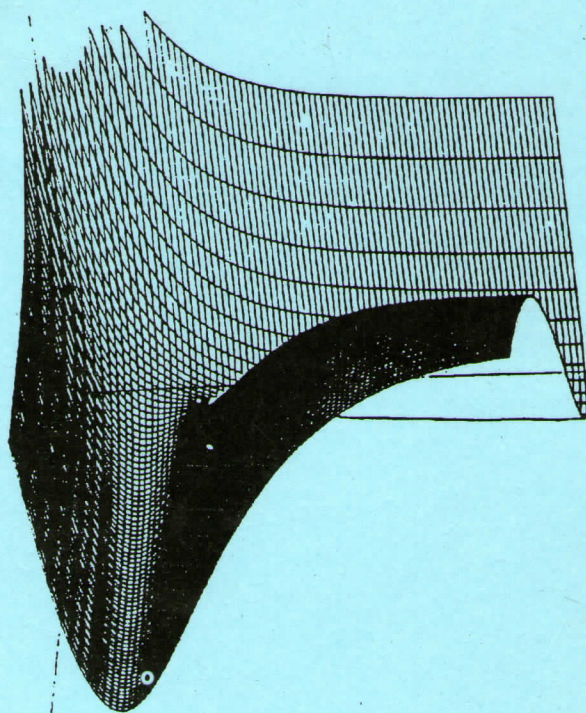
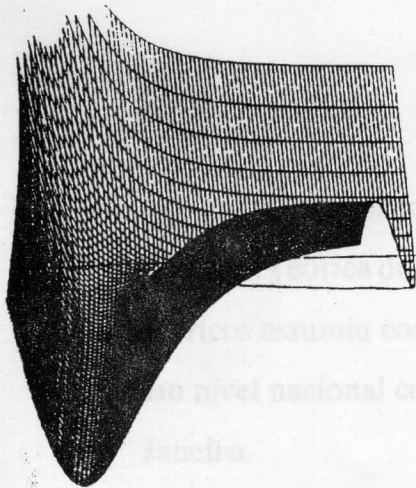


VI SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA
17 A 20 DE NOVEMBRO DE 1991



LIVRO DE RESUMOS



VI SBQT

Estrutura Eletrônica de Moléculas e Sólidos
Espectroscopia Molecular
Métodos Computacionais: Semi-empíricos, Funcional da Densidade, Ab-Initio
Métodos de Tratamento de Correlação Eletrônica
Dinâmica de Colisão: Átomo-Molécula
Bioquímica Teórica

COMITÊ ORGANIZADOR

- **Fernando R. Ornellas (USP) - Coordenador**
- **Carlos E. Bielschowsky (IQ-UFRJ)**
- **Isaac Xavier (DQ-UFPE)**
- **Luis Miguel Reyes (DQ-UNB)**
- **Milan Trsic (UFQ-USP Sao Carlos)**
- **Rachid Mohallem (DF-UFMG)**

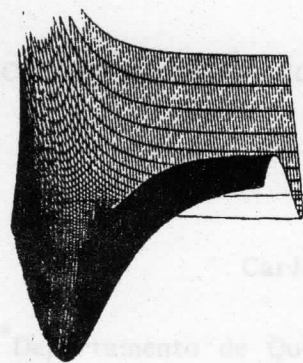
São passados quase 11 anos desde que, após a realização do 1º Simpósio de Química Teórica do Rio de Janeiro, em dezembro de 1980, a comunidade de químicos teóricos assumiu como compromisso a realização, a cada dois anos, de um simpósio em nível nacional começando o primeiro em dezembro de 1981, também no Rio de Janeiro.

Chegamos ao VI SBQT com um número recorde de cerca de 160 participantes e 120 trabalhos inscritos que são indicativos do crescimento e importância das atividades de investigação em química teórica tanto no país como no cenário internacional. Neste particular, os resumos apresentados neste volume refletem a qualidade das pesquisas realizadas nas diferentes instituições de ensino e pesquisa no Brasil e naquelas dos participantes estrangeiros.

O VI SBQT só se tornou viável graças ao relevante apoio financeiro de algumas agências de fomento à pesquisa, entre as quais destacamos o CNPq, a FAPESP, a FACEPE e a FAPEMIG; a IBM Brasil colaborou também de forma significativa para a realização deste evento. A todos externamos aqui o nosso profundo agradecimento pelo apoio recebido.

Várias pessoas dedicaram horas preciosas na preparação do VI SBQT e, em particular gostaríamos de agradecer a Marcia Fernandes e Ângela Lopes pela dedicação e profissionalismo com que secretariaram o Simpósio, à Profa. Dra. Graciela Arbilla pelo trabalho de revisão dos resumos e a Joselito Maciel e Paulo Costa pelo trabalho de diagramação gráfica.

Finalmente, queremos também expressar a nossa gratidão a todos os colegas que direta ou indiretamente contribuíram para o sucesso deste evento.



Carlos Alberto P. Almeida*, Heideis José Filho*
& Saul Odinei Jacomini*

Instituto de Química, ICEX, UFMG, Belo Horizonte, MG e Departamento
de Química, Faculdade de Engenharia de Varginha, FENVA

Instituto de Química, Faculdade de Engenharia de Varginha, FENVA
Departamento de Bioquímica e Imunologia, ICB, UFMG

VI SBQT

O peptídeo met-enkefalina é uma molécula composta de cinco resí-

duos aminoácidos. Considerando que a cadeia peptídica possui uma con-

formação de cadeia de energia mínima relacionado com os estados transi-

cionáveis de cada resíduo, pode-se empregar a álgebra matricial como mé-

todo para geração de uma série de conformações do pentapeptídeo.

Os ângulos τ_1, \dots, τ_4 e ϕ . Estes ângulos correspondem aos ângulos diédri-

cos principal e lateral e ϕ é o ângulo de torção em torno do eixo C-C.

As energias de interação entre os átomos de hidrôgênio e os átomos de

oxigênio são calculadas a partir da função de potencial de Lennard-Jones.

