



SBQT

IV SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

PATROCÍNIO

Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq
Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES
Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP
IBM do Brasil
Universidade Federal de Minas Gerais
Universidade Federal de São Carlos
VASP - Transportadora oficial do Simpósio

**08 a 11 de novembro
de 1987**

**Hotel Glória - Caxambu
MG - BRASIL**

COMISSÃO ORGANIZADORA

Prof. Alberto Nicodemo Senapeschi
Prof.^a Heloiza Helena Ribeiro Schor
Prof. José David Vianna
Prof. Marco Antônio Chaer Nascimento
Prof. Sylvio Canuto
Prof. Yuji Takahata

4º SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

8 a 11 de Nov. de 1987

Caxambu - MG

Abertura/Encerramento do 4º SBQT - Alberto N. Senapeschi

Homenagem ao Dr. Máximo Simonetta - Marco Antonio Chaer Nascimento

Mesa-redonda: "Avaliação e Perspectivas da Química Teórica no Brasil"
- Ricardo de Carvalho Ferreira (Presidente), Elson Longo, Nestor dos Santos Correia, Fernando Rei Ornellas, Gerardo Gerson Bezerra de Souza. (Membros) e Alberto N. Senapeschi (Comitê Organizador).

Assembléia Geral - José David M. Vianna (Presidente), Sylvio Canuto, Heloiza H.R. Schor, Alberto N. Senapeschi, Yuji Takahata, Marco A.C. Nascimento (Membros da Mesa).

Palestras:

1. J.N. Murrell - "Long-Range Interactions for ions with degenerate dissociation limits with particular attention to He H_2^+ ".
Presidente: João Pedro Braga
2. Heloiza H.R. Schor - "Estudo de reações triatômicas usando coordenadas hiperesféricas".
Presidente: Marçal de Oliveira Neto
3. Danny Yeager - "A and M multiconfigurational Green's function techniques for execution energies, ionization potentials and electron affinities".
Presidente: Marco A.C. Nascimento
4. Robert G. Parr - "Density functional theory in Chemistry".
Presidente: Yuji Takahata
5. Sylvio Canuto - "Comparison of different state-of-the-art treatments of the correlation energy: numerical Hartree-Fock, second-order polarization propagator, coupled-cluster polarization propagator, complete fourth-order many-body perturbation theory and full configuration interaction calculations of the dipole polarizability".

ty anion".

Presidente: Alfredo Arnóbio da S. Gama

Apresentação da EBC: Hélio Santos - "Uso de supermicros em Química Quântica".

Presidente: Marco A.C. Nascimento

Sessões de Comunicação Oral - Presidências

1a. Sessão - Fulvia M.L.G. Stamato

2a. Sessão - José Glauco R. Tostes

Sessões de Painéis - Presidências

1a. Sessão - Abel Rosato

2a. Sessão - Roy E. Bruns

3a. Sessão - Luis Carlos G. Freitas

CURVAS DE POTENCIAL E FUNÇÕES MOMENTO DE DIPOLO PARA OS ESTADOS $X^2\Sigma^+$ E $A^2\Pi$ DA MOLÉCULA BeF. 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)

Curvas de potencial para os três primeiros estados eletrônicos de simetria $^2\Sigma^+$ e $^2\Pi$ da molécula BeF foram calculadas usando uma função de onda do tipo MRSDCI. As funções de onda foram construídas como excitações simples e duplas de um conjunto de dez funções de referência previamente escolhidas. A base molecular utilizada para ambos os estados foi construída a partir de um cálculo HF-SCF para o estado $^2\Pi$ usando um conjunto atômico com $(10s5p1d)/[5s3p1d]$ no Be e $(13s8p2d)/[7s4p2d]$ no F. As configurações incluídas na função de onda final foram selecionadas por teoria de perturbação de segunda ordem. Todas as configurações com contribuição à energia maior que 10^{-7} foram incluídas, resultando em expansões que variaram entre 4000 a 11000 termos. O valor de $D_e=6,0$ eV para o estado $X^2\Sigma^+$ mostra boa concordância com os valores experimentais que variam entre 5,93 e 6,34 eV. Momentos de Dipolo para os estados $X^2\Sigma^+$ e $A^2\Pi$ também foram calculados e comparados com outros resultados da literatura.

Fernando Ornellas.

4º SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

LIVRO DE RESUMOS

8 a 11 de Novembro de 1987

Caxambu, MG, Brasil

RELAÇÃO DOS TRABALHOS INSCRITOS

- . ESTUDO DA REAÇÃO DA TRANSFERÊNCIA DE
 $H: O(^3p) + HCl \rightarrow OH + Cl.$ - E.L. Teixeira e H.H.
 R. Schor 1
- . STRUCTURAL ANALYSIS OF C-PEPTIDE WITH AN EXTENSION
 OF THE ZIMM AND BRAG THEORY. - Saul Jacchieri
 and Robert Jernigan 1
- . ANÁLISE E CLASSIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES MÚLTIPLAS DOS
 SISTEMAS CO E CN COM O MÉTODO HARTREE-FOCK NÃO
 RESTRITO - Geraldo S. Magela, L.A.C. Malbouisson e
 J.D.M. Viana 2
- . ESTUDO DE UMA SÉRIE DE TRITERPENOS PELO MÉTODO
 CNDO/S - E.V.R. de Castro, J.R. de Sousa e H.H.R.
 Schor 2
- . CONDIÇÕES DE ESTABILIDADE PARA SOLUÇÕES DO MÉTODO
 HARTREE-FOCK GENERALIZADO - Geraldo S. Magela e
 J.D.M. Vianna 3
- . FÓRMULAS DE MATAGA E OHNO E CÁLCULO DE MOMENTO DI-
 POLAR EM MOLÉCULAS POLIATÔMICAS USANDO O MÉTODO
 CNDO - Delmiro B. Martinez e J.D.M. Viana 3
- . ESTUDO DO EQUILÍBRIO TAUTOMÉRICO CETO-ENOL INCLUIN
 DO EFEITOS DO SOLVENTE - R.L. Longo & L.C. Gomi-
 de Freitas 4
- . SELETIVIDADE DAS CICLOADIÇÕES [4+2]: REAÇÃO DE
 DIELS-ALDER ENTRE PENTADIENO E QUINONAS SUBSTITUÍ-
 DAS - R.L. Longo & L.C. Gomide Freitas 4
- . FUNDAMENTAL VIBRATIONAL FREQUENCY CORRELATION.
 III. OUT-OF-PLANE MODES - Ira Mark Brinn 5
- . UM NOVO MÉTODO PARA OBTER INSTABILIDADES HARTREE-
 -FOCK DO TIPO SINGLETO - Arnaldo N. Brito, L.A.
 C. Malbouisson e J.D.M. Viana 5

10/1

. ESTRUTURA ELETRÔNICA DA PROTEINA DE COBRE AZUL - Paulo Corrêa de Mello	6
. ESPAÇO ANTICOMUTANTE: UMA FORMULAÇÃO ALTERNATIVA PARA A DESCRIÇÃO DA ANTISSIMETRIA DA FUNÇÃO DE ONDA - Kleber Carlos Mundim	6
. EXCITAÇÃO ELETRÔNICA DO N ₂ POR IMPACTO DE ELÉTRONS I - RESULTADOS TEÓRICOS - C.E. Bielschowsky, M. A.C. Nascimento, E. Hollauer	7
. EXCITAÇÃO ELETRÔNICA DO N ₂ POR IMPACTOS DE ELÉ- TRONS II - RESULTADOS EXPERIMENTAIS - G.G.B. de Souza, C.A. Lucas, A.C. de A. e Souza, C.E. Biels chowsky	7
. IONS CICLOBUTENILIO SUBSTITUIDOS POR GRUPOS AL- QUILA: UM ESTUDO SEMI-EMPÍRICO - Sérgio Ema- nuel Galembeck	8
. PROCESSOS NÃO ADIABÁTICOS EM COLISÕES ÁTOMO-MOLÉ- CULA DIATÔMICA - J.P. Braga e J.N. Murrell	8
. AN EXTENSION OF EMPIRICAL FORCE FIELD FOR MOLECU- LAR COMPLEXES WITH C=O LIGANDS - J.O.Machuca-Her rera and Y. Hase	9
. ESTUDO TEÓRICO DA PROTONAÇÃO E FLUORAÇÃO DA ISO- NICOTINAMIDA - Emanuel Galembeck, Elia Tfouni	9
. TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS EM SISTEMAS BIOLÓGICOS: DEPENDÊNCIA COM A DISTÂNCIA A.Arnóbio de S.da Gama, .	10
. STUDY OF SOME PROPERTIES OF THE GENERATOR COORDI NATE METHOD THROUGH A MODEL PROBLEM - José Ra- chid Mohallem	10
. VALÊNCIA MIXTA E ACOPLAMENTO VIBRÔNICO - Luis Reyes e Jaime Rössler	11
. OBSERVAÇÕES SOBRE QUESTÕES DE CINÉTICA QUÍMICA TEÓRICA II - Willy Günter Engel	11

17

3
1

. CARACTERIZAÇÃO TEÓRICA DA SÉRIE DE RYDBERG nd_{\uparrow} PA RA A MOLÉCULA DE TRANS-BUTADIENO - Eduardo Hol- lauer e MARCO A. C. Nascimento	12
. POTENCIAIS DE IONIZAÇÃO DA BENZALANILINA - Ana. K.M. Fernandes, Luci M. Viana e Áurea Echevarria ...	12
. Na_2 ESTUDO DOS TRÊS PRIMEIROS ESTADOS $1g^+$ - Juan J.G. Oreiro e Marco A.C. Nascimento	13
. Na: SEÇÃO DE CHOQUE PARA FOTOIONIZAÇÃO E POLARIZA BILIDADE DINÂMICA - Suely Meth e Marco A.C. Nas cimento	13
. MODELOS DE ESTADOS DE TRANSIÇÃO CALCULADOS POR ME CÂNICA MOLECULAR - Peter Rudolf Seidl e Paulo Sérgio da Silva Pinto	14
. INTERAÇÕES SUBSTRATO-SOLVENTE: UM ESTUDO COMPARA- TIVO ENVOLVENDO AS DIVERSAS CONFORMAÇÕES DO ADN. Marçal O. Neto e Francisco Xavier Sampaio	14
⑤ A . HOLE-HOLE INTERACTION IN DIATOMIC MOLECULE - Abel Rosato, José Silvério Edmundo Germano e Arnal do Dal Pino Junio	15
. MIGRAÇÃO IÔNICA EM FILMES DE ÓXIDOS: SiO_2 AMORFO R. Longo & A.M. Simas	15
. UM ESTUDO <u>AB INITIO</u> EM $HCN...HCN$ - C.A. Taft e J. G.R. Tostes	16
. SIMILARIDADE DAS LIGAÇÕES C-F EM DIFERENTES MO- LÉCULAS - Roy E. Bruns e J.M. Moita Neto	16
. TRANSFERÊNCIA POR SEMELHANÇA DE ORBITAIS MOLECULA RES LOCALIZADOS DO FLÚOR - Roy E. Bruns e J.M. Moita Neto	17
. TENSORES POLARES DE CARBONOS E ELETRONEGATIVIDADE DOS SUBSTITUINTES EM MOLÉCULAS CH_nX_{4-n} - Benício B. Neto, Márcia M.C. Ferreira, Roy E. Bruns e Ie- da S. Scarminio	17

ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DE PARÂMETROS DE TENSORES POLARES EXPERIMENTAIS - Roy E. Bruns, Márcia M.C. Ferreira e Benício B.Netto	18
THE RELATION AMONG THE PES, EA AND UV OF SOME DNA BASES; STUDIED WITH HAM/3 - Yuji Takahata	18
A ENERGIA CONFIGURACIONAL EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ELETROLITOS 1:1 E 2:2 - Léo Degréve	19
RELATION AND DISTORTION AROUND A SILICON VACANCY A. Dal Pino Jr., J.S.E. Germano e A. Rosato	19
TESTES DA FÓRMULA DE LANDAU-LEVICH PARA ESPESSURA DE CAMADAS FINAS, PREPARADAS COM O MÉTODO SOL-GEL Nelcy D.S. Mcchallem e M.A. Aegerter	20
THE EXTENDED KOOPMANS' THEOREM FOCK OPERATOR AND GENERALIZED OVERLAP AMPLITUDES - Orville W. Day Júnior.....	20
ESTUDO DE MODELOS DO POLÍMERO POLITIAZILO PELA TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES - Albérico B.F. da Silva, Adélia J.A. Aquino, Lucinao de A. Soares Neto, Regina H.A. Santos e Milan Trsic	21
EXPLORAÇÃO DO MÉTODO HARTREE-FOCK INTEGRAL NA GERAÇÃO DE NOVA BASE ATÔMICA UNIVERSAL - Herbert F. M. da Costa, José R. Mohallem e Milan Trsic	21
APLICAÇÃO DA TRANSFORMAÇÃO DE CONTATO AO CÁLCULO DA ENERGIA VIBRACIONAL DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS - Suto, E. e Bassi, A.B.M.S.	22
LARGURA, POSIÇÃO E DEFEITO QUÂNTICO DE RESSONÂNCIAS NA COLISÃO ÍON-ELÉTRON - Daniel Pétrini e Eduardo Segre.....	22
POLIMERIZATION OF 5,6-INDOLEQUINONE: EDGE STATES AS INTRISEC DEFECTS IN BIOLOGICAL POLIMERS - Douglas S. Galvão e Marília J. Caldas	23
THE ELECTRONIC STRUCTURE OF CONJUGATED POLYMERS - Douglas S. Galvão e Cylon E.T. Gonçalves da Silva...	23

