents on the geometry of norbornane. Significant modifications in bond lengths and angles were found. These may affect the properties of norbornane derivatives.

COMPARATIVE STUDY BETWEEN THE HARTREE-FOCK (HONDO-5) AND THE
VARIATIONAL CELLULAR METHOD

Osmar Morais da Silva, José Silvério Edmundo Germano and Abel Rosato
Departamento de Física
Instituto Tecnológico de Aeronáutica

The Hartree-Fock method was used with various types of basis functions for the molecules CO, FH, SiF₄ and SiH₄. We report in this work the calculation of some physical quantities related to these molecules and compare them to the results obtained by the Variational Cellular Method.

O USO DE MECÂNICA MOLECULAR NO ESTUDO DE MOLÉCULAS ORGANOFOSFORADAS :CH₃P(=O)X₂ (X=F,Cl,Br). Juan Omar Machuca-Herrera e Yoshiyuki Hase. Geqv, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

Cálculos de mecânica molecular foram realizados no estudo teórico de compostos organofosforados do tipo CH₃P(=O)X₂ (X=F,Cl,Br). Estes cálculos nos permitiram obter geometrias de energia mínima, barreiras rotacionais, momentos dipolares, frequências vibracionais e propriedades termodinâmicas em fase gasosa. Os resultados obtidos mostram boa concordância com valores experimentais encontrados na literatura. Isto pode ser observado, por exemplo, nas barreiras rotacionais e momentos dipolares mostrados na Tabela. Adicionalmente a importância das interações do tipo Van der Waals e eletrostáticas, entre átomos não-ligados, sobre as barreiras rotacionais e frequências vibracionais são discutidas.

TABELA: Barreiras de rotação e momentos dipolares

	Barreira (Kcal/mol)		momento dipolar(Debye)	
	calc.	obs.	calc.	obs.
F	3.69	3.58	3.77	3.62
Cl	4.26	4.40	3.46	3.35
Br	4.42	----	3.53	-----

(FAPESP, CNPq)

Estudo do efeito Stark usando um sistema de equações algébricas não lineares - P. G. Logrado & J. D. M. Vianna - Departamento de Física - Universidade de Brasília -70910-Brasília-DF - Brasil: Aplica-se um sistema de equações algébricas não lineares obtido com o uso do método de partição ao estudo do efeito Stark em átomo de hidrogênio. Considera-se o estado fundamental e o parâmetro λ , ($H-H_0=\lambda r$), variando nos intervalos (0,002 a 0,100) e (-0,001 a -0,150). Observa-se que os resultados obtidos estão em ótima concordância com os valores disponíveis. Discute-se brevemente a relação entre o número de funções-base usadas e a convergência do método usado na obtenção de solução do sistema de equações.

UM ESTUDO TEÓRICO SOBRE LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO INTRAMOLECULAR EM 2-MERCAPTO ETANOL. Francisco B.C. Machado e Fernando R. Ornellas (Inst. de Estudos Avançados, IEAv-FTE-CTA, São José dos Campos, SP e Inst. de Química, USP, SP)

A estrutura conformacional de 2-mercapto etanol foi estudada teoricamente a nível de cálculo semi-empírico (CNDO/2) e "ab initio" (HONDO/5) usando um conjunto base STO-4G com o propósito de verificar a existência de ligação de hidrogênio intramolecular envolvendo o átomo de enxofre.

Os ângulos diedros HS-CC(θ_1), SC-CO(θ_2) e CC-OH(θ_3), foram variados de 60 em 60 graus. O método CNDO/2 mostra que a conformação cis na ligação C-C($\theta_2=0^\circ$) é a mais estável, no entanto, tal conformação é desfavorecida estericamente. O resultado STO-4G apresenta uma conformação que é toda gauche (GGG) para ser a mais estável ($\theta_1=60^\circ$, $\theta_2=60^\circ$ e $\theta_3=300^\circ$). Este resultado é consistente com os dados experimentais de Sung e Harmony (J. Am. Chem. Soc., 99, 5603(1977), $\theta_1=67,1^\circ$, $\theta_2=58,3^\circ$ e $\theta_3=307,3^\circ$), corroborando assim a evidência de ligação de hidrogênio intramolecular. (CNPq-IEAv,CTA)

THE CN STRETCHING DIPOLE MOMENT DERIVATIVES OF THE HC_nN ($n=1, 3, 5, 7$ AND 9) MOLECULES, M.N. Ramos^a, B.B. Neto^a, R.E. Bruinsⁿ^b and O.M. Herrera^b, ^aDepartamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50000 Recife, PE ^bInstituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13100 Campinas, SP.