RESUMOS

Carlos Alberto P. Almeida^{*}, Moisés José Filho^{*}
e Saul Gdanshi Jacchieri[†]

^{*}Departamento de Química, ICEX, UFMG, Belo Horizonte, MG e Departamento de Química, Faculdade de Engenharia de Varginha, FENVA

[#]Departamento de Química, Faculdade de Engenharia de Varginha, FENVA.

[†]Departamento de Bioquímica e Imunologia, ICB, UFMG.

O peptídeo met-encefalina é uma molécula composta de cinco resíduos de aminoácidos. Considerando que a cadeia peptídica assume somente um número finito de estados de energia mínima relacionado com os estados isoméricos rotacionais de cada resíduo, pode-se empregar a álgebra matricial como método para geração de uma série de conformações do pentapeptídeo. Estas conformações são geradas a partir das diversas combinações possíveis dos ângulos diedros ϕ , ψ e ω . Estes ângulos correspondem aos ângulos diedros da cadeia principal e lateral. As conformações com energias mais baixas são reservadas e suas estruturas são comparadas entre si e com a literatura existente. A principal vantagem do método tem sido no sentido de possibilitar aproximações necessárias, sem o comprometimento do resultado, quando um número elevado de resíduos for considerado. Também o método tem a vantagem de produzir um grande número de conformações.

MEDIDAS DE SEÇÃO DE CHOQUE ABSOLUTA PARA IONIZAÇÃO DE He NA FAIXA DE 600-1300 eV POR IMPACTO DE ELÉTRONS

Danilo de Paiva Almeida

Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21910,
Rio de Janeiro, RJ

São apresentados valores da seção de choque absoluta para os processos de ionização simples de He por colisão de elétrons de 600-1300 eV. As seções de choque para este processo estão disponíveis na literatura¹ para energias incidentes menores que 1 keV.

Os dados aqui mostrados foram obtidos através de um espectrômetro de tempo de voo onde o número de centros espalhadores presentes no alvo gasoso é medido com uma incerteza da ordem de 10%, permitindo portanto a normalização dos dados experimentais. Uma comparação com resultados de outros autores também é apresentada.

1. Vide: Krishnakumar E. e Srivastava S.K., J. Phys. B, At. Mol. Opt. Phys. 21 (1988) 1055 e referências já existentes.

ELECTRON TUNNELING PATHWAYS IN PROTEINS: A METHOD TO COMPUTE TUNNELING MATRIX ELEMENTS IN VERY LARGE SYSTEMS

Paulo C.P. de Andrade^{*}, Jose Nelson Onuchic and David N. Beratan^{*}

^{*}Instituto de Física e Química de São Carlos, Biofísica, Universidade de São Paulo, 13560, São Carlos, SP

Identification of tunneling "pathways" is a main point of discussion when determining the electronic tunneling matrix element for electron transfer in proteins. Recently, several theoretical models have been developed to address this problem. A tight-binding hamiltonian and Dyson's equation method are described that allow the computation of the tunneling matrix elements (T_{DA}) between electron donor and acceptor sites in a protein. The method is exact and computationally tractable. The Green's function matrix elements of the bridge are computed using a strategy that builds up the bridge one orbital at a time, allowing inclusion of all orbitals on proposed tunneling pathways and elsewhere. T_{DA} is determined directly from the bridge Green's function. A simple representation of a helical protein segment is used to illustrate the method and its ability to include contributions from high-order backscattering and multiple pathways interference in the donor-acceptor coupling. The results show the importance of the hydrogen bonds, T_{DA} is dominated by a short pathway involving the hydrogen bonds. For most organic bridges, backscattering is important but only nearby bonds are relevant. For this reason, finite chains are well approximated with infinite chain values $\epsilon_{\text{exact}}^{\infty}$. Scattering pathways in single physical pathway and in the side chains, can be incorporated in the pathway concept. The effective pathway is described using effective site energies. This situation becomes more difficult with loops, a particular interesting result shows how loops can destroy the relevance of the specific pathway. An open question in the field of protein electron transfer is whether or not a small number of physical pathways between donor and acceptor dominates the T_{DA} . The answer to this question will depend on the level of connectivity (loops) in the specific protein. The concept of a pathway is not invalidated by the presence of multiple nonintersecting paths, since their contribution to the T_{DA} enter as a simple sum. In proteins such as cytochrome

c, the pathway model is expected to be quite useful for interpreting experimental T_{DA} and intervening protein structure may substantially affect the rate. Indeed, such specific effects have been observed experimentally and are consistent with the existing theory.

Martha T. de Araujo

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UFF

José Walkimar Carneiro

Seção de Química, IME, Praia Vermelha, RJ

O presente trabalho tem o objetivo de investigar a superfície de energia potencial do sistema 1,2-dioxepano um anel de 7 membros contendo um grupo peróxido. Anéis de 7 membros podem sofrer pseudorotação através de interconversão entre estruturas cadeira e cadeira torcida, assim como entre bote e bote torcido. Estruturas otimizadas e calores de formação para os diferentes confôrmeros, foram obtidos com o método empírico MM2 e com os métodos semi-empíricos AM1 e PM3. Das oito prováveis estruturas cadeira-cadeira torcida os métodos MM2 e AM1 fornecem dois mínimos enquanto o método PM3 fornece apenas um mínimo. Para estruturas bote-bote torcido foi encontrado um mínimo com os métodos MM2 e AM1 e três mínimos com o método PM3. Os métodos AM1 e MM2 preveem barreiras acima de 5 kcal/mol para o processo de interconversão enquanto o método PM3 prevê barreiras bem menores ($\leq 2,0$ kcal/mol). O comprimento de ligação O-O, é bastante diferente nos três métodos: MM2 1,482 Å, AM1 1,289 Å e PM3 1,573 Å. Com base na barreira rotacional (7,0 kcal/mol) e no comprimento de ligação O-O (1,452 Å) no peróxido de hidrogênio, os métodos MM2 e AM1 parecem ser os mais adequados para a descrição dos 1,2-dioxepanos. Estes métodos preveem que o anel do 1,2-dioxepano é bem menos flexível que o anel do ciclo-heptano (barreira para pseudorotação $< 2,0$ kcal/mol).