- . CÁLCULO DE INTENSIDADES NO IV PARA A MOLÉCULA DE C_2F_6 ATRAVÉS DA TRANSFERÊNCIA DO TENSOR POLAR DO FLUOR USANDO O MÉTODO DO VIZINHO MAIS PRÓXIMO - Márcia Miguel Castro Ferreira e Roy E. Bruns 24
- . SOBRE A NATUREZA DA GEOMETRIA MOLECULAR DE ALGUNS HIDRETOS TRIATÔMICOS - Rogério Custódio e Yuji Takahata 24
- . INFLUÊNCIA DO CARÁTER DIRECIONAL DOS ORBITAIS p NAS MOLÉCULAS NH_3 e PH_3 : UMA AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DE UM CONHECIDO MODELO PARA GEOMETRIA MOLECULAR - Angela Ramalho Custódio e Rogério Custódio .. 25
- . ANÁLISE DA DEPENDÊNCIA DOS FRAGMENTOS DA ENERGIA DE IONIZAÇÃO COM A FUNÇÃO DE BASE DE UMA SÉRIE ISOELETRÔNICA - Nelson H. Morgon e Rogério Custódio 25
- . GENERAL GROUP FORCE FIELD AND VIBRATIONAL MODE COUPLING OF $ZnX_2 \cdot 2CH_3CN$ AND $ZnX_2 \cdot 2CD_3CN$ (X = Cl, Br, I) - Yoshiyuki Hase 26
- . ESTUDO HAM/3 DE ORIENTAÇÃO EM SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA EM DERIVADOS MONO-SUBSTITUÍDOS DA 1,4-NAFTOQUINONA - Paolo Roberto Livotto e Yuji Takahata 26
- . A MOLECULAR ORBITAL STUDY OF MOLECULAR COMPLEXES OF $SbCl_5$ WITH C=O AND P=O LIGANDS - J.O. Machuca-Herrera and Y. Hase 27
- . SOBRE A CORRELAÇÃO ENTRE AS FLUTUAÇÕES DAS CARGAS ATÔMICAS EM UMA MOLÉCULA - Paulo Pitanga, Myriam S. Segre de Giambiagi e Mário Giambiagi 27
- . RELAXAÇÃO CONTROLADA DA FORMA METAESTÁVEL DO 1-NITRO-2-(FENILTIO) BENZENO POR AQUECIMENTOS SUCESSIVOS - Kumiko Koibuchi Sakane e Darwin Bassi..... 28
- . APLICAÇÃO DA TEORIA RRKM AO PROCESSO DE DECOMPOSIÇÃO DA MOLÉCULA DE ETANOL POR EXCITAÇÃO MULTIFOTÔNICA - HARRALD VICTOR LINNERT e JOSÉ M. RIVEROS..... 28

. A LIGAÇÃO QUÍMICA NOS HALOGENETOS DE Sn - Joice Terra e Diana Guenzburger	29
. ESTRUTURA ELETRÔNICA DAS ESPÉCIES Fe-NH ₃ , Fe-NH ₂ e Fe-NH - Joice Terra e Diana Guenzburger	29
. PROTEIN DYNAMICS AND REACTION RATES: MODE-SPECIFIC CHEMISTRY IN LARGE MOLECULES? - Jose N.Onuchic....	30
④ . SOBRE A ESTRUTURA DE SOLUÇÕES ELETROLITICAS - Léo Degrève	30
. OS GRAUS DE ASSOCIAÇÕES BINARIAS EM SOLUÇÕES AQUO SAS DE ELETROLITOS 2:2 - Léo Degrève	31
. ESTUDOS DE RESONÂNCIAS DE FESHACH EM COLISÕES DE ELETRONS COM MOLÉCULAS DE HIDROGÊNIO - Antonio J. R. da Silva , Luiz Marcos Brescansin e Marco A.P. Lima	31
. ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS LINEARES NA FAIXA DE ENERGIA INTERMEDIÁRIA - Lee Mu-Tao, E.P. Leal, L.E. Machado, M.A.P: Lima e L.M. Brescassin	32
. ESPALHAMENTO DE ELETRONS DE BAIXA ENERGIA POR H ₂ - EXCITAÇÕES ROTACIONAIS, DIFRACIONAIS E ROTO-VIBRACIONAIS - Lee Mu-Tao e Oswaldo Treu Filho	32
. EXCITAÇÕES ROTACIONAIS DE CH ₄ POR IMPACTO DE ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA - Marco Aurélio P.Lima, Luiz Marco Brescansin	33
. NÃO-UNIVERSALIDADE EM AGREGAÇÃO E A FORÇA COULOMBIANA - M.A.F. Gomes	33
. CORRELAÇÕES QUANTITATIVAS ENTRE ESTRUTURA E ATIVIDADE DE INIBIDORES IRREVERSÍVEIS DA ARGININA DES-CARBOXILASE - Kaline R.Coutinho e Alfredo M. Simas	34
. SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE SCHRODINGER MOLECULAR NA REPRESENTAÇÃO DO MOMENTO: INTEGRAIS DO PROBLEMA DE UM ELÉTRONS NO CAMPO DE VÁRIOS NÚCLEOS - Alfredo Mayall Simas.....	34

. EXCITAÇÕES ELETRÔNICAS 1(1S)-3(3S) E 1(1S)-3(1S) NO ÁTOMO HÉLIO POR IMPACTO DE ELÉTRONS - L.C.G. Freitas, K.A. Berrington, P.G. Burke e A.E.Kings- ton	35
. AFINIDADE PROTÔNICA DA MOLÉCULA DE AMÔNIA: UM ESTUDO AB INITIO COM TEORIA DE PERTURBAÇÃO (MÖL- LER-PLESSET) - Luiz Carlos Gomide Freitas	35
. PROTONAÇÃO DE MOLÉCULAS INTERESTELARES - (C) _n - LINEAR - Nestor Correa e Luiz Miguel Reyes	36
. CARACTERIZAÇÃO DA CURVA DE ENERGIA POTENCIAL PARA O ESTADO EXCITADO D ² π DO NH ⁺ - Alejandro Lopez Castillo, Adélia Justina Aguiar Aquino e Fernando Rei Ornellas	36
. ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS DE BAIXAS ENER- GIAS POR MOLÉCULAS DE ÁGUA: UM CÁLCULO AB-INITIO ITERATIVO - L.E. Machado, M.A.P. Lima e L.M. Brescansin	37
. ESTUDIO DEL ESPECTRO ELECTRONICO Y ESTADOS EXCITA- DOS DEL CF ₃ C(O)Cl y CF ₃ OOCl - E. Ottavianelli, S. Maluendes, A.H. Jubert e E.A. Castro	37
. ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICION FOTOQUIMICA DEL ANHIDRIDO PERFLUOROSUCCINICO - E. Ottavianelli, A.H. Jubert e E.A. Castro	38
. TOPOLOGIA DE LA DENSIDAD ELECTRONICA EN LA INTE- RACCION ENTRE AGUA Y CATIONES METALICOS - Omar G. Stradella, Raúl E. Cachau y Eduardo A. Castro....	38
. SUMA DE DESARROLLOS SEMICLASICOS 1/N ASINTOTICOS DIVERGENTES - S.A. Maluendes, F.M. Fernández y E.A. Castro	39
. CALCULO SEMIEMPIRICO DE LA INTERACCION H-H ₂ O SO- BRE SUPERFICIES MONOCRISTALINAS Pt(100) Y Pt(111) G.L. Estiú, S.A. Maluendes, E.A. Castro y A.J. Arvía	39

ATOMIC PROPERTIES THROUGH EXTENDED THOMAS-FERMI-DIRAC-WEIZSACKER THEORY - Mário D. Glossman and Eduardo A. Castro	40
ON THE SEMICLASSICAL APROXIMATION TO MOLECULAR COLLISIONS - Francisco M. Fernández and Eduardo A. Castro	40
AFINIDADE PROTÔNICAS EM FASE GASOSA: UM ESTUDO AB INITIO - L.C. Gomide Freitas & R.L. Longo	41
DECOMPOSIÇÃO DE ETANOL SOBRE ALUMINA: DESIDRATAÇÃO VS. DESIDROGENAÇÃO - R.L. Longo & L.C.G. Freitas....	41
SOBRE AS MÚLTIPLAS SOLUÇÕES DA EQ. HARTREE-FOCK - AS CONDIÇÕES DE ESTABILIDADE DO PROBLEMA NÃO-RES-TRITO DE POPLÉ-NESBET / - L.A.C. Malbouisson e J.D.M. Vianna	42
UM ETUDO SOBRE MÚLTIPLAS SOLUÇÕES DA EQUAÇÃO DE HARTREE-FOCK-ROOTHAN PARA OS SISTEMAS DE CAMADA ABERTA - R.M. Teixeira Filho e L.A.C. Malbouis-son	42
FOTOIONIZAÇÃO DA MOLÉCULA C_2H_4 VIA MÉTODO ITERATI-VO DE SCHWINGER - Luiz M. Brescansin, Luiz E. Machado e Marco A.P. Lima	43
THERMAL MOTION OF SMALL METALLIC PARTICLES IN AMORPHOUS MEDIA - O.L. Malta	43
EFFECTS OF DELOCALIZED MOLECULAR CORE ON THE AS-SIGNEMENTS OF RYDBERG STATES - Suely Meth and Mar- co Antonio Chaer Nascimento	44
VALORES DE SECÇÃO DE CHOQUE TOTAL PARA A INTERA-ÇÃO DE ELÉTRONS COM ÁTOMOS E MOLÉCULAS - José Car- los Nogueira	44

Estudo da reação de transferência de H: $O(^3p) + HCl \rightarrow OH + Cl$. E.L. Teixeira e H.H.R. Schor (Departamento de Química, ICEX, UFMG).

Os estados de ressonância do sistema colinear OHCl no intervalo de 250 kJ/mol acima do limite de reação foram calculados usando o método DIVAH (Diagonal-Corrected Vibrational Adiabatic Hyperspherical). Algumas das ressonâncias foram estudadas detalhadamente através da técnica de propagação temporal da função de onda. Essas ressonâncias foram também observadas classicamente em 3D, e correspondem a oscilações nas curvas de seção de choque em função da energia translacional para colisões com energia rotacional zero e parâmetro de impacto quase nulo. (CNPq, FINEP).

Structural Analysis of C-Peptide with an Extension of the Zimm and Brag Theory. Saul Jacchieri* and Robert Jernigan[§], *Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Química, [§]National Institutes of Health, National Cancer Institute.

Recente data about small peptides (PNAS, 82, 2349 (1985)) have shown that long range interactions may play a decisive rule in stabilizing α helices. This effect cannot be accounted for in Zimm and Brag Theory (ZBT) since the nucleation and propagation parameters are environment independent. We have used matrix algebraic rules that enable us to include up to ten neighbors. Each matrix element represents one structure, and not the random coil or α helix like in ZBT. In this way we have generated four high probability structures. Two of these agree closely with the X-ray structure of the C-peptide. We intend to apply this method to similar problems. Fogarty International Center, CNPq.

ANÁLISE E CLASSIFICAÇÃO DE SOLUÇÕES MÚLTIPLAS DOS SISTEMAS CO E CN COM O MÉTODO HARTREE-FOCK NÃO RESTRITO - Generaldo S. Magela, L. A. C. Malbouisson(+) e J. D. M. Vianna - Departamento de Física - Universidade de Brasília - 70910 - Brasília - DF - Brasil.

Utilizam-se para classificar soluções Hartree-Fock - não Restrito condições de estabilidade obtidas com o Método-Função; com essas condições aplicadas aos sistemas CN e CO, estudam-se cinco das oito classes de soluções Hartree-Fock deduzidas com o uso da teoria de grupos.

(+) Endereço Permanente: Instituto de Física - UFBA - Rua Caetano Moura, 123 - 40000 - SALVADOR - Ba

Estudo de uma série de triterpenos pelo método CNDO/S. E.V.R. de Castro, J.R. de Sousa e H.H.R. Schor (Departamento de Química, ICEX, UFMG).

Uma série de triterpenos derivados do fridelin, $C_{31}H_{52}O$, foram estudados usando o método CNDO/S com interação de configurações. Um número máximo de dez configurações foi utilizado nos cálculos. As geometrias moleculares usadas, obtidas da literatura, foram determinadas por RX. A série de moléculas estudadas apresenta atividade antibiótica antitumoral. Os resultados obtidos permitiram o estudo comparativo da reatividade dessa série de moléculas. (CNPq - FINEP)

CONDIÇÕES DE ESTABILIDADE PARA SOLUÇÕES DO MÉTODO HARTREE-FOCK GENERALIZADO - Geraldo S. Magela e J. D. M. Vianna - Departamento de Física - Universidade de Brasília - 70910 - Brasília - DF - Brasil.

Com métodos usados na determinação de extremos em sistemas não lineares, obtêm-se condições de estabilidade para as classes de solução Hartree-Fock, TCSW (torsional spin-current wave), TSDW (torsional spin-density wave) e TSW (torsional spin wave). Apresenta-se a matriz Lagrangeana e a construção do sub-espço tangente construído a partir de spins-orbitais gerais (GSO) virtuais.

FÓRMULAS DE MATAGA E OHNO E CÁLCULO DE MOMENTO DIPOLAR EM MOLÉCULAS POLIATÔMICAS USANDO O MÉTODO CNDO - Delmiro B. Martinez(+) e J. D. M. Vianna - Departamento de Física - Universidade de Brasília - 70910 - Brasília - DF - Brasil

Usando como dados de referência a energia de ligação e o momento de dipolo experimentais de moléculas diatômicas procura-se a melhor combinação das expressões de Mataga e Ohno de forma a se obter uma parametrização do método CNDO conveniente para o cálculo de momentos dipolares em moléculas poliatômicas.

(+) Endereço Permanente: Instituto de Física - UFBA - Rua Caetano Moura, 123 - 40000 - SALVADOR - Bahia

ESTUDO DO EQUILÍBRIO TAUTOMÉRICO CETO-ENOL INCLUINDO EFEITOS DO SOLVENTE. R.L. Longo & L.C. Gomide Freitas* - Depto. Química - UFScar - São Carlos - SP - 13.560. Depto. Física UFPE - Recife-PE - 50.739

O equilíbrio tautomérico desempenha um papel importante na manutenção do código genético, como proposto por Löwdin. Além disso, a reatividade química de determinadas iminas é função direta da proporção de tautômeros no equilíbrio. A influência do solvente em tal equilíbrio é bem conhecida. Do ponto de vista teórico o equilíbrio tautomérico para o estado gasoso tem sido calculado com boa precisão por métodos *ab initio*, e a tendência qualitativa pode ser obtida com métodos semi-empíricos (MNDO e INDO/CI). Para o efeito do solvente, entretanto, os resultados teóricos são um tanto contraditórios. A teoria SCRF ("Self-Consistent Reaction Field") pode ser utilizada para tratar tais efeitos, e comparações entre os resultados fornecidos por essa teoria com os obtidos por outras teorias e com os dados experimentais podem prover um bom teste para a teoria SCRF. Os cálculos serão realizados à nível *ab initio*-SCRF, MNDO-SCRF e INDO/CI - SCRF.