Theoretical dipole moment derivatives of HC_3N have been calculated using *ab initio* 4-31G and 9s 5p 1d/3s 2p basis sets. The CH and CN stretching derivatives of the HC_nN ($n = 3, 5, 7$ and 9) series have been estimated using MNDO molecular orbitals. The sign of the CN stretching derivative determined by the theoretical methods is consistent with the one determined using the isotopic invariance criterion for HC_3N and DC_3N . This sign opposite to the experimental sign determined for HCN. The correct sign prediction for HC_3N is shown to be fortuitous since the theoretical magnitude of the derivative is much lower than the experimental one, resulting in large errors in the theoretical predictions of the vibrational intensities of the ν_2 band in HC_3N and DC_3N . Increases in the absolute magnitudes of the CH and CN derivatives with increasing number of $C\equiv C$ units are predicted by the MNDO theory.

LOCALIZED PERTURBATIONS IN POLYENES

Sylvio Canuto
Departamento de Física
Universidade Federal de Pernambuco
50.000 - Recife, PE, Brazil

Localized perturbations (delta-type) are considered within the Coulson approach to the free electron representation of the Hückel model. First order charge density variations in polyenes are obtained to discuss the law of alternating polarity and Friedel oscillations from a common point of view: the contention is made that these are manifestation of the response of the system to a localized perturbation, leading to an oscillation period related to the density and not to atomic positions (see Canuto, Calais and Goscinski, *J. Phys. B* 14, 1409 (1981)). The case of several perturbations distributed along the chain is considered to analyse model-problems including incommensurate structures. Linear chains up to 100 atomic sites were explicitly considered.

Estudo Teórico da Adsorção de CO sobre uma Superfície Fe(1,0,0)
A.C.Pavão e M.Braga - Depto de Química Fundamental-UFPE-5000-Recife-PE

Estudos experimentais recentes usando espectroscopia fotoeletrônica e desorção em função da temperatura indicam que o CO se adsorve molecularmente sobre a superfície de Fe (100) segundo uma série de três estados sucessivos ($\text{CO}(\alpha_1)$, $\text{CO}(\alpha_2)$ e $\text{CO}(\alpha_3)$) de ordem crescente em intensidade de ligação superfície-CO e que a dissociação do CO se correlaciona com o estado mais fortemente ligado $\text{CO}(\alpha_3)$. A frequência vibracional mais baixa observada ($\nu=1210\text{cm}^{-1}$) corresponde à forma $\text{CO}(\alpha_3)$ que se relaciona com um sítio de alta coordenação de Fe ($\text{Fe}_4\text{-CO}$). Os outros estados, α_1 e α_2 , com $\nu=2020\text{cm}^{-1}$ e 2070cm^{-1} respectivamente, corresponderiam a estados com índices de coordenação menores ($\text{Fe}_2\text{-CO}$ e Fe-CO , respectivamente). Uma prova da existência desta correlação entre frequências vibracionais do CO adsorvido e índice de coordenação pode ser obtida através do cálculo teórico da carga transferida $\text{Fe}(3d) \rightarrow \text{CO}(2\pi^*)$ ou π -back-donation. Realizamos cálculos com o método espalhamento múltiplo X_α para clusters de Fe_xCO , $x = 1, \dots, 4$ e calculamos as cargas transferidas Metal \rightarrow Ligante a partir das funções de onda em cada cluster. Nossos resultados comprovam esta tendência observada experimentalmente.

UN NUEVO PRINCIPIO VARIACIONAL PARA LA OBTENCION DE SOLUCIONES ANALITICAS DE LA ECUACION DE THOMAS-FERMI PARA ATOMOS EM CAMPOS MAGNETICOS INTENSOS.

Mario D. Glossman, Maria C. Donnataria y Eduardo A. Castro
INIFTA, División Química Teórica, Sucursal 4, Casilla de Correo 16,
La Plata, 1900, República Argentina.