CAPES, FAPERJ, CNPq

G. Arbilla

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21910, Rio de Janeiro, RJ

K.M.P.G. de Oliveira

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense

Neste trabalho, o mecanismo da fotodecomposição UV da cetena num sistema estacionário, é modelado usando-se um método de integração numérica baseado no algoritmo de Gear¹ para resolver as equações de velocidade.

O sistema de reação consta de 44 etapas elementares e 29 espécies (intermediários e produtos finais). As constantes de velocidade para cada etapa diferem entre si em até dez ordens de grandeza. As equações de velocidade foram resolvidas sem fazer aproximação alguma. Obteve-se os perfis das diferentes concentrações em função do tempo e da pressão do sistema para as espécies estáveis e radicais, e estudou-se a importância de cada etapa cinética.

Os resultados obtidos explicam os dados experimentais existentes² e, as diferenças que tinham sido encontradas no comportamento para a fotólise pulsada num sistema em fluxo³. Além disso, o método pode ser aplicado para modelar reações atmosféricas e de combustão, permitindo analisar os limites de validade das aproximações usualmente usadas em cinética química.

FAPERJ

¹C.W. Gear, Commun. ACM, 14, 176 (1971).

²G. Arbilla e J.C. Ferrero, enviado para publicação (Chem. Phys. Lett., 1991)

³R. Becerra, C.E. Canosa-Mas, H. Monty Frey e R. Walsh, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 83,432 (1987).

PROJETO TEÓRICO, SÍNTESE QUÍMICA, NOVO PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE POLIANILINA MECANICAMENTE ESTÁVEL, SEU EMPREGO COMO SENSOR DE GASES E CONFECCÃO DE UM PROTÓTIPO PARA USO INDUSTRIAL

Walter Mendes de Azevedo, Alfredo Mayall Simas e
Flamarion Borges Diniz

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco,
50739, Recife, PE

Uma abordagem teórica baseada em química quântica foi empregada no estudo da condutividade elétrica da polianilina. Como modelo simplificado, definimos um conjunto de quatro dímeros representativos das "células unitárias" dos quatro tipos extremos de polianilina com respeito à condutividade: leucoesmeraldina (L, mais reduzida), pernigranilina (P, mais oxidada) e respectivas formas protonadas (Lp e Pp). Apenas o dímero representativo da pernigranilina protonada, Pp, corresponde, em nosso modelo, a uma forma condutora. A partir daí fizemos cálculos moleculares químico-quânticos utilizando o método AM1 (Austin Model 1). Procuramos determinar que propriedades diferenciavam o dímero Pp dos outros três - era preciso que a propriedade encontrada tivesse um mínimo de relação conceitual com o fenômeno da condutividade elétrica.

Nossos resultados mostraram que a condutividade pode ser correlacionada com a resposta da densidade eletrônica dos dímeros à aplicação de um campo elétrico como uma perturbação de segunda ordem. Nossos estudos teóricos subsequentes sugeriram a possibilidade de alteração desta resposta pela interação dos modelos com substâncias ácidas, básicas, oxidantes ou redutoras, o que em seguida comprovamos experimentalmente.

Como consequência, surgiu naturalmente a idéia de utilizarmos este fenômeno para a confecção de sensores químicos, principalmente de gases tóxicos. Entretanto havia uma dificuldade: a polianilina era sempre preparada sobre uma superfície condutora por onde vazava corrente durante o sensoramento químico, reduzindo em muito a relação sinal/ruído da resposta.

Desenvolvemos então um método de síntese eletroquímica que possibilita a transferência da superfície metálica do eletrodo de trabalho para superfícies não-condutoras, resistentes quimicamente às condições de síntese, sem modificar as propriedades físico-químicas do polímero e dando ao

mesmo estabilidade mecânica. Com este método é possível preparar o polímero a ser usado como sensor em superfícies como vidros, plásticos, teflon, resinas e materiais poliméricos, ou qualquer outra superfície sólida não condutora.

Idealizamos então um circuito eletrônico para monitorar as variações da resistividade do polímero quando este sofre ataque químico dos gases tóxicos. A partir daí foi construído um protótipo de sensor que apresenta respostas boas, consistentes e reversíveis à presença dos gases NH_3 , SO_2 , H_2S , HNO_3 , HCl e HF . Um pedido de privilégio de invenção (patente) foi depositado no INPI pelos autores.

CNPq, FINEP, SCT/PADCT, SCT/RHAE e FACEPE

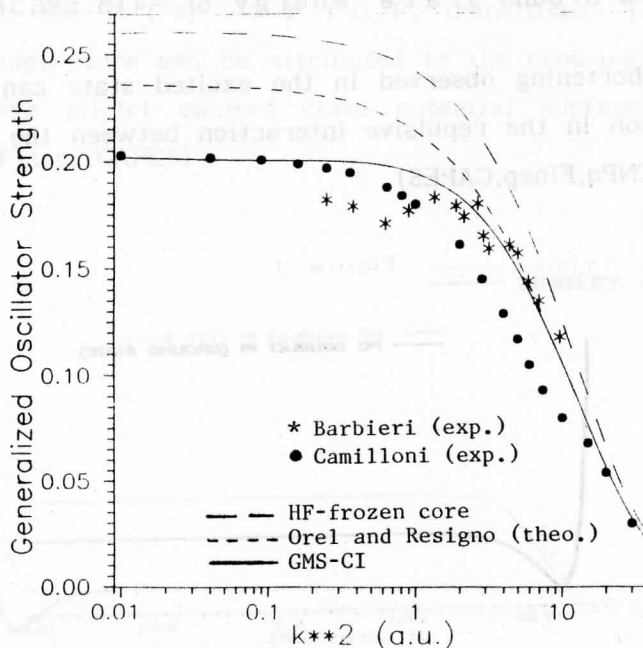
A GENERALIZED MULTISTRUCTURAL (GMS) CALCULATION OF OSCILLATOR STRENGTHS FOR INNER-SHELL EXCITATIONS OF THE N₂ MOLECULE