SELETIVIDADE DAS CICLOADIÇÕES [4+2]: REAÇÃO DE DIELS-ALDER ENTRE PENTADIENO E QUINONAS SUBSTITUÍDAS. R.L. LONGO* & L.C. GOMIDE FREITAS - Depto. Física - UFPE - Recife-PE - 50.739 - *Depto. Química - UFScar - São Carlos - SP-13.560

A reação de Diels-Alder é de importância fundamental para a síntese orgânica. Logo, esta reação tem sido bastante estudada tanto experimental quanto teoricamente. Entretanto, somente em 1976 que foi proposta uma teoria que utilizava índices de orbitais moleculares para a previsão da regio-seletividade de cicloadições [4+2]. Esta teoria foi intensamente testada, e forneceu resultados coerentes com dados experimentais. A aplicação de tal teoria para algumas recentes reações de pentadieno e quinonas substituídas (A.G. Correa, U. Brocksom & T.J. Brocksom) levou à resultados discordantes dos experimentais. O objetivo deste trabalho é obter melhores índices de orbitais moleculares para se calcular a regio-seletividade, bem como estudar os fatores (eletrônicos e/ou estéricos) que são a força diretora da seletividade desta reação.

A otimização completa da geometria e do perfil da reação (em fase "gasosa") é obtido com o método MNDO.

FUNDAMENTAL VIBRATIONAL FREQUENCY CORRELATION. III.
OUT-OF-PLANE MODES.

Ira Mark Brinn, Instituto de Química/UFRJ

The trends in the correlated out-of-plane vibrational frequencies in C_{2v} - C_{2h} isomer pairs as diverse as tetrahaloethylenes, tetrahalocyclobutadienes, tetrahalobenzenes and dideuteronaphthalenes is shown to be $\nu_{b_1} < \nu_{b_g}$ and $\nu_{a_2} > \nu_{a_u}$. These trends are explain-

ed on the basis of a simple symmetry relationship which is independent of the identity of the atoms within the isomers and only dependent on their positions. The model attributes to each vibrational mode figures of atomic dislocations with a given number of planal nodes. These nodes are associated with the separation of bonded atoms. Invariably the b_g modes have more nodes than the corresponding b_1 modes whereas the a_2 modes have more nodes than the corresponding a_u modes, thus explaining the observed and calculated trends.

Support: CNPq, NCE/UFRJ.

09.11

① ~~11/11~~

UM NOVO MÉTODO PARA OBTER INSTABILIDADES HARTREE-FOCK DO TIPO SINGLETTO. Arnaldo N. Brito, L. A. C. Malbouisson e J. D. M. Vianna - Departamento de Física - Universidade de Brasília - 70910 - Brasília - DF - Brasil.

Define-se a energia eletrônica E de um sistema molecular como uma função polinomial e valores reais definida sobre o corpo dos complexos. Mostra-se então que as condições necessária e suficiente para a existência de mínimo em E , conduzem de forma natural às instabilidades do tipo singleto obtidas por Cizek-Paldus com métodos de cálculo variacional. Indica-se como obter as instabilidades do tipo tripletto com a nova formulação.

ESTRUTURA ELETRÔNICA DA PROTEÍNA DE COBRE AZUL

Paulo Corrêa de Mello - Departamento de Química - PUC/RJ

Proteínas de cobre azul são agentes importantes de transferência de elétrons em sistemas biológicos. Estas proteínas podem ser divididas em dois grupos: grupo de transportadores de elétrons em que somente está presente um cobre (azul), ou grupo em que cobre do tipo azul e de outros tipos estão presentes (oxidases). O centro ativo (cobre azul) destas proteínas apresentam uma absorção intensa ao redor de 600 nm, um espectro EPR com valores de $A_{||}$ extremamente pequenos e um potencial de redução relativamente alto, na faixa de 200-500mv. Estas propriedades são muito diferentes dos centros análogos de cobre com simetria tetragonal. Cálculos preliminares mostraram que: 1- o N(His37) está ligado ao cobre pela perda do H da histidina; 2 - A diferença de energia entre o sistema com ligação Cu-N(His37) e o com ligação Cu-N(His87) é pequena; 3 - A ligação Cu-S é 50% mais forte do que a Cu-N(His37); 4 - Há uma mistura Cu-S ou Cu-N(His) mas nunca Cu-N-S(Cys). As características eletrônicas do centro ativo não mudam com ou sem a Met(92). Cálculos CI para determinação das transições eletrônicas serão realizados.

ESPAÇO ANTICOMUTANTE: UMA FORMULAÇÃO ALTERNATIVA PARA A DESCRIÇÃO DA ANTISSIMETRIA DA FUNÇÃO DE ONDA.

Kleber Carlos Mundim - CBPF/CNPq - Rio de Janeiro, RJ

Usando as propriedades de anticomutação dos elementos geradores de um espaço multilinear alternado G , de n -grau, definido por um produto N -linear dos espaços de Hilbert H ;

$$A : H \times H \times \dots \times H \longrightarrow G$$

apresentamos uma formulação alternativa para descrever a antissimetria da função de onda e o princípio de Pauli.

Discutimos também uma interpretação diferente para a descrição dos operadores de criação e aniquilação.

Como aplicação, calculamos a expressão para a energia eletrônica total de Hartree-Fock no estado fundamental.

EXCITAÇÃO ELETRÔNICA DO N_2 POR IMPACTO DE ELÉTRONS

I - RESULTADOS TEÓRICOS

C.E. Bielschowsky, M.A.C. Nascimento, *E. Hollauer
Instituto de Química da UFRJ

*Instituto de Química da UFF

Serão apresentados resultados teóricos para a Força do Oscilador Generalizada da molécula de N_2 ($X^1\Sigma_g^+$) na Aproximação de Born utilizando funções de onda moleculares calculadas a nível CI. Serão abordadas excitações aos estados $b'\Sigma_u^+$, $c'\Sigma_u^+$, $b'\Pi_u^+$, e $c'\Pi_u^+$.

Utilizou-se nos cálculos das funções de onda uma base contendo 58 funções, incluindo funções difusas s , p_x , p_y e p_z bem como funções de polarização d . Permitiram-se excitações simples e duplas em um espaço contendo os orbitais ocupados e orbitais virtuais $n\bar{\Pi}_u$, $n\bar{\Pi}_g$, $n\sigma_u$ e $n\sigma_g$.

Os resultados teóricos serão comparados com resultados experimentais obtidos no Laboratório de Impacto de Elétrons do Instituto de Química da UFRJ em outro trabalho apresentado neste Simpósio.

Os autores agradecem a FINEP, FUJB e CNPq.

EXCITAÇÃO ELETRÔNICA DO N_2 POR IMPACTO DE ELÉTRONS

II - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

G.G.B. de Souza, C.A. Lucas, A.C. de A. e Souza, C.E. Bielschowsky
Instituto de Química da UFRJ

Serão apresentados resultados experimentais de Força do Oscilador Generalizada para excitações eletrônicas da molécula de N_2 ($X^1\Sigma_g^+$) ao conjunto de estados finais $b'\Sigma_u^+$, $c'\Sigma_u^+$, $b'\Pi_u^+$, e $c'\Pi_u^+$.

Utilizou-se a técnica de feixes cruzados com uma energia de impacto de 1 KeV, a uma resolução em energia de 0.6 eV, para uma ampla faixa de momento transferido.

Os valores experimentais relativos de Seção de Choque Diferencial Inelástica foram obtidos numa faixa angular de 1.5 a 15.0 graus, e os resultados normalizados com o emprêgo de valores absolutos da Seção de Choque Diferencial Elástica existentes na literatura.

Os resultados experimentais serão comparados com resultados teóricos recentes na aproximação de Born-CI, apresentados em outro trabalho neste Simpósio.

Os autores agradecem a FINEP, FUJB e CNPq.

IONS CICLOBUTENILIO SUBSTITUIDOS POR GRUPOS ALQUILA: UM ESTUDO SEMI-EMPIRICO. Sérgio Emanuel Galembeck (Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP).

Visando contribuir para se esclarecer a natureza da ligação homoconjugativa no íon ciclobutenílio, (I), e a influência de substituintes na estrutura e estabilidade deste cátion, estudamos a estrutura eletrônica de (I) substituído por grupos metila e etila, e pela dissubstituição deste íon por grupos metila. Foi usado o método MINDO/3. Todos os cátions apresentam o anel de quatro membros não planar. A estabilidade dos cátions (I), monosubstituídos varia segundo: 4- < 1- < 2-, em desacordo com a predição da teoria PMO. Os cátions substituídos por grupos etila são mais estáveis que os íons (I) metil substituídos. A ordem de estabilidade dos cátions dimetil substituídos indica que a estabilidade destes cátions é determinada, em parte, por efeitos estéricos. Quando o anel de quatro membros é mantido planar, a ordem de estabilidade é a observada para cátions alílicos. Para os vários cátions substituídos, a soma das cargas no C₁ e C₃ é proporcional à distância entre estes átomos, indicando que a conjugação 1,3 influencia na determinação da estrutura deste cátion.

PROCESSOS NÃO ADIABÁTICOS EM COLISÕES ÁTOMO-MOLÉCULA DIATÔMICA. J.P. BRAGA, Departamento de Química, UFMG, Belo Horizonte, Brasil e J.N. MURRELL, School of Chemistry and Molecular Science, University of Sussex, Brighton, Inglaterra.

Estudos quânticos em duas superfícies de potencial foram feitos para o processo,



Para se obter uma convergência de 0.1% na probabilidade de transição foram necessários nove canais permitidos para os reagentes e vinte e sete não permitidos para os produtos. Funções de Morse foram usadas para a base vibracional. Para o cálculo da matriz de espalhamento propagamos as equações acopladas usando o método das derivadas logarítmicas.

Probabilidade de transição para o modelo "classical path" foram também calculadas. Neste modelo a matriz densidade eletrônica é propagada em paralelo com as equações de Hamilton. A comparação exata-aproximada será discutida.

* Agradecemos ao CNPq pelo apoio financeiro.

AN EXTENSION OF EMPIRICAL FORCE FIELD FOR MOLECULAR COMPLEXES WITH C=O LIGANDS. (J.O. Machuca-Herrera and Y. Hase, GEQV, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas).

Molecular mechanics force field calculations were carried out for molecular complexes of $SbCl_5$ with carbonyl ligands. The parametrization was first made for the free ligands molecules and afterward transferred, without modifications.

Conformational energies, rotational barrier heights, molecular structures were calculated for each conformer. The fundamental vibrational wavenumbers were evaluated by using the harmonic approximation. The thermodynamic functions, heats of formation and heats of reaction were also obtained.

The calculated force field reproduced well the experimental solid phase data available for these complexes. The agreement between the heats of reaction in the gas phase and the Gutman's Donor Number is also very good.

(FAPESP, CNPq)

ESTUDO TEORICO DA PROTONAÇÃO E FLUORAÇÃO DA ISONICOTINAMIDA. Sérgio Emanuel Galembeck, Elia Tfouni (Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP).

A isonicotinamida coordena-se a íons metálicos via nitrogênio do anel, atribuindo-se interações σ na ausência de retrodoação, e σ e π em sua presença, como ocorre no Ru(II). Visando contribuir para o esclarecimento dessas interações, estudou-se as moléculas de isonicotinamida livre, protonada e fluorada. Foi utilizado o método semiempírico MNDO, com otimização total da geometria. As moléculas com F ou F^+ ligados ao nitrogênio do anel têm seus comprimentos de ligação afetados em relação à isonicotinamida. O método prevê todas as moléculas com anéis planares, com o substituinte da posição quatro não coplanar, com ângulos diedros variando, com as diversas protonações do grupo amídico, de 20 a 90°, indicando pouca conjugação entre o grupo amídico e o anel. Os calores de formação indicam uma estabilização maior das moléculas fluoradas em relação às protonadas, enquanto que o oposto se verifica em relação às moléculas com F^+ ligado ao nitrogênio do anel. Os resultados obtidos são consistentes com uma estabilização da molécula fluorada por retrodoação π .

3
1

**TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS EM SISTEMAS BIOLÓGICOS:
DEPENDÊNCIA COM A DISTÂNCIA**

A. Arnóbio de S. da Gama, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 50000 - Recife, PE

A dependência com a distância da interação de transferência de carga entre um doador e um receptor ligados através de uma cadeia linear, está sendo estudada através de um modelo de um elétron, com um orbital por sítio e um mecanismo tipo super exchange, que é associado à interação através das ligações. A partir da equação de Dyson, utilizando o método das funções de Green na representação dos sítios e uma técnica de renormalização, uma expressão para a interação efetiva entre o doador e o receptor é obtida em função de parâmetros tipo Hückel α e β e da energia do estado localizado em relação à banda de energia associada à cadeia de ligantes. Resultados numéricos para sistemas reais serão apresentados e discutidos. CNPq

STUDY OF SOME PROPERTIES OF THE GENERATOR COORDINATE METHOD THROUGH A MODEL PROBLEM. José Rachid Mohallem, Departamento de Física, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais.

The problem of the H atom in a linear radial field is used to study some aspects, formal and technical, of the Generator Coordinate Method, when the generator function is a Gaussian.

The spectrum of the overlap Kernel, the character $(L_{\alpha}^2$ or non- L_{α}^2) of the weight function and the role of $\Psi(0)$ on the quality of the wave function are focused. All the conclusions seem to be extensible to the general problem of representing atomic orbitals by Gaussian superpositions.

(CAPES)

VALÊNCIA MIXTA E ACOPLAMENTO VIBRÔNICO

Luis Reyes e Jaime Rössler

Apresentamos um formalismo não adiabático para processos de transferência eletrônica inter- e intramolecular. Estudam-se os mecanismos de transferência através de túnel quântico e por estados de condução intermediários. O problema de autovalores, envolvendo dois estados eletrônicos e, em princípio, infinitos modos fonônicos acoplados, é resolvido exatamente através de um método de expansão em frações continuadas de natureza matricial. O modelo é estendido à descrição de suscetibilidade elétrica e à transferência em estados eletrônicos excitados.