An approximate solution of the Thomas-Fermi differential equation for atoms in superstrong magnetic fields is obtained by making use of an equivalent variational principle. The trial solution, depending on several parameters, is chosen in such a way that it satisfies the boundary conditions imposed on the TF equation together with the subsidiary condition that the electron density be normalized. The numerical values of the parameters are determined by extremalizing the variational expression with respect to the parameters. Using the approximate variational solution, ground state binding energies for several atoms are calculated and the results are compared with other theoretical calculations.

AGRADECIMIENTOS: Instituto de investigaciones patrocinado por la Univ. Nac. de La Plata, el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y la Comisión. Buenos Aires, Argentina.

METODO DEL COCIENTE MODIFICADO

Francisco Marcelo Fernández y Eduardo A. Castro
INIFTA, División Química Teórica, Sucursal 4,
Casilla de Correo 16, La Plata 1900, Argentina

The ratio method, frequently used in calculating critical parameters from power series expansions, is markedly improved. An additional adjustable parameter is introduced leading to much more accurate results. The Rayleigh-Schrödinger perturbation series for a rigid polar linear molecule in a uniform electric field is discussed as an example.

Agradecimientos:

INIFTA es un instituto de investigaciones patrocinado por la Universidad Nacional de La Plata, el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.

"CATION INFLUENCE ON THE STRUCTURE OF WATER IN $Me^{n+}.OH_2$ COMPLEXES"

R.E. Cachau, H.O. Villar y E.A. Castro
INIFTA, División Química Teórica,
Casilla de Correos 16, Sucursal 4,
(1900) La Plata, Argentina

Optimum geometries and stabilization energies were determined for complexes of H_2O with cations such as: H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} and Ga^{3+} (cations of the fifth period are studied for the first time), by SCF calculations employing MINI-1, MINI-1** and extended basis sets.

The deformation of water due to complexation was correlated to intermolecular charge transfer, proposed as a parameter adequate in order to interpretate the structure of water in the field of an ion.

Agradecimientos:

INIFTA es un instituto de investigaciones patrocinado por la Universidad Nacional de La Plata, el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas y la Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires.

OS COEFICIENTES DE ATIVIDADE E OSMOTICO
NO MODELO PRIMITIVO .

Léo Degraeve e Paulo R.B. Pelissari

Os coeficientes osmótico e de atividade foram calculados em soluções eletrolíticas entre 0.1 e 1.0 M. pelas dinâmicas molecular e browniana com íons interagindo pelos potenciais de Coulomb e Lennard-Jones . Os desvios da idealidade são mais afetados pelo movimento browniano que pelo coeficiente de fricção . Os desvios negativos da idealidade são causados pelas forças atrativas de curto alcance com uma dependência na concentração diferente nas simulações de dinâmica molecular e browniana . Os desvios da idealidade podem ser decompostos em duas contribuições : uma dependendo da estrutura próxima dos íons e a outra da estrutura da solução a distâncias maiores . Estas estruturas dependem do coeficiente de fricção .

CNPq FAPESP

DEPENDÊNCIA DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE POLÍMEROS COM O COMPRIMENTO DA CADEIA: POLIINOS E TRANS-POLIACETILENOS. Eduardo Santini e Luiz C. Gomide Freitas (Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP).

Neste trabalho nós usamos o método semi-empírico HAM/3-M.0 para investigar níveis de energia (potencial de ionização, gap ótico e de absorção de dois fótons) como função do comprimento da cadeia dos compostos orgânicos poliinos $H-(C\equiv C)_n-H$ e trans-poliacetilenos $(\backslash C=C \backslash)_n$. Nosso objetivo é investigar a eficiência do método HAM/3 no prognóstico de estruturas eletrônicas de polímeros.

Os resultados para o espectro foto-eletrônico do poliino para $n=2,3,4$ concordam muito bem com as medidas experimentais. Para $n \rightarrow \infty$ obtemos para o gap ótico do trans-poliacetileno o valor 1,5 eV, em boa concordância com o valor experimental de 1,4-1,7 eV. A ordenação dos níveis encontrados pela absorção de dois fótons para o trans-poliacetileno ($1'Ag$, $1'Bu$, $2'Ag$) estão em desacordo com resultado experimental da literatura que prevê $2'Ag < 1'Bu$.

(CNPq - PADCT processos 700.555/84 e 310.819/84).

EFFECT OF FRICTION ON CHEMICAL AND BIOPHYSICAL REACTIONS - PROTEIN DYNAMICS. José Nelson Onuchic and J.J. Hopfield - Division of Chemistry and Chemical Engineering - California Institute of Technology Pasadena, California 91125, USA.