C.E. Bielschowsky, M.A. Chaer Nascimento, E. Hollauer
 Instituto de Química - Departamento de Físico-Química,
 Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21910, Rio de Janeiro, RJ

The effect of orbital relaxation, hole localization and electron correlation on the transition energy, generalized (GOS) and optical (OOS) oscillator strengths for the preionization process ($1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$, $1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$) in N₂ was investigated, using the GMS wave function in the first Born Approximation. Using a three-structure GMS wave function as depicted below, it is shown that

$$\Psi_{GMS} = c_1 \begin{matrix} (N - N) \\ 0 \\ \text{I} \end{matrix} + c_2 \begin{matrix} (N - N) \\ 0 \\ \text{II} \end{matrix} + c_3 \begin{matrix} (N - N) \\ 0 \\ \text{III} \end{matrix}$$

the transition energies are most affected by hole localization while for the GOS and OOS orbital relaxation dominates. The behaviour of the GOS as a function of K^2 is well described at the GMS - CI level. (CNPq, FINEP, CAPES)



A NEW LOW-LYING ELECTRONIC EXCITED STATE OF THE PO MOLECULE

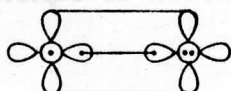
Solange R. Blaszkowski and Marco A. Chaer Nascimento

Instituto de Química - Departamento de Físico-Química,
Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21910, Rio de Janeiro, RJ

This paper presents the results of *Ab-Initio* calculations for the PO molecule, at the Hartree-Fock, GVB and CI levels, using a Double-Zeta (DZ) plus polarization basis set. The first three electronic states of ${}^2\Pi$ symmetry have been studied.

The lowest excited state for PO described in the literature (${}^2\Sigma^+$) is observed at 3.81 eV. Our calculation suggest a new state of ${}^2\Pi$ symmetry, at only 0.52 eV above the ground state.

Ground
State



First
Excited

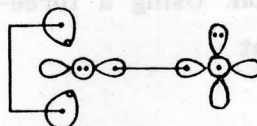
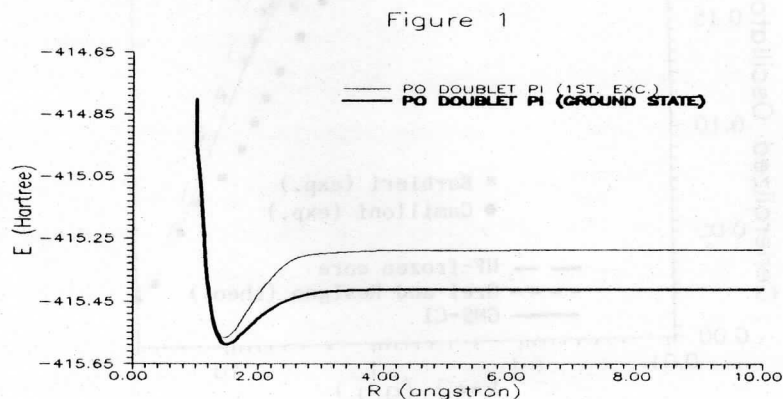


Table 1 shows some of the spectroscopic constants for the first two ${}^2\Pi$ states and Figure 1, the potential surfaces for the same two states.

TABLE 1		GROUND STATE	1st. EXC.
R_e	(Å)	1.510	1.465
ΔE (R_e)	(eV)	0.000	0.524 ^a
D_e	(eV)	4.788	7.646

a. Relative to a Ground State energy of -415.586361 Hartree.

The bond shortening observed in the excited state can be understood in terms of a reduction in the repulsive interaction between the 3s (P) and σ (PO) electron pairs. (CNPq, Finep, CAPES)

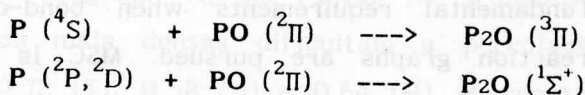


A GENERALIZED VALENCE BOND AND CONFIGURATION INTERACTION
STUDY OF THE STABILITY OF THE P₂O MOLECULE

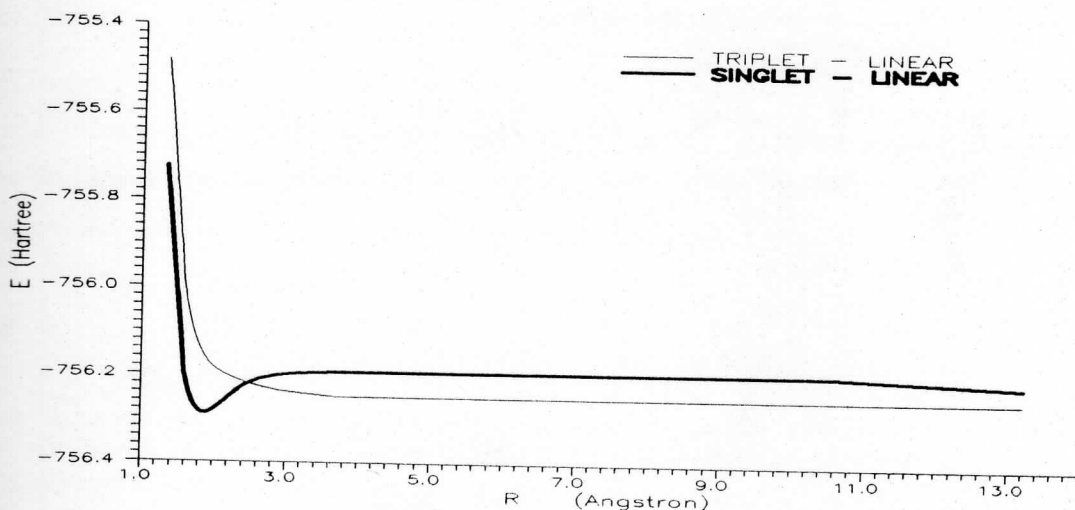
Solange R. Blaszkowski and Marco A. Chaer Nascimento
Instituto de Química - Departamento de Físico-Química,
Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21910, Rio de Janeiro, RJ

The P₂O molecule has been the subject of many recent theoretical and experimental studies. Although its homologous N₂O is a well known and stable molecule, P₂O is only observed at low temperatures in solid argon matrix. Also, in contrast to the N₂O molecule, P₂O seems to preferably dissociate to PO and P.