OBSERVAÇÕES SOBRE QUESTÕES DE CINÉTICA QUÍMICA TEÓRICA II. Willy Günter Engel. (FAPA e FAPCCA, Porto Alegre, RS).

São trazidos exemplos adicionais de equações diferenciais ordinárias de segunda ordem da Cinética Química, incluindo o caso em que a equação se apresenta na forma genérica $\ddot{\xi} = r'(\xi)\dot{\xi}$, implicando $\mathcal{F} = ir'(\xi)\dot{\xi}$, a "força química" dependente da velocidade (i =inércia química global). Não obstante (analogia com sistemas mecânicos!), é possível considerar formalmente a RQ (reação química) como "sistema conservativo", com a "energia potencial química fictícia"

$$V(\xi) = -\frac{1}{2}i[r(\xi)]^2 + C \quad (C=\text{constante arbitrária de integração}).$$

Mas fisicamente a RQ continua "dissipativa": $\Delta F_{\tau, V}$ (liberação de energia livre de Helmholtz a temperatura e volume constantes) igual ao dobro da variação de "energia cinética química". A "dissipatividade" da RQ ainda permite estabelecer uma "função de dissipação química": $\mathcal{P}(\xi, \dot{\xi}) = \int ir'(\xi)\dot{\xi}d\xi$. A "conjetura de Prigogine", aplicada aqui à RQ, é rediscutida, e se mostra ainda que a "inversão do processo" implica um "caminho de volta" diferente do de "ida", com uma força química "contra-motriz" apreciável (não infinitesimal), o que aliás caracteriza a RQ como processo irreversível.

CARACTERIZAÇÃO TEÓRICA DA SÉRIE DE RYDBERG nd_{π} PARA A MOLECULA DE TRANS-BUTADIENO. Eduardo Hollauer e Marco A. C. Nascimento* - *IQ-UFRJ, IQ-UFF

Observa-se uma série de Rydberg para a molécula de trans-butadieno que tem sido alvo de discussões quanto à caracterização. São possíveis, com base no espectro ótico, duas caracterizações: ns e nd_{π} . Recentemente, esta série foi caracterizada por Taylor et al, através de estudos de polarização no espectro de multifotons, como uma série do tipo nd_{π} . Realizamos cálculos "ab initio" para o estado excitado de valência 2^1A e cálculos em nível de interação de configurações para os 4 primeiros estados de Rydberg da série. Utilizou-se, para tanto, base contendo $3s-2p$ para o carbono, $2s$ para o hidrogênio, adicionando-se 4 funções difusas p e 16 difusas d_{xy} e d_{xz} . Os resultados mostram boa concordância com os valores experimentais.

(CNPq)

POTENCIAIS DE IONIZAÇÃO DA BENZALANILINA. Ana Karla Marques Fernandes, Luci Martins Viana (IQ-Universidade Federal Fluminense) Aurea Echevarria (Dept^o de Química-Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro)

Neste trabalho foi usado o método HAM/3 para calcular os potenciais de ionização da benzalanilina, o valor usado para o ângulo de torção $\theta(N-\Phi)$ foi de $52,0^\circ$ /Traetteberg, M. et al. J. Mol. Struct. 395, 48(1978)/. Os cálculos forneceram os valores de $HOMO_1=8,5$; $HOMO_2=9,0$; $HOMO_3=9,1$; $HOMO_4=9,2$; $HOMO_5=9,7$; $HOMO_6=10,8$ eV sugerindo que os orbitais 2-4, provavelmente, devem ser degenerados.

Estes resultados concordam razoavelmente com os dados de PES/Bally, T. et al. Helv. 486, 59(1976)/ que preveram para $\theta(N-\Phi) < 90^\circ$, respectivamente, os potenciais 8,21; valores em torno de 9,3 para os tres orbitais seguintes; 10,06 e 11,06 eV.

(NPD-UFF) (CNPq)

Na₂: ESTUDO DOS TRÊS PRIMEIROS ESTADOS ¹ +_g. Juan J. G. Oreiro e Marco A. C. Nascimento - Departamento de Físico-Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Tendo em vista a caracterização dos estados excitados (2) ¹ +_g e (3) ¹ +_g, foi feito um estudo preliminar do estado fundamental do Na₂. Utilizando-se funções de onda RHF, MCSCF (GVB) e CI foram identificadas as contribuições de diversas configurações para a energia total, energia de dissociação, distância de equilíbrio etc. Com base nesses resultados foram realizados cálculos CI para os estados excitados. As curvas de potencial foram comparadas com outros cálculos "ab initio", com semi-empíricos e com resultados experimentais, sendo de excelente qualidade.

(CNPq)

Na: SEÇÃO DE CHOQUE PARA FOTOIONIZAÇÃO E POLARIZABILIDADE DINÂMICA. Suely Meth e Marco A.C. Nascimento - Departamento de Físico-Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

O método utilizado baseia-se no emprego de base discreta para representar os estados ligados e no contínuo, através de funções de onda MCSCF + CI. Com a representação obtida, constrói-se aproximação da polarizabilidade dinâmica, que, continuada analiticamente por aproximantes de Padé, converte-se em sua forma complexa. Neste ponto é possível obter-se as seções de choque e polarizabilidades dinâmicas. A alta polarizabilidade do Na torna-o ideal para cálculos comparativos, já que bons resultados foram obtidos para sistemas como H, Li e Li, onde a ausência de orbitais de simetria "p" garante a baixa polarizabilidade.

(CNPq)

MODELOS DE ESTADOS DE TRANSIÇÃO CALCULADOS POR MECÂNICA MOLECULAR. Peter Rudolf Seidl e Paulo Sergio da Silva Pinto, Seção de Química, Instituto Militar de Engenharia.

A mecânica molecular proporciona valiosas informações sobre moléculas em seus respectivos estados fundamentais. Seu emprego é limitado, entretanto, no estudo de estados de transição pela falta de parâmetros adequados (até hidrocarbonetos tem sido utilizados como modelos de reagentes ou intermediários). A recente confirmação de que a estereoquímica de reações de cetonas reflete bem o curso de reações que procedem através de intermediários carbocatiônicos correspondentes sugere a sua utilização como modelos em mecânica molecular. Utilizando cloretos para reagentes e produtos e cetonas para intermediários conseguimos racionalizar resultados aparentemente discrepantes entre a solvólise de diferentes moléculas do tipo norbornano. (CNPq)

INTERAÇÕES SUBSTRATO-SOLVENTE: UM ESTUDO COMPARATIVO ENVOLVENDO AS DIVERSAS CONFORMAÇÕES DO ADN.

MARÇAL O. NETO, FRANCISCO XAVIER SAMPAIO
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

É tratado o problema da interação dos diversos tipos de dupla-hélicés dos ácidos desoxiribonucleicos (ADN) com moléculas de água objetivando compreender conformações preferenciais destes sistemas em função da taxa de hidratação do meio envolvente. O procedimento adotado consiste no cálculo de energias eletrostáticas como resultante de termos de interação multipolo-multipolo entre os dois sistemas. A expansão policêntrica de multipolos da molécula de água e dos constituintes do ADN é obtida a partir das distribuições contínuas de densidade eletrônica calculadas via o método AB-INITIO SCF.

(Trabalho em parte financiado pelo CNPq).

5
1

HOLE-HOLE INTERACTION IN DIATOMIC MOLECULE (Abel Rosato, José Silvério Edmundo Germano e Arnaldo Dal Pino Junior, Departamento de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), CTA - 12225 - São José dos Campos, SP)

The energy necessary to remove an electron from the valence orbitals of diatomic molecules when there is already an hole in other valence orbitals of these molecules is calculated. With these data it is possible to calculate the Auger energy of these molecules and to identify the Auger energy transitions obtained experimentally.

"MIGRAÇÃO IÔNICA EM FILMES DE ÓXIDOS : SiO₂ AMORFO"

R.Longo & A.M.Simas* - Departamento de Química, UFSCar - São Carlos, SP - 13560 e *Departamento de Química Fundamental - UFPE, Recife, PE - 50739.

Os modelos para a explicação do crescimento de filmes contínuos de óxidos são basicamente dois: 1º Modelo de intercâmbio de posição e, 2º Modelo da migração iônica. Normalmente é aceito que a aplicação do primeiro modelo está restrita ao crescimento das primeiras camadas do filme. Já o segundo modelo seria utilizado para se explicar o crescimento das camadas subsequentes. O postulado básico deste último é que o crescimento do filme ocorre pela passagem de metais através da interface metal/filme sólido, constituindo defeitos no filme, e pela subsequente migração destes. Tal migração, segundo o modelo, se dá por saltos, geralmente intersticiais, através de uma barreira de energia U_0 . Aplicando-se a estatística de Boltzmann, conhecendo-se U_0 e assumindo-se uma dependência linear da altura da barreira com o campo elétrico através do filme, obtém-se equações para a cinética de crescimento do filme sólido concordantes com a experiência.

O presente trabalho simula o filme de SiO₂ amorfo através do modelo de agregados ("cluster"), com as seguintes distâncias interatômicas: Si-O = 1,6Å, O-O = 2,6Å.

O campo elétrico é incorporado no operador de Fock dos métodos MNDO e INDO-CI e a altura da barreira para a migração intersticial de "Si⁴⁺" é calculada em função do campo elétrico e da geometria do interstício. Com isso pretende-se obter a forma da barreira e sua dependência com o campo e verificar se as hipóteses do modelo de migração iônica são razoáveis. Apoio: FINEP CNPq LCC-CCEN-UFPE

UM ESTUDO AB INITIO EM HCN...HCN.

C.A.TAFT, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, RJ, Brasil; J.G.R.TOSTES, Departamento de Físico-Química, UFF, Niterói, RJ, Brasil e Instituto de Química, UNICAMP, SP, Brasil.

Um estudo com várias bases ab initio foi realizado no complexo HCN...HCN. Dois resultados relevantes: (i) otimização de geometria (OCG) com 4-31G revelou-se muito próxima àquela obtida com base de grande porte, TZ+P. Isto sugere que OCG dos membros da série $HC_nN...HC_nN$ ($n=1,3,5,\dots$) de nosso interesse (Taft, Tostes, Ramos, J.PHYS.CHEM., aceito), poderão ser realizadas com base 4-31G; (ii) a base 6-31G^(*), com apenas orbitais p no hidrogênio de ponte, como única função de polarização, é mais bem balanceada que a base maior, 6-31G*, com funções de polarização d em todos os átomos pesados. Isto foi verificado com auxílio de análise de população de Mulliken para o hidrogênio da ponte de hidrogênio, tal como sugerem Seel e del Re (INT.J.QUANT.CHEM.30,563(1986)). (CNPq).

SIMILARIDADE DAS LIGAÇÕES C-F EM DIFERENTES MOLÉCULAS. Roy E. Bruns (Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas) e J.M.Moita Neto (Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí)

O estudo teórico das ligações C-F em diferentes moléculas deve traduzir a similaridade esperada com base em dados experimentais e em nossa intuição química.

Utilizando orbitais moleculares localizados calculados com funções de onda CNDO, comparamos as ligações C-F em diferentes moléculas usando apenas a combinação dos orbitais atômicos do carbono e flúor participantes da ligação. O produto escalar e o módulo da diferença entre vetores foram utilizados como critério para determinar a similaridade entre as ligações C-F.

Para os fluormetanos obteve-se que a medida que se substitui os hidrogênios por flúor na molécula, diminui a similaridade com a ligação C-F do CH_3F . A menor similaridade encontrada na estrutura eletrônica das ligações C-F é entre o CH_3F e CF_4 .

TRANSFERÊNCIA POR SEMELHANÇA DE ORBITAIS MOLECULARES LOCALIZADOS DO FLÚOR. Roy E. Bruns (Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas) e J.M.Moita Neto (Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí).

Utilizando-se quantidades invariantes a transformações rotacionais nos tensores polares atômicos experimentais, e os coeficientes dos orbitais moleculares localizados do flúor, para as moléculas CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 , CF_2O , $1,1\text{-C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, $\text{cis-C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ e $\text{trans-C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, aplicou-se a regressão dos mínimos quadrados parciais na previsão de invariantes a partir dos orbitais moleculares localizados. Outro modelo foi construído também para a previsão de invariantes, onde utilizou-se invariantes calculados de tensores polares CNDO no lugar de orbitais moleculares localizados. Esse modelo apresentou-se mais adequado para a previsão de invariantes rotacionais dos tensores experimentais. (CAPES/PICD)

TENSORES POLARES DE CARBONOS E ELETRONEGATIVIDADE DOS SUBSTITUINTES EM MOLÉCULAS $\text{CH}_n\text{X}_{4-n}$ - Benício B. Neto (Depto. de Química Fundamental, UFPE), Márcia M.C. Ferreira, Roy E. Bruns (Instituto de Química, UNICAMP) e Ieda S. Scarminio (Depto. de Química, UEL)

Uma análise de componentes principais de cinco invariantes dos tensores polares experimentais de um grupo de átomos de carbono foi realizada. A primeira componente principal, correspondendo a 81% da variância total, correlaciona-se muito bem com uma função linear das eletronegatividades dos substituintes em moléculas de fórmula $\text{CH}_n\text{X}_{4-n}$, sendo X um halogênio e $n = 0, 1, \dots, 4$. Esta relação pode ser útil na determinação dos sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais de moléculas deste tipo. (CNPq, FAPESP, FINEP)

ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS DE PARÂMETROS DE TENSORES POLARES EXPERIMENTAIS - Roy E. Bruns, Márcia M.C. Ferreira (Instituto de Química, UNICAMP) e Benício B. Neto (Depto. de Química Fundamental, UFPE)

Um grupo de 158 tensores polares atômicos experimentais de um conjunto de 50 moléculas foi submetido a uma análise de componentes principais. Cada tensor foi representado por um ponto num espaço multidimensional onde cada eixo corresponde a um invariante do tensor polar. A análise mostrou que os tensores se agrupam em classes correspondendo a hidrogênios, a carbonos, e a heteroátomos terminais. A componente principal mais importante permite discriminar vários grupos de tensores de acordo com a eletronegatividade dos átomos envolvidos. A segunda (num dos casos a terceira) componente depende principalmente da anisotropia do tensor polar e reflete o tipo de hibridização dos átomos correspondentes aos tensores em questão. (CNPq, FAPESP, FINEP)

THE RELATION AMONG THE PES, EA AND UV OF SOME DNA BASES; STUDIED WITH HAM/3. Yuji Takahata, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154, 13.081 Campinas, São Paulo.