How friction affects chemical and biological reactions is the main subject of this paper. A model to treat friction in a fully quantum mechanical formalism, by considering a bath of many degrees of freedom coupled to the reaction coordinate, is presented. It is also shown how to use this approach to calculate reaction rates in problems such as electron transfer and ligand binding to heme proteins. A discussion about the importance of these reactions in proteins dynamics, as well, how this problem has been addressed theoretically and experimentally, is also given. As an example, the electron transfer problem using a one mode treatment which is in turn coupled to a bath of harmonic oscillators is considered in details. In this problem, when the high friction limit is considered, the reaction rate is explicitly shown to vary between the non-adiabtic expressions as the tunneling matrix element and/or the friction are varied. How this formalism can be applied for more general problems is also discussed.

Supported by the Brazilian Agency CNPq and by the NSF.

SUPER-EXCITED STATES OF THE 1,3 TRANS-BUTADIENE MOLECULE FROM AB-INITIO AND CONFIGURATION INTERACTION CALCULATIONS, Edilson Clemente da Silva & Marco Antonio Chaer Nascimento Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UFRJ

Self-consistent ab-initio and configuration interaction (CI) calculations are presented for some $\sigma \rightarrow \pi^*$ super-excited states of the trans - 1,3, butadiene molecule. Using a double-zeta quality basis set, transition frequencies and intensities, for both dipole allowed and forbidden transitions, are calculated using highly correlated wave-functions. Based on these results, assignments are made for some electronic transitions observed in the vacuum VU and electron-impact spectra of this molecule.(CNPq).

PHOTOIONIZATION CROSS-SECTIONS AND DYNAMIC POLARIZABILITIES FOR Li^- , Li AND Li^+ USING SQUARE INTEGRABLE BASIS SETS AND CORRELATED WAVE FUNCTIONS - Eduardo Hollauer & Marco Antonio Chaer Nascimento, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química da UFRJ.

Photoionization cross-sections and dynamic polarizabilities for Li^- , Li and Li^+ are calculated using a discrete basis set to represent both the bound and the continuum states. This discrete-basis-set representation is used to construct an approximation to the dynamic polarizability which is analytically continued for complex values of the frequency, using Padé approximants. From this complex representation, photoionization cross-sections and dynamic polarizabilities can be obtained simultaneously (CAPES)

MODOS LOCAIS E HIPERESFÉRICOS NA INTERPRETAÇÃO DE RESSONÂNCIAS EM REAÇÕES DO TIPO $A + BA$. H.H.R. SCHOR (DEPTO. DE QUÍMICA, ICEX, UFMG)

Investigamos um modelo colinear para reações do tipo $A + BA$ que exibe grandes oscilações nas curvas de probabilidade de reação em função da energia $P(E)$. O modelo consiste de dois osciladores de Morse acoplados e os picos nas curvas de $P(E)$ são devido a ressonâncias que foram analisadas usando expansões em termos de modos locais e modos hiperesféricos. As energias das ressonâncias calculadas usando essas expansões estão em excelente concordância com aquelas obtidas de cálculos exatos de espalhamento quântico. A propagação no tempo dessas ressonâncias usando a técnica FFT (Fast Fourier Transform) mostra detalhes do mecanismo de decaimento das ressonâncias. Os modos locais decaem rapidamente em contraste com os modos hiperesféricos que decaem lentamente.

RESSONÂNCIAS COMO INTERMEDIÁRIOS DE REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO. H.H.R. SCHOR (Depto. de Química, ICEX, UFMG).

As reações de transferência de hidrogênio entre dois átomos pesados conservam a energia translacional. Constatamos essa regra para a reação exotérmica $F + DBr \rightarrow FD + Br$. Consequentemente a reatividade é pequena e a distribuição de energia vibracional no produto FD é invertida, isto é, há grande probabilidade de formação do produto nos estados vibracionais excitados. Para energias de vibração bem definidas os reagentes passam por estados de ressonância da molécula $FDBr^*$ induzindo grandes variações na probabilidade de reação $P(E)$. Observamos as conhecidas ressonâncias de Forma e Feschbach e um novo tipo de ressonância devido a cruzamento evitado de níveis correspondentes ao estiramento assimétrico.