In an attempt to understand the stability of the P₂O molecule, we have examined the potential surface, at GVB and CI levels, for the dissociation of P₂O along the r_{P-P} coordinate:



As shown below, the Ground State of the molecule correlates with the excited state of the atom, in agreement with the experimental observation that an increase in P₂O yield results when the matrix is irradiated at frequencies corresponding to the P ({}⁴S) --> P ({}²D, {}²P) transitions. The failure to detect P₂O at room temperature can be attributed to the crossing of the Ground State and the repulsive triplet excited state potential surfaces, at relatively low energy. (CNPq, Finep, CAPES)



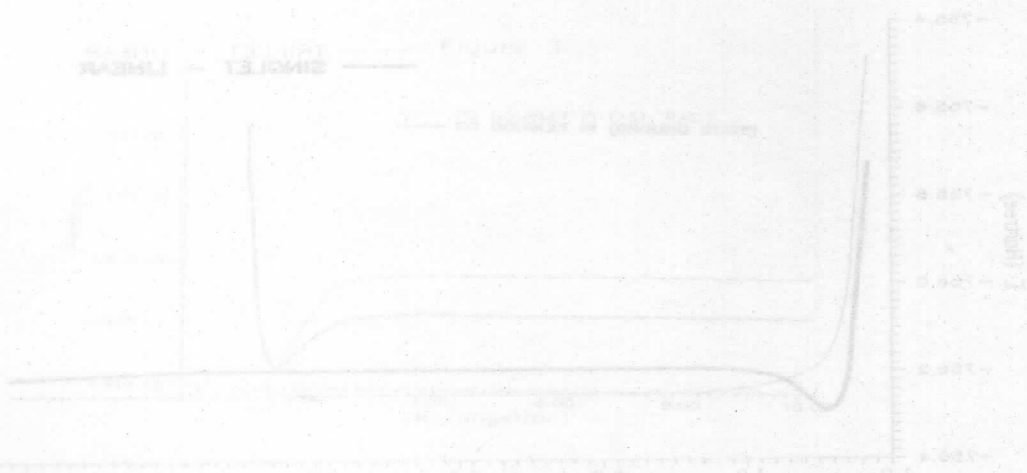
AUTOMATIC RECOGNITION OF MAXIMUM COMMON STRUCTURE:

A SIMPLE PROLOG PROGRAM

Henirdes B. Borges, Edgardo Garcia and L.M. Reyes

Laboratório de Química Computacional, Departamento de Química,
Universidade de Brasília

In the development of programs for computer assisted molecular synthesis we have to face the problem of representation and classification of chemical reactions. That can be solved by the analysis of structural bonds that change between reactants and products in a given chemical reaction, i.e., the Reaction Site (RS). The maximum common structure (MSC) represents the maximum substructure that is common to both, reactants and products and its recognition is a fundamental requirements when bond-changes information, reaction sites or reaction graphs are pursued. MSC is also a measure of structural similarity and may be used as a criterion for automatic synthetic planning (minimal transformation principle). A prolog program for searching the MSC has been developed. The main feature of this program is his simplicity. It works for one reactant and one product reactions as well as for many reactants and products without any modification. Also, it can give us more than one common structure. Thanks to the ability of prolog in symbolic manipulation the MSC algorithm is flexible and simple allowing the easy implementation of routins for RS perception and other problems that relay on it.



DETERMINAÇÃO DE COEFICIENTES DE DIFUSÃO NO MODELO DE PERCOLAÇÃO EM REDES

I.A. Borin e L. Degève

Departamento de Química, FFCLRP, Universidade de São Paulo, 14049, Ribeirão Preto, SP

Nos problemas de corrosão em superfícies, de formação de amálgamas, de reações de superfícies, de catálises não homogêneas e outros fenômenos de superfícies, duas etapas dos processos são fundamentais, a saber: a adsorção e a difusão sobre a superfície. Uma abordagem plausível para o estudo destes fenômenos é realizada usando o modelo de difusão em clusters percolados em redes bidimensionais. Para determinar coeficientes de difusão, D , e reconhecer os padrões de adsorção, foram gerados clusters percolados em redes quadradas, Q , triangular, T , e hexagonal, H , em função da probabilidade, p de ocupação dos sítios. As redes mais densas dificultam a percolação visto que as p_c encontradas foram 0.73 (T), 0.58 (Q) e 0.64 (H). Parametrizando os resultados com NaCl a 298K, tem-se $D \approx 1.30 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para todos os valores de p na rede H e nos casos Q e T , estes valores na vizinhança de p_c são respectivamente 1.69 e $0.79 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Estes valores são próximos ou da ordem do valor do coeficiente de difusão de NaCl em solução 0.1 M ($1.48 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

CAPES - CNPq

Antonio Carlos Borin e Fernando Rei Ornellas
Instituto de Química, Universidade de São Paulo, SP

O estudo de compostos contendo berílio vem recebendo especial atenção em nosso grupo de pesquisa. Recentemente, caracterizamos teoricamente vários estados eletrônicos das moléculas BeH^+ , BeF e BeN , [1-3] acrescentando novas informações espectroscópicas para as espécies BeH^+ e BeF , já estudadas experimentalmente, e fornecendo dados inéditos para a molécula BeN , ainda desconhecida na literatura. Neste trabalho, apresentamos evidências teóricas que caracterizam espectroscopicamente uma outra nova espécie diatômica, a molécula BeC . Tanto quanto sabemos, nenhum trabalho teórico ou experimental é conhecido sobre tal sistema.