The semi-empirical MO method HAM/3 (Hydrogenic-Atoms in Molecules, version 3) can be used to calculate mainly ionization potentials (PES-photoelectron spectroscopy), electron affinities (EA), and excitation energies (UV-spectroscopy). Since experimental data are available for all the three cases (PES, EA and UV) for some molecules, it is interesting to investigate whether the HAM/3 calculations give agreement in all three cases or not. Some DNA bases are chosen for the study. We take uracil as an example. It's PES values are, (experimental values are in parentheses), 9.67 (9.59), 10.06 (10.12), 10.47 (10.56); it's EA's are -0.37 (-0.19), -0.91 (-1.59), -3.17 (-3.99); it's UV values are 3.61 (4.01), 4.73 (4.74), 5.22 (5.17) where all numerical values are in unit of eV. Mutual relations among PES, EA and UV are discussed in detail. (CNPq, FAPESP, FINEP).

4

A ENERGIA CONFIGURACIONAL EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ELETROLITOS 1:1 E 2:2.

Léo Degrève

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo

Soluções aquosas de eletrólitos 1:1 e 2:2 foram simuladas pela dinâmica molecular afim de se estudar a influência da carga iônica e do potencial de interação de curto alcance sobre a energia configuracional. Os íons esféricos de raios 0.425 nm interagem através das forças coulombianas e de Lennard-Jones a 300K e para concentrações entre 0.1 e 1.0M. A energia configuracional, negativa, estabiliza as fases. A estabilidade aumenta com a intensidade das forças de curto alcance, com a carga iônica e com a concentração. Quando as forças de curto alcance são fracas, a soma da energia configuracional e da energia cinética média é positiva entretanto esta situação é invertida quando as forças de curto alcance são mais intensas. As diferenças com as energias configuracionais de sais fundidos e de cristais iônicos sugerem que transições de fase devem ocorrer devido a instabilidades estruturais. (CNPq)

RELAXATION AND DISTORTION AROUND A SILICON VACANCY

A. Dal Pino Jr., J.S.E. Germano, A. Rosato
Departamento de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica - São José dos Campos - S.Paulo - Brasil
C.P. 12225

The Hartree-Fock method has been used to study the relaxation and the distortion induced by a single vacancy in an otherwise perfect silicon lattice.

The vacancy and its environment are simulated by hydrogen-terminated silicon clusters (Si₄H₁₂). The total energy is minimized with respect to the displacement of vacancy's nearest-neighbors.

Results show that the displacements of the defect's next nearest-neighbors are significant and they can not be neglected. Calculations using larger clusters are underway. (FINEP).

TESTES DA FÓRMULA DE LANDAU-LEVICH PARA ESPESSURA DE CAMADAS FINAS, PREPARADAS COM O MÉTODO SOL-GEL. Nelcy D.S. Mohallem e M.A. Aegerter, Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Utilizamos o processo sol-gel para deposição de camadas finas sobre vidros com espessura controlada, pela técnica "dip-coating" a partir de soluções organometálicas. A espessura dessas camadas depende de vários parâmetros relacionados com a velocidade de retirada do substrato de dentro da solução e com as propriedades da mesma. Alguns modelos teóricos hidrodinâmicos têm sido propostos para camadas de SiO_2 , partindo-se da teoria clássica de Landau-Levich para líquidos viscosos ideais, cuja equação é:

$$t = 0,544(Nca)^{1/6} \left(\frac{\eta V}{\rho g} \right)^{1/2}$$

onde t é a espessura do filme, Nca o número capilar, η a viscosidade, V a velocidade de retirada, ρ a densidade e g a aceleração da gravidade. Através de uma aproximação semi-empírica e com uma grande variação de parâmetros, testamos esta fórmula para diversas camadas, tais como SiO_2 , TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ e BaTiO_3

THE EXTENDED KOOPMANS' THEOREM FOCK OPERATOR AND GENERALIZED OVERLAP AMPLITUDES

Orville W. Day Junior
Instituto Tecnológico de Aeronáutica

The generalized overlap amplitudes between an N -particle wavefunction of a quantum system and the $(N-1)$ - particle wavefunctions,

$$f_i(x) = N^{1/2} \langle \psi_i^{N-1}(x_2 \dots x_N) | \psi^N(x_1 \dots x_N) \rangle,$$

appear in the spectral resolution of the one-particle Green's function and in the one-particle reduced density matrix of that state. This set normally involves linear dependencies between its members.

We show that these overlap amplitudes are eigenfunctions of a Hartree-Fock-like one-particle operator, with Coulomb and exchange terms, whose eigenvalues are the ionization energies of the original wavefunction and also discuss how to deal with the linear dependency problem.

ESTUDO DE MODELOS DO POLÍMERO POLITIAZILO PELA TEORIA DOS ORBITAIS MOLECULARES. Albérico B.F. da Silva, Adélia J.A. Aquino, Luciano de A. Soares Neto, Regina H.A. Santos e Milan Trsic (Instituto de Física e Química de São Carlos - USP).

O polímero politiazilo, $(SN)_x$, espécie química de grande interesse, é o único exemplo de condutor elétrico polimérico intrínseco e supercondutor em temperaturas próximas ao zero absoluto. Tem ainda comportamento de metal quase unidimensional, sendo a condutividade ao longo da cadeia polimérica três ordens de grandeza maior que no sentido transversal.

Através de uma abordagem a nível molecular, empregando o método de cálculo MNDO, procura-se compreender como a estrutura eletrônica dos fragmentos do $(SN)_x$ se relaciona com suas propriedades. Além disso, realiza-se um estudo do polímero politiazilo dopado com cloro. A geometria do aduto polímero - Cl_2 é otimizada com o resultado da distância S-Cl de 2 Å. Uma fraca ligação S-Cl é criada e uma carga negativa é transferida do polímero para os átomos de cloro. Esta transferência de carga é de um caráter não local, originando um efeito de polarização ao longo da estrutura polimérica.

CNPq, CAPES

EXPLORAÇÃO DO MÉTODO HARTREE-FOCK INTEGRAL NA GERAÇÃO DE NOVA BASE ATÔMICA UNIVERSAL. Herbert F.M. da Costa (IFQSC-USP), José R. Mohallem (ICEX-UFMG) e Milan Trsic (IFQSC-USP).

Em trabalho anterior [1] foi proposto bases atômicas universais pelo método Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock (GHW-HF), ou Hartree-Fock integral, tanto com funções de base Gaussianas, como do tipo Slater.

As funções peso $1s$ da base do tipo Slater apresentam "nós" igualmente espaçados. Neste trabalho, utiliza-se esses "nós" como pontos de discretização da equação GHW-HF para gerar uma nova base universal do tipo Slater para os átomos de H até Ar. Os resultados para energia eletrônica total são apresentados.

[1] H.F.M. da Costa, M. Trsic e J.R. Mohallem, Mol. Phys. **60** (1987).
(CNPq, CAPES, FAPESP)

APLICAÇÃO DA TRANSFORMAÇÃO DE CONTATO AO CÁLCULO DA ENERGIA VIBRACIONAL DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS. Suto, E. e Bassi, A.B.M.S. Instituto de Química da UNICAMP.

O principal objetivo deste trabalho é aplicar, em um problema simples, um método alternativo de teoria de perturbação que, embora pouco conhecido no país, é antigo e extremamente útil na interpretação física das anarmonicidades espectrais no infravermelho, podendo ser utilizado tanto para frequência como para intensidade. Aliás, trata-se do único método usado para interpretações mecânico-quânticas rigorosas de efeitos espectrais que escapam à aproximação biharmônica. Neste trabalho, entretanto, não fazemos tais interpretações. Suto E. defendeu tese de mestrado dedicada ao estudo do embasamento físico-matemático do método em si, desenvolvendo inclusive formalismo e expressões matemáticas próprias, que foram testadas por comparação com resultados obtidos por teoria de perturbação convencional. Visando facilitar a compreensão do modo de utilização e das potencialidades deste método, bem como divulgá-lo, neste trabalho o método é exemplificado através do cálculo da energia vibracional de moléculas diatômicas, devendo ser apresentadas as expressões algébricas finais que fornecem as energias de tais moléculas, em aproximações de ordem nula, primeira e segunda. Tais expressões serão criticamente comparadas com suas análogas bem conhecidas, obtidas pelo método Rayleigh - Schrodinger. Suto E. agradece o apoio financeiro do CNPq.

LARGURA, POSIÇÃO E DEFEITO QUÂNTICO DE RESSONÂNCIAS NA COLISÃO ÍON-ELÉTRON.

Daniel Pétrini (Observatório de Nice, França e Observatório Nacional do Rio de Janeiro, RJ).

Eduardo Segre (Depto. de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, S.J. Campos, SP).

Realizamos um estudo sistemático das ressonâncias na colisão BIII + elétrons e CIV + elétron, calculando a série $1s^2 2p n\ell 1,^3P^0$ para a primeira e as séries $1s^2 2p n\ell 1,^3P^0$; $1s^2 2p n\ell 1,^3S^e$ e $1s^2 2p n\ell 1,^3D^e$ para a segunda. Aqui $n = 4, 5, 6$ e $\ell = s, p, d, f$. O método utilizado é do cálculo da matriz de reatância em acoplamento forte, com os programas de cálculo do University College de Londres. Apoio FINEP.

POLYMERIZATION OF 5,6 - INDOLEQUINONE: EDGE STATES AS INTRINSEC DEFECTS IN BIOLOGICAL POLYMERS.

Douglas S. Galvão - IFGW - UNICAMP e Marília J. Caldas - IF - USP

Although structure and composition of melanins are not well characterized, there are no doubts that the molecular units involved are related to indolequinone. In this work we study, based on Huckel's formalism, the electronic aspects of polymerization tendency (monomer, dimer, trimer, ..., infinite polymer) of some molecules related to indolequinone. The choice of the method, firstly, gives continuation to Pullman and Pullman's work, allowing a comparative study of the whole group, using the same parameters. secondly, the simplicity of this method, associated with good results obtained for conjugated molecules in general, permits us to perform a reasonably reliable initial study, because even the monomers geometry is not well defined.

The results we got from the band structure and density of states calculations (the first performed for these materials) do not confirm the previsions made from Pullman's extrapolation of molecular calculations (1960). An important conclusion of our work is that edge states, corresponding to well-known surface states in crystals, may play a fundamental role as intrinsic defects in finite size biopolymers. They act, as we have shown in this particular case of eumelanin, as deep level (mid-gap) defects. Their role in the chemical and biological properties of biopolymers remains to be fully investigated. However, if an analogy with similar cases in surface physics is allowed, this role may be more important than hitherto presumed.

THE ELECTRONIC STRUCTURE OF CONJUGATED POLYMERS

Douglas S. Galvão e Cylon E.T.Gonçalves da Silva - IFGW-UNICAMP

We have investigated the electronic properties of a class of conjugated molecules known as azines and the infinite chains of their associated polymers. We performed a systematic comparative study of the molecules using HMO, EHT and IEHT, and the extended versions of these models (HCO, EHCO) to handle the infinite polymers.

The calculations were carried out considering firstly only next neighbours interactions, and after that, extending the interactions to the fifth neighbours, the differences between the results obtained with these two types of calculations are larger in the polymeric rather than in the molecular case, showing the importance of considering interactions beyond those of next neighbours. This seems to have been neglected in some calculations for similar structures found in literature.

Our results also show that the polymers, which present well-differentiated electronic features (band structure, gap, etc) in EHT, suggest, considered in IEHT, a much more uniform behavior for the whole group. We have also analyzed the important role of the bonds distortions in the problem, as they modify the chemical behavior of polymers.

CÁLCULO DE INTENSIDADES NO IV PARA A MOLÉCULA DE C_2F_6 ATRAVÉS DA TRANSFERÊNCIA DO TENSOR POLAR DO FLUOR USANDO O MÉTODO DO VIZINHO MAIS PRÓXIMO. Márcia Miguel Castro Ferreira e Roy Edward Bruns. Universidade Estadual de Campinas, SP.

Os Tensores Polares (TP) para o átomo de Fluor foram calculados através do método semiempírico MNDO para uma série de moléculas de referência - CH_3F , CH_2F_2 , CHF_3 , CF_4 , NF_3 , F_2CO , 1,1, cis e trans difluoretileno- e para a molécula teste C_2F_6 . Uma análise dos invariantes desses tensores pela técnica do "vizinho mais próximo" permite selecionar, dentre as moléculas de referência, aquela que, no espaço dos invariantes, mais se assemelha à molécula teste. O tensor experimental desta molécula (no caso o CF_4) é então usado para prever as intensidades do C_2F_6 , com resultados superiores aos obtidos pelo procedimento tradicional de transferência direta do tensor polar do CH_3F .

SOBRE A NATUREZA DA GEOMETRIA MOLECULAR DE ALGUNS HIDRETOS TRIATÔMICOS. Rogério Custodio e Yuji Takahata, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

Através de cálculos ab-initio com funções de base STO-6G e vinculando-se o teorema virial, analisou-se a natureza da geometria das moléculas H_2O , CH_2 e BeH_2 . Verifica-se que o termo Vee é o responsável pelo mínimo da energia total. Uma partição de Vee mostrou que o termo mais significativo para o BeH_2 corresponde a minimização da repulsão eletrônica nos átomos de hidrogênio, enquanto que para CH_2 e H_2O , os mais significativos são aqueles pertencentes aos átomos de C e O e das ligações O-H e C-H. A nível de orbitais moleculares, aqueles que apresentam magnitudes mais significativas dessas componentes foram: $1b_2$ para o BeH_2 e $3a_1$ para CH_2 e H_2O . Estes resultados concordam com as hipóteses estabelecidas pelas regras de Walsh.(CNPq)

INFLUÊNCIA DO CARÁTER DIRECIONAL DOS ORBITAIS p NAS MOLÉCULAS NH_3 e PH_3 : UMA AVALIAÇÃO QUANTITATIVA DE UM CONHECIDO MODELO PARA GEOMETRIA MOLECULAR. Angela Ramalho Custodio e Rogério Custodio, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

O caráter direcional dos orbitais p tem sido utilizado para explicar grosseiramente a geometria de certas moléculas como NH_3 e PH_3 . Espera-se que, com esta hipótese, estas moléculas apresentem ângulos de ligação ligeiramente superiores a 90° devido ao caráter repulsivo dos hidrogênios. Através de cálculos ab-initio, considerando-se apenas orbitais p da camada de valência do N e P e orbitais 1s em cada átomo de hidrogênio, avaliou-se quantitativamente a viabilidade desta hipótese. As funções de base utilizadas para representar os orbitais atômicos foram do tipo STO-6G. O ângulo de equilíbrio de 120° mostra que com esta hipótese estas moléculas são planares e não piramidais como seria esperado e que as energias repulsivas determinam essa geometria(CNPq).