Utilizando-se a técnica CI de multireferências com excitações simples e duplas, seguida por teoria de perturbação com um limiar de energia de $1 \mu\text{hartree}$, obtivemos curvas de potencial e funções momento de dipolo para todos os estados eletrônicos correspondentes aos quatro primeiros canais de dissociação da molécula BeC .

O estado fundamental é ligado e de simetria $^3\Sigma^-$ com uma distância de equilíbrio de $3,142 a_0$ e energia de dissociação de $2,38 \text{ eV}$. Vários estados excitados de simetria $^{1,3}\Pi$, $^{1,3}\Delta$, $^{1,3}\Sigma^+$ e $^{1,3}\Sigma^-$ são também descritos.

Devido à separação de energia entre as curvas de potencial e a vários cruzamentos evitados, podemos prever um espectro vibro-rotacional com significativos efeitos de perturbação. (CNPq)

¹ F.B.C. Machado e F.R. Ornellas, J. Chem. Phys. **94**, 7237 (1991).

² F.B.C. Machado e F.R. Ornellas, Mol. Phys. **67**, 1129 (1989).

³ F.R. Ornellas, O. Roberto Neto, A.C. Borin e F.B.C. Machado, J. Chem. Phys. **95**, xxxx (1991).

DETERMINAÇÃO TEÓRICA DE PROPRIEDADES NUCLEARES DO ${}^9\text{Be}$ A PARTIR DE CÁLCULOS NO SISTEMA BeH^+

Antonio Carlos Borin*, Fernando Rei Ornellas* e Francisco B.C. Machado‡
* Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP
‡ Instituto de Estudos Avançados, CTA, São José dos Campos, SP

Apesar do grande interesse de físicos nucleares por compostos contendo isótopos de berílio,[1] ainda não se conhece com suficiente precisão o valor do momento quadrupolar nuclear (Q) do ${}^9\text{Be}$ [2]. Valores precisos de Q podem ser obtidos combinando-se dados espectroscópicos moleculares (constante de acoplamento quadrupolar nuclear, NQCC) e cálculos rigorosos do gradiente de campo elétrico (q) para o núcleo em questão. Recentemente, descrevemos de forma rigorosa o espectro vibro-rotacional da espécie BeH^+ [3] e, devido à qualidade da função de onda, valores precisos de q para o núcleo de ${}^9\text{Be}$ na molécula BeH^+ foram obtidos. Em vista desses resultados, estamos sugerindo que a espectroscopia de micro-ondas da espécie BeH^+ seja investigada para que com os valores experimentais da NQCC o momento quadrupolar nuclear do ${}^9\text{Be}$ possa ser obtido.

A metodologia utilizada neste estudo pode ser resumida da seguinte forma [4]. Numa primeira etapa, o valor do gradiente de campo elétrico no núcleo quadrupolar A é obtido como uma função da coordenada vibracional R, $q_J^A(R)$, utilizando-se o método MRSD-CI para a construção da função de onda eletrônica do sistema diatômico. Em seguida, utilizando-se o potencial eletrônico determinado na etapa anterior, obtém-se os valores médios de $q_J^A(R)$ sobre a função de onda vibracional.

Os resultados obtidos indicam um valor de -0.10602 u.a. para o gradiente de campo elétrico do ${}^9\text{Be}$, o qual acreditamos ser o valor apropriado para a obtenção do momento quadrupolar nuclear de ${}^9\text{Be}$, a partir dos valores experimentais de NQCC do BeH^+ . Além disso, a dependência de $q({}^9\text{Be})$ com os níveis vibracionais e rotacionais é bastante pequena.

CNPq

¹ T. Mertelmeier e H.M. Hofmann, Nucl. Phys. A459 387 (1986).

² G.H. Fuller, J. Phys. Chem. Ref. Data 5, 835 (1976).

³ F.B.C. Machado e F.R. Ornellas, J. Chem. Phys. 94, 7237 (1991).

⁴ J. Vojtik, I. Paidarova, V. Spirko e J. Savrda, Int. J. Quant. Chem. 38,357 (1990).

UM MODELO GEOMÉTRICO PARA O CÁLCULO DO ÂNGULO DE ESPALHAMENTO

J.P. Braga

Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, 30161, Belo Horizonte, MG, Brasil

Um modelo geométrico para calcular o ângulo de espalhamento χ em colisões atômicas será apresentado no qual a trajetória da partícula é dividida em várias trajetórias lineares. A mudança de direção de um setor para o outro é então acumulada e usada no final da trajetória para calcular χ . Neste modelo não é necessário o cálculo de nenhuma integral nem do ponto de retorno. Um estudo geométrico dos efeitos "glory" and "rainbow" será também apresentado. Os resultados serão comparados com resultados numéricos exatos.

Referências

- [1] R.G. Newton, Scattering Theory of Waves and Particles. Springer-Verlag, 1982.
- [2] L.D. Landau e E.M. Lifshitz, Mechanics, Pergamon Press, 1976.
- [3] G. Leibfried. e Th. Plesser, Z. Physik, 187 411 (1985)
- [4] A. Klein, Am. J. Phys., 46 1019 (1978)

UMA ABORDAGEM BASEADA NA PRESSÃO OSMÓTICA PARA O CÁLCULO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE SOLUÇÕES

Marcio J. E. de M. Cardoso*, Jose L. de Medeiros*

* Departamento de Físico-Química, IQ / UFRJ. CT-BLOCO A - SALA 408, Cidade Universitária, 21949 - Rio de Janeiro, RJ.

* Departamento de Engenharia Química, EQ / UFRJ, CT-BLOCO E, Cidade Universitária, 21949 - Rio de Janeiro, RJ.

Como ressaltado por Cardoso e O'Connell (1987), existem sérias dificuldades no estabelecimento de uma justificativa teórica para a superposição das contribuições de curto alcance (CA) e de longo alcance (LA) no desenvolvimento de modelos semi-empíricos para soluções com eletrólitos, devido ao uso de diferentes teorias de soluções na derivação de cada termo. Enquanto que o termo LA é geralmente obtido pela teoria de McMillan-Mayer (T, V, potencial químico dos solventes, número de moles dos solutos), o termo de CA é derivado no sistema de Lewis-Randall (T, P, número de moles de todas as espécies).

Neste trabalho apresentamos uma metodologia, baseada no equilíbrio osmótico, para o cálculo da não idealidade em soluções. Esta abordagem desenvolve-se a partir do paralelismo existente entre o sistema "soluto-solvente" e "gás-vácuo", estabelecido inicialmente pela teoria de McMillan-Mayer.

Cardoso, M. J. E. de M., e O'Connell, J. P., 1987. Activity Coefficients in Mixed Solvent Electrolyte Solutions. Fluid Phase Equilibria, 33:315.

FAPERJ

ADITIVIDADE DE EFEITO ESTÉRICO EM MONO-E DIMETILCICLOHEXANO
E MONO- E DIMETILTETRAHIDROPIRANO

José Walkimar de M. Carneiro

IME, Seção de Química, Pça. Gal. Tibúrcio, 80, 22290, Rio de Janeiro

A aditividade de propriedades atômicas e de grupos funcionais na formação de moléculas é um fenômeno bem conhecido. Neste trabalho foi investigado o equilíbrio conformacional em mono- e dimetilciclohexano e mono- e dimetiltetrahidropirano com o objetivo de determinar as contribuições de grupos metilas (axiais e/ou equatoriais) para a energia desses sistemas. Geometrias completamente otimizadas e calores de formação para os compostos acima foram obtidos com o método de mecânica molecular MM2. Nos casos em que é possível uma comparação com dados experimentais, a diferença teoria-experimento para o equilíbrio conformacional é sempre menor do que 0,5 kcal/mol. Um grupo metila axial contribui com 6,3 a 7,4 kcal/mol para a energia de tetrahidropiranos, dependendo da posição que o grupo ocupa, enquanto a contribuição de um grupo metila equatorial varia entre 7,6 e 10,0 kcal/mol. Uma interação gauche custa 1,0 a 1,2 kcal/mol. A excelente concordância com dados experimentais mostra que o método MM2 é capaz de prever com precisão energias de substituintes alquilas em anéis do tipo ciclohexano. Com o esquema de partição da energia em termos de interações isoladas é possível prever a energia de um sistema qualquer com base nas contribuições individuais de cada grupo constituinte do sistema.

FAPERJ, CNPq

EFEITOS DA CONFORMAÇÃO DE GRUPOS HIDROXILA SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DE CARGA EM ÁLCOOIS TETRACÍCLICOS DERIVADOS DO NORBORNANO

J.W. de M. Carneiro e P.R. Seidl

IME - Seção de Química, 22290, Rio de Janeiro, RJ

J.G.R. Tostes

Departamento de Físico-Química, UFF, 24249, Niterói, RJ

C.A. Taft

CBPF, Rua Xavier Sigaud, 150, 22290, Rio de Janeiro, RJ

B.L. Hammond

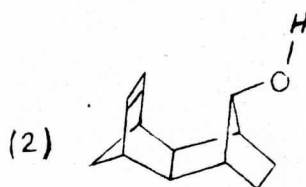
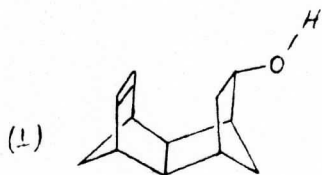
IBM Research Division, 650 Harry Road, San Jose, CA, USA

M. Soto e W.A. Lester Jr.

Department of Chemistry, University of California, Berkeley, CA, USA

Neste trabalho ampliamos os estudos sobre a distribuição de carga em compostos do tipo norbonila investigando os efeitos das diferentes conformações do grupo hidroxila sobre a distribuição de carga nas vizinhanças deste grupo. As geometrias foram otimizadas com o método de mecânica molecular MM2 e então submetidas a cálculos ab initio com a base mínima STO-3G. As cargas atômicas são obtidas da análise de Mulliken. Os resultados obtidos para os álcoois 1 e 2 mostram que o átomo que, em uma projeção do tipo Newmann, localiza-se entre os pares de elétrons livres do átomo de oxigênio é sempre mais positivo do que em qualquer outra posição. Isto é observado independente do tipo de átomo considerado (hidrogênio ou carbono). Isto nos leva a concluir que mudanças conformacionais comuns, como rotação em torno de ligações por exemplo, são de singular importância sobre a distribuição de carga em torno do ambiente vizinho.

FAPERJ, CNPq



PARÂMETROS DE ESPALHAMENTO EM SEGUNDA APROXIMAÇÃO DE BORN PARA A TRANSIÇÃO $3p^6 \rightarrow 4s' [1/2]_1^0 [^1P_1]$ DO ÁTOMO DE ARGÔNIO

Irineu Luiz de Carvalho

Departamento de Física, Centro de Estudos Gerais da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, ES

Na 5ª SBQT apresentamos cálculos de seções de choque diferenciais, em Segunda Aproximação de Born, para a transição $3p^6 \rightarrow 4s' [1/2]_1^0 [^1P_1]$ do átomo de argônio, devida ao impacto de elétrons. Neste trabalho, a mesma técnica é usada na determinação dos parâmetros de Stokes P_1 , P_2 , P_3 e os de correlação angular λ , χ e $\cos \epsilon$ para o átomo de argônio, no referido estado excitado. No cálculo do termo de segunda ordem, substituímos as amplitudes de Born exatas pelas correspondentes representações analíticas devidas a Csanak e Taylor [Phys. Rev. A6, 1843 (1972)] e eliminamos o somatório sobre todos os estados intermediários usando uma relação de fechamento. Nossos resultados são comparados a alguns dados experimentais disponíveis na literatura e outros fornecidos pela técnica de ondas distorcidas. A pobreza de dados usados na comparação de nossos resultados não recomenda uma conclusão segura a respeito da eficiência do método empregado, na reprodução dos valores numéricos dos citados parâmetros. Consideramos a faixa de energia (dos elétrons incidentes) compreendida entre 80 eV e 500 eV.