ANALISE DA DEPENDENCIA DOS FRAGMENTOS DA ENERGIA DE IONIZAÇÃO COM A FUNÇÃO DE BASE DE UMA SÉRIE ISOELETRÔNICA.

Nelson H.Morgon e Rogério Custodio, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. (CNPq)

Vinculando-se o teorema virial ao teorema de Koopmans, possibilita-se uma partição da energia de ionização, segundo a expressão: $I_i = t_i - \Delta T_i^+ - \Delta W_i$, onde I_i e t_i representam respectivamente as energias de ionização e cinética do i-ésimo orbital molecular(OM), ΔT_i^+ mostra o efeito de contração(>0) ou expansão(<0) da nuvem eletrônica e ΔW_i as características de ligação do i-ésimo OM. Neste trabalho iniciou-se o estudo da dependência dos fragmentos da energia de ionização com a função de base para uma série isoeletrônica com 14 elétrons. Comparando-se os resultados obtidos com funções do tipo STO-3G, 4-31G e DZ-Huzinaga, verificou-se que os resultados obtidos com estas duas últimas são consideravelmente semelhantes entre si. Funções STO-3G tornam-se semelhantes a estas apenas com a inclusão da 1ª derivada das f.de base.

GENERAL GROUP FORCE FIELD AND VIBRATIONAL MODE COUPLING OF $ZnX_2 \cdot 2CH_3CN$ AND $ZnX_2 \cdot 2CD_3CN$ (X = Cl, Br, I). Yoshiyuki Hase (GEqV, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas).

In the previous studies (Hase et al., Spectrosc. Lett., 9, 105, 177 [1976]), the vibrational spectra of $ZnX_2 \cdot 2CH_3CN$ and $ZnX_2 \cdot 2CD_3CN$, where X is Cl, Br and I, were investigated by application of Raman spectroscopy. The fundamental vibrations were analysed tentatively by consideration of mass effects of Cl, Br and I, assuming no kinematic and mechanical vibrational mode couplings, except for the irregular band positions found in $\delta(NZnN)$ and $\nu_s(Zn-N)$. In this communication, the normal coordinate analysis is reported for the titled compounds to examine the capabilities of the General Group Force Field, because previous calculations using Valence Force Field and Urey-Bradley Force Field did not provide numerical solutions. Based on the potential energy distributions obtained, the different types of vibrational mode couplings among three different halogen compounds are analysed to discuss the fundamental wavenumbers. The results are also compared with the molecular parameters obtained by MNDO calculations.

ESTUDO HAM/3 DE ORIENTAÇÃO EM SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA EM DERIVADOS MONO-SUBSTITUÍDOS DA 1,4-NAFTOQUINONA. Paulo Roberto Livotto (Departamento de Química-Universidade Federal de São Carlos) e Yuji Takahata (Instituto de Química-Universidade Estadual de Campinas).

O efeito de substituintes sobre a distribuição eletrônica molecular e a energia dos orbitais de fronteira proporcionam características específicas de orientação e reatividade químicas. Estudamos os efeitos de substituintes sobre a reatividade em reações nucleofílicas de diversos derivados da 1,4-naftoquinona ($C_{10}H_8O_2X$, X = H, CH_3 , OCH_3 , NO_2 , NH_2). Estes efeitos foram estudados com base em índices de reatividade baseados na teoria dos orbitais de fronteira calculados com o método semi-empírico HAM/3 (Hydrogenic Atoms in Molecules - versão 3) utilizando-se geometrias moleculares otimizadas com o método de mecânica molecular MM2. Os efeitos de orientação foram estudados os substituintes 2,5 e 6 e classificados conforme seus efeitos eletrônicos. As orientações determinadas estão em concordância com a informação experimental disponível. (CNPq, FAPESP e FINEP).

A MOLECULAR ORBITAL STUDY OF MOLECULAR COMPLEXES OF $SbCl_5$ WITH $C=O$ AND $P=O$ LIGANDS. J.O. Machuca-Herrera and Y. Hase, GEQV, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

Calculations for molecular complexes of $SbCl_5$ with some $C=O$ and $P=O$ ligands were made using the CNDO/2 molecular orbital method. The Slater exponents for the "spd" basis set were derived from Clementi optimized exponents. The molecular geometries of these complexes were optimized by molecular mechanics method.

The dipole moments calculated are in good agreement with some experimental values available for molecular complexes with $C=O$ ligands. The Gordon's break-down on total energy in bonded and non-bonded components are useful in the interpretation of the role of the non-bonded interactions, (Van der Waals and Electrostatic), in the stabilities of these complexes.

The localized of molecular orbitals, can be used to explain the nature of the $Sb-O$ coordination bond.

(FAPESP, CNPq)

SOBRE A CORRELAÇÃO ENTRE AS FLUTUAÇÕES DAS CARGAS ATÔMICAS EM UMA MOLÉCULA - Paulo Pitanga (Instituto de Física-UFRJ) Myriam M. Segre de Giambiagi, Mario Giambiagi (CBPF - RJ)

Analisam-se as características da correlação entre as flutuações das cargas eletrônicas de um par de átomos em uma molécula. Através da desigualdade de Schwarz para operadores randômicos no espaço de Hilbert, relaciona-se a maciez ("softness") de um átomo na molécula com sua valência e com a maciez dos outros átomos. Conclui-se que no caso geral esta correlação (que por sua vez origina a ligação química) é não-linear.

RELAXAÇÃO CONTROLADA DA FORMA METAESTÁVEL DO 1-NITRO-2-(FENILTIO)BENZENO POR AQUECIMENTOS SUCESSIVOS. Kumiko Koibuchi Sakane e Darwin Bassi, Departamento de Física do ITA - 12225 - São José dos Campos, SP.

Em substâncias orgânicas dimórficas, observamos a relaxação da variedade metaestável (β), com rapidez que é função da sua pureza. No 1-Nitro-2-(Feniltio)Benzeno, amostras obtidas por sementeira do destilado da forma estável (α) com sementes β , são muito mais estáveis que as obtidas do superfundido α , elevado a 220°C e semeado à temperatura ambiente. Estas últimas revelam, pelo espectro I.V., mutações que ocorrem com o tempo: semanas ou meses. Para explicar esse processo de transformação duas hipóteses foram formuladas: a) mutações locais geradas por núcleos residuais da forma α ; caso em que a amostra poderia ser caracterizada como mistura de β e α , com proporção crescente de α ; b) transformação da rede cristalina como um todo ao longo do tempo, num processo concomitante de variação da conformação molecular. Espectros I.V. de amostras de β , aquecidas até a fusão e recristalizadas reiteradamente e espectros de misturas de α e β em proporções de 100% a 20% de β , foram analisados. Os últimos mostram nitidamente a superposição dos espectros de α e β ao passo que os primeiros indicam modificações mais compatíveis com a hipótese (b). (FAPESP-FINEP)

APLICAÇÃO DA TEORIA RRKM AO PROCESSO DE DECOMPOSIÇÃO DA MOLÉCULA DE ETANOL POR EXCITAÇÃO MULTIFOTÔNICA.

Harrald Victor Linnert e José Manuel Riveros.

Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

A teoria RRKM foi utilizada para calcular uma estimativa da constante de decomposição unimolecular de etanol de modo a compreender os resultados obtidos a partir da excitação multifotônica vibracional. A decomposição do etanol (Can. J. Chem., 62 (7), 1380 (1984)) revela a presença de diversos canais competitivos de fragmentação que dependem da energia do laser e da pressão do gás, e que podem ser identificados como um processo de eliminação molecular (formação de etileno e água) e uma via de elevada endotermicidade, a cisão C-C. As constantes de reação foram calculadas seguindo o tratamento de P.J. Robinson e K.A. Holbrook (Unimolecular Reactions, Wiley, 1972) fazendo uso de uma integração em etapas sucessivas de incremento de energia. Os valores das densidades de energia e números de estados vibracionais-rotacionais foram obtidos através do método de Whitten-Rabinovitch. Vários modelos para o estado de transição, bem como o efeito das rotações, foram considerados para fins comparativos.

A LIGAÇÃO QUÍMICA NOS HALOGENETOS DE Sn. - Joice Terra e Diana Guenzburger (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas)

Muito pouco é conhecido sobre a ligação química nos compostos de Sn, apesar do grande número de substâncias contendo este elemento, que se liga aos mais variados tipos de radicais, orgânicos ou inorgânicos. Devido ao tamanho do átomo de Sn, estas moléculas não podem ser estudadas pelos métodos "ab initio" correlacionados convencionais. Neste trabalho, apresentamos resultados para o estudo da estrutura eletrônica dos halogenetos de Sn, SnX_4 ($\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ e I), pelo método auto-consistente Variacional Discreto, derivado da teoria do Funcional Densidade na aproximação de densidade local. Não são utilizados parâmetros empíricos. Os resultados mostram que a covalência da ligação Sn-X aumenta muito na direção $\text{F} \rightarrow \text{I}$. Foram calculados também valores para os parâmetros hiperfinos Mössbauer do Sn.

ESTRUTURA ELETRÔNICA DAS ESPÉCIES Fe-NH_3 , Fe-NH_2 e Fe-NH .

Joice Terra e Diana Guenzburger (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas).

Utilizando o método auto-consistente Variacional Discreto (que não usa parâmetros empíricos), na aproximação da densidade local, determinamos a estrutura eletrônica para as espécies: Fe-NH_3 , Fe-NH_2 e Fe-NH . Essas espécies foram obtidas experimentalmente, aprisionando-se átomos de ferro em matrizes congeladas de amônia e estudadas com o auxílio da espectroscopia Mössbauer no átomo de Fe. Os parâmetros hiperfinos medidos foram comparados com aqueles calculados por nós. Outro ponto de interesse é o fato da forte adsorção observada pela amônia numa superfície de ferro formando as espécies Fe-NH_2 e Fe-NH .

PROTEIN DYNAMICS AND REACTION RATES: MODE-SPECIFIC CHEMISTRY IN LARGE MOLECULES?

José Nelson Onuchic - IFQSC/USP, CP:369, 13560 S.Carlos-SP

Reactive events in proteins may be strongly coupled to a few specific modes of protein motion, or they may couple non-specifically to the dense continuum of protein and solvent modes. We summarize the evidence that at least some biologically important reactions can be described in terms of a few specific modes, and propose experiments to quantify the strength of coupling to the continuum. We also show that large entropic effects - solvent ordering, for example - can be rigorously incorporated in few-mode models without losing mode-specificity. Within our description the dynamics which determine chemical reaction rates can be summarized by a small number of parameters directly related to spectroscopic and thermodynamic data. Mode-specificity allows protein dynamics to contribute directly to the control and specificity of biochemical reaction rates.

To conclude we discuss how local modes (modes in the reactive sites) can be separated from "protein" modes in the photosynthetic bacteria reaction center.

Work supported FINEP and CNPq.

SOBRE A ESTRUTURA DE SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS

Léo Degrève

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo

Soluções eletrolíticas foram simuladas pela dinâmica molecular afim de detetar a existência de associações iônicas na distribuição espacial dos íons. No caso de um eletrólito 2:2, é possível observar que o número de primeiros vizinhos é maior que a unidade e que regularidades espaciais podem se propagar até distâncias de alguns diâmetros iônicos. Associações de vários clusters binários resultando em estruturas do tipo tetraédrico podem também ser detetadas. Associações entre três íons são também observadas freqüentemente.

CNPq

OS GRAUS DE ASSOCIAÇÕES BINÁRIAS EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE
ELETROLITOS 2:2.

Léo Degreve

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão
Preto - Universidade de São Paulo

Os graus de associação binária entre íons de mesma carga e de cargas opostas em soluções aquosas de eletrólitos 2:2 foram calculados a partir das funções de distribuição radial obtidas por resultados de dinâmica molecular a 300K para concentrações variando entre 0.1 e 1.0M. As associações iônicas entre íons de cargas opostas são estáveis mas a estabilidade depende da energia total do cluster através da energia eletrostática, das energias de curto alcance, da concentração e da energia cinética. As associações binárias entre íons de mesma carga são instáveis mas são observadas somente se forem associadas e estabilizadas por um ou mais íons de carga oposta.

CNPq

ESTUDOS DE RESSONÂNCIAS DE FESHBACH EM COLISÕES
DE ELETRONS COM MOLÉCULAS DE HIDROGÊNIO.

Antônio J.R. da Silva, Luiz Marco Brescansin,* Instituto de Física da Unicamp, Campinas, SP; Marco A.P. Lima,* Instituto de Estudos Avançados, CTA, São José dos Campos, SP.

Para o espalhamento $e^- - H_2$, na simetria $^2\Sigma_g^-$, investigamos o comportamento das ressonâncias de Feshbach associadas aos estados $a^3\Sigma_g^+$, $E, F^1\Sigma_g^+$, $B^1\Sigma_u^+$, $b^3\Sigma_u^-$ com a variação da distância internuclear. Os estudos estão sendo efetuados com o método multicanal de Schwinger na aproximação de 2, 3, 4 e 5 canais energeticamente abertos.

* CNPq

ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS LINEARES NA FAIXA DE ENERGIA INTERMEDIÁRIA

Lee Mu-Tao, E.P. Leal, L.E. Machado, M.A.P. Lima e L.M. Brescassin

DQ-UFSCar, DF-UFSCar, IFGW-UNICAMP, IEAv-CTA

Cálculos ab-initio de secção de choque de elétrons por moléculas lineares têm sido bastante estudados recentemente na faixa de energia baixa (abaixo da 1ª limiar de excitação eletrônica). Entretanto, para energias maiores, devido à lenta convergência das ondas parciais, normalmente, os cálculos foram realizados utilizando modelos teóricos assim como versões modificadas de modelo de átomos independentes e modelos de potenciais multicêntricos renormalizados. Neste trabalho, propomos cálculos ab-initio de secção de choque elástico de espalhamento de elétrons por moléculas. No presente estudo, os elementos das matrizes de espalhamento são calculados até convergir-se aos elementos obtidos pela aproximação de Born; a secção de choque assim obtida representa a expansão de ondas parciais até o infinito. Resultados aplicados para H₂ e C₂H₂ serão apresentados no simpósio. CNPq-FINEP-FAPESP.

ESPALHAMENTO DE ELETRON DE BAIXA ENERGIA POR H₂ - EXCITAÇÕES ROTACIONAIS, DIFRACIONAIS E ROTO-VIBRACIONAIS.

Lee Mu-Tao e Oswaldo Treu Filho
DQ-UFSCar IFQSC-USP

Secções de choque de excitação rotational, vibracional e roto-vibracional das moléculas de hidrogênio por impacto de elétrons na baixa energia são calculadas na faixa de energia entre 0.6 - 15 eV. A aproximação adiabática com modificação da energia foi aplicado nos cálculos referem a excitações vibracionais para estudar o efeito não-adiabático da interação eletron-molécula, próximo da lineares de excitação, enquanto a aproximação de núcleos-adiabáticos foi utilizado para excitações rotacionais. Resultados foram comparados com dados experimentais recentes e mostrou excelente concordância e serão apresentados no Simpósio.

CNPq-FINEP-FAPESP

EXCITAÇÕES ROTACIONAIS DE CH₄ POR IMPACTO
DE ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA.

Marco Aurelio P. Lima,* Instituto de Estudos Avançados, CTA, São José dos Campos, SP e Luiz Marco Brescansin,* Instituto de Física da Unicamp, Campinas, SP.

Apresentamos seções de choque rotacionalmente elásticas e inelásticas para o processo de colisão de elétrons de energias de 3 a 20 eV com moléculas de CH₄. O cálculo dessas seções de choque é feito na aproximação de rotação nuclear adiabática, a partir de amplitudes de espalhamento obtidas pelo método multicanal de Schwinger. Nossos resultados estão em boa concordância com resultados experimentais e outros resultados teóricos disponíveis.

* CNPq.

NÃO-UNIVERSALIDADE EM AGREGAÇÃO E A FORÇA COULOMBIANA (M.A.F. Gomes ,
Dep. Física, UFPE, Recife, PE)

Um modelo para examinar a influência da força coulombiana em processos de agregação de diversos tipos é estudado. Novos aspectos ligados à não-universalidade nestes fenômenos são discutidos e medidas experimentais são sugeridas para testar as conclusões do modelo.

(FINEP, CNPq).

**CORRELAÇÕES QUANTITATIVAS ENTRE ESTRUTURA E ATIVIDADE DE INIBIDORES
IRREVERSÍVEIS DA ARGININA DESCARBOXILASE**

Kaline R.Coutinho e Alfredo M.Simas
Departamento de Química Fundamental - UFPE

Evidências recentes (F.Kierszenbaum et al., *Proc.Natl.Acad.Sci. USA*, 84,4278 (1987)) sugerem que o "Trypanosoma Cruzi" utiliza a arginina descarboxilase (ADC) como o primeiro passo na síntese das poliaminas as quais são encontradas em quase todas as células e são importantes reguladoras da divisão, crescimento e diferenciação celulares. Até então a ADC só havia sido reconhecida em bactérias, plantas e aparentemente no parasita "Ascaris Lumbricoides". Sendo assim surge a oportunidade de projetar a estrutura molecular de um inibidor irreversível para esta enzima o qual, pelo menos em princípio, não afetaria a célula hospedeira de qualquer mamífero. Neste estudo seis inibidores irreversíveis, já previamente sintetizados e testados (A.J.Bitonti et al., *Biochem.J.* 242, 69-74 (1987)), tiveram suas propriedades eletrônicas calculadas a partir de perturbações em suas funções de onda na aproximação MNDO. Com base nos resultados novas estruturas mais fortemente inibidoras são propostas com potencial de se tornarem drogas efetivas contra a doença de Chagas atuando como redutores da capacidade de infecção e multiplicação do "Trypanosoma Cruzi" em células hospedeiras de mamíferos (CNPq, FINEP).

**SOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE SCHRODINGER MOLECULAR NA REPRESENTAÇÃO DO MOMENTO:
INTEGRAIS DO PROBLEMA DE UM ELÉTRON NO CAMPO DE VÁRIOS NÚCLEOS**

Alfredo Mayall Simas
Departamento de Química Fundamental - UFPE

Em 1935 Fock resolveu o problema do átomo de hidrogênio na representação do momento através do reconhecimento da simetria do campo coulombiano como sendo a do grupo $O(4)$ das rotações em um espaço quadridimensional. A extensão do formalismo de um elétron de Fock ao campo coulômbico multicêntrico arbitrário de muitos núcleos foi parcialmente desenvolvido por Shibuya e Wulfman (1965) utilizando os coeficientes de Wigner $O(4)$ obtidos por Biedenharn (1961) em termos dos do grupo $O(3)$. Novosadov em 1976 completou o formalismo através de um método para o caso geral não tendo havido entretanto cálculos para casos além de moléculas diatômicas pela falta de conhecimento das integrais e de métodos numéricos para efetua-los. A generalização deste formalismo para a solução das equações de Hartree-Fock para o estado fundamental de moléculas neutras ou positivamente carregadas com camadas fechadas foi obtida por Novosadov em 1979. Já em 1982 Simas apresentou a fórmula completa da equação de Schrödinger para uma espécie molecular na representação do momento dentro da aproximação de Born-Oppenheimer. Neste trabalho apresentaremos fórmulas analíticas para as integrais de superposição dos harmônicos hiperesféricos do $1s$ ao $2p$ necessárias para o cálculo do problema de um elétron no campo de vários núcleos em posições arbitrárias juntamente com alguns resultados (CNPq).

EXCITAÇÕES ELETRÔNICAS 1(1S)-3(3S) E 1(1S)-3(1S) NO ÁTOMO
HÉLIO POR IMPACTO DE ELÉTRONS

L.C.G. Freitas, K.A. Berrington, P.G. Burke e A.E. Kingston
Departamento de Física - UFPE - Recife-PE
Department of Applied Maths. and Theoretical Physics
The Queen's University of Belfast - Belfast

Serão reportados resultados obtidos através da Matriz - R para a Secção de Choque Diferencial para as excitações do estado fundamental para os estados de $L=0$ do nível $n=3$ do átomo de Hélio. Em função da energia de impacto do elétron incidente, a SCD exibe uma influência notável de ressonâncias acopladas a outros estados atômicos do nível $n=3$. Os resultados do presente cálculo foram comparados com medidas experimentais e a concordância obtida entre ambos é muito boa.

A extensão do presente estudo para transições envolvendo estados atômicos mais altos será discutida.

Apoio CNPq/FAPESP

AFINIDADE PROTÔNICA DA MOLÉCULA DE AMÔNIA: UM ESTUDO
AB INITIO COM TEORIA DE PERTURBAÇÃO (MÜLLER-PLESSET)

Luiz Carlos Gomide Freitas
Departamento de Física - UFPE - Recife - PE

Valores experimentais relativos da afinidade protônica (AP) de diferentes espécies de átomos e moléculas em fase gasosa têm sido obtidos com relação à AP da molécula da amônia. Os valores experimentais reportados na literatura para a AP absoluta desta molécula diferem em cerca de 2-8 Kcal/mol. O presente trabalho visa estabelecer através de cálculo ab initio de alta precisão o valor ótimo para a AP absoluta desta molécula. O valor teórico encontrado (208 Kcal/mol) está em ótima concordância com medidas experimentais mais recentes.

Apoio CNPq/FINEP

PROTONAÇÃO DE MOLÉCULAS INTERESTELARES - $(C)_n$ - LINEAR

Nestor Correia - Depto de Física - UnB
Luiz Miguel Reyes - Depto de Química - UnB
Universidade de Brasília
70910 - Brasília-DF - Brasil

Estuda-se a protonação de cadeias lineares de carbono $(C)_n$, $n=2,3,4,5$ nos estados singlete ($^1\Sigma_g^+$) e tripleto ($^3\Sigma_g^-$). Mostra-se, através de cálculos ab-initio, que o estado fundamental da série protonada é tripleto e da não protonada alterna, sendo singlete para n ímpar e tripleto para n par. Encontra-se que o estado $^3\Sigma_g^-$ da série tem maior afinidade protônica. (CNPq)

CARACTERIZAÇÃO DA CURVA DE ENERGIA POTENCIAL PARA O ESTADO EXCITADO $D^2\Pi$ DO NH^+

ALEJANDRO LOPEZ CASTILLO, ADÉLIA JUSTINA AGUIAR AGUINO E FERNANDO REI ORNELLAS
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP

O trabalho visa obter a curva de energia potencial para o estado excitado $D^2\Pi$, afim de averiguar a possibilidade de existência de um estado ligado localmente estável. Para os cálculos efetuados a nível de Interação de Configuração (CI), utilizamos uma série de base double-zeta (DZ) com função de polarização mais funções difusas.

Para um conjunto de 12 funções de referências, todas as excitações simples e duplas a partir delas foram geradas. Teoria de perturbação foi usada para selecionar as configurações mais importantes resultando em funções de onda com cerca de 5.000 termos. Com as bases usadas os resultados mostram somente a existência de um patamar na região de $2.7 a_0$.

ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS DE BAIXAS ENERGIAS POR MOLÉCULAS DE
ÁGUA: UM CÁLCULO AB-INITIO ITERATIVO.

L.E. Machado*, M.A.P. Lima + e L.M. Brescansin ++

* Departamento de Física da UFSCar, São Carlos, SP

+ Instituto de Estudos Avançados, CTA, São José dos Campos, SP

++ Instituto de Física da Unicamp, Campinas, SP

Apresentamos os resultados de um cálculo das seções de choque para o espalhamento elástico de elétrons por H_2O , na faixa de energia de 2.12 a 20 eV. O método usado utiliza o Princípio Variacional de Schwinger, que fornece uma equação integral para a matriz K do espalhamento. Esta equação é resolvida numericamente, utilizando-se de expansões de centro único e de uma base de funções para a expansão da parte radial das funções de onda de espalhamento. Adota-se um procedimento iterativo para a obtenção destas funções, o que leva a matrizes K convergidas. Nossos resultados são comparados com diversos resultados disponíveis na literatura. Eles confirmam a presença de um forte pico na SCD na região de grandes ângulos ($>120^\circ$), um resultado que só muito recentemente tem sido relatado tanto em trabalhos teóricos (Brescansin et al, J. Chem. Phys. 85, 1854 (1986)) quanto experimentais (Shyn et al, submetido ao Phys. Rev. A (1987)).

*CNPq

ESTUDIO DEL ESPECTRO ELECTRONICO Y ESTADOS EXCITADOS DEL
 $CF_3C(O)Cl$ y CF_3OOC1

E. OTTAVIANELLI, S. MALUENDES, A.H. JUBERT*, E.A. CASTRO
INIFTA, La Plata, *Quinor, UNLP, La Plata, Argentina

Mediante el método semiempírico CNDO-TR de ZERNER, con interacción de configuraciones se caracterizaron los estados electrónicos de más baja energía del $CF_3C(O)Cl$ y CF_3OOC1 . Se determinaron frecuencias y fuerzas del oscilador de las mencionadas transiciones.

Posteriormente se obtuvo la geometría de los estados excitados de ambos compuestos

ESTUDIO DE LA DESCOMPOSICION FOTOQUIMICA DEL ANHIDRIDO
PERFLUOROSUCCINICO

E. OTTAVIANELLI, A. H. JUBERT*, E. A. CASTRO

INIFTA, La Plata, *QUINOR, UNLP, La Plata, Argentina

Mediante el método semiempírico CNDO/S, con interacción de configuraciones y parametrización espectroscópica, se ha calculado teóricamente el espectro electrónico del anhídrido perfluorosuccínico. Se han determinado frecuencias y fuerzas del oscilador de las transiciones de menor energía, así como sus respectivas simetrías.

Se ha investigado la coordenada de reacción de la descomposición fotoquímica del mencionado compuesto, mediante la aproximación semiempírica MNDO.

El proceso primario de la descomposición es:



Los resultados obtenidos se comparan con las respectivas determinaciones experimentales.

El presente trabajo es subvencionado por: UNLP, CIC, y CONICET.

TOPOLOGIA DE LA DENSIDAD ELECTRONICA EN LA INTERACCION
ENTRE AGUA Y CATIONES METALICOS.

Omar G. Stradella, Raúl E. Cachau y Eduardo A. Castro
División Química Teórica, INIFTA, C.C. 16, Suc. 4,
(1900) La Plata, Argentina.

Se estudian las características topológicas de la densidad electrónica de la interacción entre agua y cationes metálicos obtenida mediante cálculos ab initio. El punto crítico de enlace catión-oxígeno es característicamente iónico. En el caso del punto crítico O-H se observa una fuerte dependencia de la curvatura positiva con la distancia entre el catión y el oxígeno, apareciendo en algunos casos un nuevo punto de catástrofe del tipo de bifurcación que conduce a una estructura sin puntos críticos de enlace entre oxígeno e hidrógeno. Se estudia además la magnitud de la transferencia de carga calculando la población electrónica sobre el catión por integración de la densidad de carga sobre la cuenca del catión delimitada por la superficie de flujo nulo generada a partir del punto crítico de enlace entre el catión y el oxígeno.

SERIE DE DESARROLLOS SEMICLÁSICOS $1/N$ ASINTÓTICOS DIVERGENTES

S. A. Maluendes, F. M. Fernández y E. A. Castro; INIFTA

La teoría de expansiones $1/N$ es una adecuada aproximación para resolver la ecuación de Schrödinger N dimensional independiente del tiempo. Esta técnica presenta dos propiedades sobresalientes: se trata - en cierto sentido-, de un método no perturbativo y además origina ecuaciones algebraicas que pueden resolverse fácilmente. Recientemente esta aproximación ha sido aplicada mediante la introducción de una dimensión ficticia $N^* = N - a$, donde el parámetro a se ajusta de forma tal que es posible reproducir exactamente los autovalores del átomo de hidrógeno y del oscilador armónico unidimensional mediante el desarrollo semiclásico. Las series en potencias de $1/N$ son, en la mayoría de los casos de interés, asintóticas divergentes luego es necesario aplicar alguna técnica de suma para realizar cálculos de orden elevado. En esta comunicación se demuestra que la dimensión ficticia puede introducirse mediante una transformación de Euler parametrizada; y que si el parámetro en cuestión es dependiente del orden perturbativo se obtienen sucesiones convergentes.

CALCULO SEMIEMPIRICO DE LA INTERACCION H-H₂O SOBRE SUPERFICIES MONOCRISTALINAS Pt(100) Y Pt(111).²

G.L.Estiú, S.A.Maluendes, E.A.Castro y A.J.Arviá. INIFTA.

Las interacciones adsorbato-sustrato para el sistema H-H₂O sobre superficies metálicas Pt(100) y Pt(111) han sido estudiadas mediante el método de Hückel Extendido (EHM). Las caras cristalinas (100) y (111) se simularon mediante clusters metálicos (Pt)₂₅ y (Pt)₁₉ respectivamente.

Los resultados obtenidos nos permiten predecir, de acuerdo a las tendencias cualitativas que el EHM provee, configuraciones estables (Pt(111)(H₂O)₂(H)_n). Por otra parte, no ha podido lograrse un ensamble estable (H₂O)_m(H)_n adsorbido sobre una estructura Pt(100). Se ha encontrado que las interacciones cooperativas H-H₂O-sitio Pt(111) que estabilizan el sistema, no sólo dependen de las características de la superficie cristalina, sino también del grado de cubrimiento de átomos de Hidrógeno y del potencial aplicado (anódico o catódico), simulado desplazando el nivel de Fermi de la banda metálica. Los resultados presentados se relacionan con recientes estudios cinéticos del mecanismo de electrodesorción de Hidrógeno.

ATOMIC PROPERTIES THROUGH EXTENDED THOMAS-FERMI-DIAMAGNETIC-SCHROEDINGER THEORY - Mario D. Gossman and Eduardo A. Castro - INIFTA - Div. Química Teórica - Casilla de Correo 16 - Sucursal 4 (1900) - La Plata - República Argentina

By means of the use of a simple trial density function early proposed by Cázquez and Parr, an accurate and fast analytical solution of the extended TFDW equation for atomic systems has been obtained. Some physical properties like total energy, diamagnetic susceptibilities, magnetic field at the nucleus, polarizabilities, cross-sections for coherent X-ray scattering and half-width of Compton profiles are calculated for atoms of low atomic weight. Results are compared with other theoretical values and with the experimental ones.

UNLP - CONICET - CIC

ON THE SEMICLASSICAL APPROXIMATION TO MOLECULAR COLLISIONS - Francisco M. Fernández and Eduardo A. Castro INIFTA, División Química Teórica, La Plata, Argentina.

Vibrational-translational energy transfer in molecular collisions is often studied in the framework of the semiclassical approximation. It consists of treating the relative motion classically and the colliding molecules as quantum-mechanical harmonic oscillators. The problem is thus reduced to a time-dependent quadratic Hamiltonian. Although the Schrödinger equation can in principle be exactly solved for the general multidimensional case, exact results have only been given for the atom-diatom collinear collision. It is shown in this communication that the symmetric collinear collision between two identical diatomic molecules (a problem with two degrees of freedom) can be reduced to two one-dimensional problems such as those exactly treated before.

AFINIDADES PROTÔNICAS EM FASE GASOSA: UM ESTUDO *AB INITIO*.
L.C. Gomide Freitas & R.L. Longo - Depto. Física - UFPE -
50.739 Recife-PE.

As propriedades ácido/base em fase gasosa diferem radicalmente daquelas em solução. Para a previsão e explicação de tais propriedades, métodos químico-quânticos são de fundamental importância. O presente trabalho reporta o estudo *ab initio* das estruturas eletrônicas e das afinidades protônicas das moléculas de C_2H_4O (oxirano), C_2H_4S (tioirano), F_2O e F_2S a nível 4-31G* e 6-31G**. A correlação eletrônica foi considerada através da teoria de perturbação de muitos corpos até quarta ordem, dentro do formalismo de Müller-Plesset (MP4 SDQ). Os resultados mostram que as afinidades protônicas calculadas não diferem mais de 1,5Kcal/mol dos dados experimentais, e levando-se em conta os erros destes, podemos considerar ótimos os resultados teóricos. Além disso, importantes conclusões são obtidas da análise de transferência de cargas. Constatou-se também que uma fonte de erro importante é o cálculo da energia de ponto zero, pois o método Hartree-Fock é deficiente no cálculo de frequências vibracionais.

DECOMPOSIÇÃO DE ETANOL SOBRE ALUMINA: DESIDRATAÇÃO VS. DESIDROGENAÇÃO. R.L. Longo & L.C. Gomide Freitas - Depto. Física - UFPE - Recife-PE - CEP 50.739

As formas catalíticas da Alumina (gama e eta) são de grande importância industrial para a obtenção de eteno e éter-etílico a partir de etanol, por desidratação. Os mecanismos propostos para a reação são conflitantes. Além disso, os fatores que determinam se um dado catalisador favorecerá a desidratação ou desidrogenação são pouco conhecidos. Para tais estudos, métodos teóricos (principalmente mecânico-quânticos) são de importância fundamental pois são capazes de fornecer informações inacessíveis ao experimento. Por exemplo, o estudo dos dois caminhos de decomposição (desidratação e desidrogenação) do etanol sobre alumina, podem fornecer importantes resultados para se compreender os fatores que influenciam a seletividade de catalisadores heterogêneos. Para tal estudo, simulou-se o sítio ativo da alumina através do modelo de agregados moleculares ("clusters") e as vizinhanças deste sítio foi considerada por meio do modelo de cargas pontuais fracionárias. Os cálculos foram realizados utilizando-se os métodos MNDO e INDO/CI.

SOBRE AS MÚLTIPLAS SOLUÇÕES DA EQ. HARTREE-FOCK - AS CONDIÇÕES DE ESTABILIDADE DO PROBLEMA NÃO-RESTRITO DE POPLE-NEBET.

L.A.C. Malbouisson (IFUFBa), J.D.M. Vianna (UFBa/UnB)

Apresenta-se condições de estabilidade para soluções Hartree-Fock na forma LCAO-MO, para o problema de Pople-Nesbet. O procedimento é similar ao desenvolvido no caso restrito (*), isto é, as condições de estabilidade são obtidas usando-se a teoria de extremos de função a várias variáveis sujeita a condições subsidiárias.

(*) Um Estudo sobre as Múltiplas Soluções do Problema Hartree-Fock I - O problema restrito de Roothann. Submetido para publicação no J. Chem. Phys. Também apresentado no X ENFMC.

UM ESTUDO SOBRE MÚLTIPLAS SOLUÇÕES DA EQUAÇÃO DE HARTREE-FOCK-ROOTHAN PARA OS SISTEMAS DE CAMADA ABERTA*. - R.M. Teixeira, L.A.C. Malbouisson, Instituto de Física da Universidade Federal da Bahia.

As equações de Hartree-Fock-Roothann (HFR) são usualmente resolvidas por um procedimento iterativo dotado de uma regra de ordenamento. Recentemente desenvolvemos um método alternativo de resolução da Equação HFR para sistemas de camada fechada no qual esta equação é transformada em um sistema de Equações Algébricas não-lineares. Pode-se assim determinar as múltiplas soluções da Equação HFR por este procedimento. O método foi aplicado com sucesso a alguns sistemas diatômicos.

No presente trabalho generaliza-se este procedimento para os sistemas de camada aberta, como introduzidos por Pople-Nesbet. São obtidos dois conjuntos de equações algébricas não-lineares correspondentes às duas equações de autovalor acopladas do método HFR-Pople-Nesbet.

*Este trabalho foi apresentado na sua fase preliminar no X ENFMC. Este resumo consta do livro de resumos do X ENFMC.

FOTOIONIZAÇÃO DA MOLÉCULA C_2H_4 VIA MÉTODO ITERATIVO DE SCHWINGER

Luiz M. Brescansin*, Luiz E. Machado⁺ e Marco A.P. Lima⁺⁺

* Instituto de Física da Unicamp, Campinas, SP

+ Departamento de Física da UFSCar, São Carlos, SP

++ Instituto de Estudos Avançados, CTA, São José dos Campos, SP

Neste trabalho, apresentamos os resultados de cálculos de seções de choque e parâmetros de assimetria para a fotoionização do C_2H_4 , considerando alguns canais possíveis para esta molécula e algumas energias acima do respectivo potencial de ionização. Utilizamos o Método Iterativo de Schwinger, que fornece uma equação integral para a função de onda Hartree-Fock do elétron no contínuo; esta, por sua vez, é empregada no cálculo das seções de choque de fotoionização. Resolve-se a equação integral numericamente, utilizando-se de expansões de 1 centro e de uma base gaussiana de funções para a expansão da função de onda no contínuo. Adota-se um procedimento iterativo para a obtenção desta função, produzindo seções de choque e parâmetros de assimetria convergidos. Nossos resultados são comparados com outros resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura.

* CNPq

**"THERMAL MOTION OF SMALL METALLIC PARTICLES
IN AMORPHOUS MEDIA"**

by

O. L. Malta

Departamento de Química Fundamental da UFPE

Cidade Universitária-Recife-PE-50730 BRASIL

Amorphous materials containing very small metallic particles have recently presented interesting problems in optical and infrared spectroscopy of composite media. In this work we propose a quantum theoretical model to describe the infrared absorption and Raman scattering by these small particles in glasses.

EFFECTS OF DELOCALIZED MOLECULAR CORE ON THE ASSIGNMENTS OF RYDBERG STATES, Suely Meth and Marco Antonio Chaer Nascimento, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ 21910 - BRASIL

Despite of the fact that the Rydberg formula can be used to successfully predict Rydberg transitions in atoms and molecules, the effect of the delocalized molecular core is noticeable mainly in polyatomic molecules. There has been recent attempts of interpreting the Rydberg structure of geometrical-isomer pairs by correlating the transitions observed in the same region of the two spectra. What we want to show is that simple changes in geometry can affect differently the Rydberg structure of each member of the isomer pair, thus preventing the assignment of the states of one isomer based solely on the direct correlation with the transition energies of the other isomer. As an example we examined the 3p states of cis and trans butadiene molecule, using MCSCF and CI wave functions. Amplitude plots will show how the different molecular cores affect differently the 3p states of the isomers.

VALORES DE SECÇÃO DE CHOQUE TOTAL PARA A INTERAÇÃO DE ELÉTRONS COM ÁTOMOS E MOLÉCULAS. José Carlos Nogueira, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13.560 - São Carlos, SP).

A obtenção de valores teóricos da Secção de Choque Total de elétrons espalhados por átomos e moléculas num intervalo de energia razoável (acima do limiar de ionização até milhares de eV) é de grande complexidade. Há um número enorme de canais abertos no processo de interação elétron-átomo e elétron-molécula. Estes valores podem ser obtidos somando-se a secção de choque elástica total a inelástica total. Utilizamos valores da secção de choque elástica total reportados na literatura e, para se obter a inelástica total, usamos o formalismo desenvolvido por Bethe e posteriormente por Inobuti e parâmetros medidos experimentalmente para a secção de choque de ionização. Quando se compara os valores da secção de choque total conseguidos desta forma com os valores experimentais, a concordância é excelente para número razoável de átomos e moléculas num grande intervalo de energia para o elétron incidente.

ESTUDOS TEÓRICOS SOBRE FORMAÇÃO DE PADRÕES ESPECIAIS: ANÉIS DE LIESEGANG".

Antonio José Roque da Silva e José Inácio Cotrim Vasconcelos, Instituto de Física da UNICAMP.

Neste trabalho, estudamos o processo da formação de padrões espaciais como soluções de equações não-lineares, e, no caso, especificamente, as estruturas conhecidas como Anéis de Liesegang. Em tal sistema, os padrões são formados pela precipitação descontínua do produto de uma reação química. Para sua descrição, utilizamos um conjunto de equações diferenciais do tipo reação-difusão, onde os termos não-lineares da reação química são substituídos por expressões que representem a precipitação. Para tanto, utilizamos equações fenomenológicas derivadas dos modelos clássicos para transições de fase de primeira ordem. Após a escolha deste sistema, analisamos como suas soluções são afetadas pela variação das concentrações iniciais dos reagentes. O modelo foi aplicado para a precipitação do iodeto de chumbo (PbI_2), compreendendo três tipos de cálculos. No primeiro, a concentração inicial de I^- é fixada, e variamos a de Pb^{2+} desde regiões onde não há formação de Anéis até aquela em que se forma um Anel, obtendo as concentrações $[Pb^{2+}]_c$ onde as soluções mudam de comportamento. Repetindo o cálculo para valores distintos de $[I^-]$, contruímos uma curva com os pontos $([I^-], [Pb^{2+}]_c)$. Para os outros dois tipos de cálculos, definimos a diferença $\Delta = [I^-]/2 - [Pb^{2+}]$ e a razão $S+1 = [Pb^{2+}][I^-]^2/K_{ps}$, onde K_{ps} é o produto de solubilidade e as concentrações são as iniciais. Num dos cálculos, mantivemos Δ constante e variamos $S+1$, enquanto, no outro, o oposto é feito. Com este procedimento, mostramos, pela primeira vez, que um modelo como o descrito acima é capaz de reproduzir, qualitativamente, resultados experimentais.

A RESONATING MULTISTRUCTURAL MULTICONFIGURATIONAL WAVE FUNCTION

EDURADO HOLLAUER AND MARCO ANTONIO CHAER NASCIMENTO

INSTITUTO DE QUIMICA - DEPARTAMENTO DE FISICO-QUIMICA/UFRJ

The usual treatment of electronic correlation energy, involving large CI or perturbative expansions, lead to final wave functions of difficult interpretation. We propose a new type of wave function that describes correlation effects by the use of resonating chemical structures, each structure represented by a simple MCSCF wave function. As an example of the method we examined different wave functions for He_2^+ molecule. It was found that a linear combination of three structures, each one described by a two term MCSCF wave function, gives a much simpler description and a more accurate wave function than a full CI calculation employing a large basis set (4s,3p,2d,1f) and 237 (383 spin eigenfunctions) terms in the expansion.