POLARIZABILIDADES DOS ÁTOMOS DE Mg e Ca

Marcos Castro e Sylvio Canuto

Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50739, Recife, PE

Cálculos recentes de polarizabilidades atômicas, sobretudo para os gases nobres, têm mostrado que o método de teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT) até quarta ordem, com conjuntos de funções base cuidadosamente selecionados, pode dar resultados bastante satisfatórios. Entretanto, para sistemas com estado fundamental multiconfiguracional, como Be, Mg e Ca, a série MBPT é lentamente convergente. Uma maneira de incluir mais correlação é fazer um cálculo *coupled cluster* com substituições duplas, o que incluiria efeitos provenientes de configurações duplamente substituídos até ordem infinita. As contribuições simples e triplas podem ser incluídas num esquema semelhante ao usado em MBPT; é o chamado ST4CCD.

O Be tem sido bastante estudado, mas para o Mg e o Ca não existem cálculos que incluem efeitos de correlação neste nível. Neste trabalho, relataremos as polarizabilidades de dipolo e quadrupolo e algumas hiperpolarizabilidades dos átomos de Mg e Ca calculados nos níveis SCF, ST4CCD e níveis intermediários. Estas polarizabilidades foram calculadas a partir das mudanças nas energias causadas por aplicações de pequenos campos e gradientes de campos, através de diferenciação numérica. Nossos resultados a nível ST4CCD para as polarizabilidades de dipolo são 70.89au e 134.93au para o Mg e o Ca respectivamente. Apesar da inexistência de resultados experimentais que permitam uma comparação, nós acreditamos que os nossos valores correspondem à melhor estimativa teórica existente. Resultados para outras polarizabilidades também serão apresentados e discutidos.

INTERSTELLAR MOLECULES. PART II. AN Ab Initio STUDY OF H(CCS) MOLECULES AND THEIR ISOMERS

Carlos F.S. Castro and Luis M. Reyes

Departamento de Química, Universidade de Brasília, 70910, Brasília, DF

Various evolutionary theoretical models have been proposed to explain the possible reaction mechanisms leading to the present observed molecules. In this context, ion chemistry has shown to be particularly significant owing to the rather large values of rate constants of its reactions.

In this work, we continue a previous study of several hypothetical molecules involved in the carbon and sulfur chemistry in dense clouds, mainly the ion-molecule and molecule-molecule reactions, specially the protonation of various species because of its probably large rate constants and its important role as parts of chain reactions involved in the formation of bigger species, present in dense clouds.

An Ab Initio approach within the GAUSSIAN 86 program using HF/6-311G^{**}/MPn and HF/6-311G^{**}/CI basis set was adopted and we tried to obtain an overview of the processes which take place toward more complex molecules and compare the results with the previously obtained semi-empirical ones. The results are illustrated as molecular computer graphics developed in this laboratory.

SOBRE O LIMITE HARTREE-FOCK PARA A ENERGIA DO ESTADO
CHAVEAMENTO DE SOLITONS EM POLIACETILENO SUBSTITUÍDO I.
MODELO HUCKEL

Antonio Vaz A. Cavalcanti, Alexandro C. Tenorio, Guilherme Jofili,
Jose Antonio S. de Melo e Maria Cristina dos Santos
Departamento de Física e Departamento de Química Fundamental, Universidade
Federal de Pernambuco, 50739, PE

Investigamos o funcionamento de um dispositivo molecular para chavear a passagem de corrente através de uma cadeia conjugada. O modelo usado consiste de uma cadeia de poliacetileno substituída com moléculas orgânicas doadoras e aceitadoras de elétrons, ligadas na posição central da cadeia e em lados opostos. Duas formas para acionar o dispositivo foram consideradas: uma transição eletrônica HOMO-LUMO e a ação de um campo elétrico externo aplicado perpendicularmente à cadeia. O modelo Hückel simples com compressibilidade s foi utilizado para calcular a estrutura eletrônica e otimizar as geometrias moleculares. A transferência de carga doador-aceitador foi analisada em termos dos dois processos considerados e a sua influência sobre a geometria da cadeia principal foi estudada. Concluimos, a partir do modelo empregado, que o efeito produzido pelo campo elétrico externo é mais adequado ao funcionamento da chave. Uma discussão final sobre as propriedades eletro-ópticas do sistema em estudo e as limitações do modelo utilizado é apresentada.

FINEP, CNPq e RHAÉ

THE SPHERICAL DOUBLE LAYER: COMPARISON BETWEEN HNC/MSA AND MONTE CARLOS RESULTS

M. Lozada-Cassou

Departamento de Física, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, 09340,
D.F., Mexico

L. Degreve *

Departamento de Química, FFCLRP, Universidade de São Paulo, 14049,
Ribeirão Preto, SP

The stability of the colloidal dispersions is determined in most cases by the structure of its double layer that modulates the interactions with the dispersive medium. In order to obtain simulation data to compare with HNC/MSA results, model systems of one macroparticle immersed in 1:1 and 2:2 electrolyte solutions were simulated by the Monte Carlo method for various concentrations, superficial charges and radii of the macroparticle. The restrictive primitive model was used to describe the electrolyte solution at 298K. The zeta potential obtained by Monte Carlo and HNC/MSA are quite similar in the case of the 1:1 electrolyte solutions while some differences were observed in the cases of the 2:2 electrolytes at the 0.005M concentration. The main differences are found in hard conditions systems (high superficial and/or high absolute electrostatic macroparticle charge) and for the greatest zeta potentials.

* CNPq

SOBRE O LIMITE HARTREE-FOCK PARA A ENERGIA DO ESTADO FUNDAMENTAL DO ÁTOMO DE HÉLIO

R. Celeste e M. Trsic

Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP

Szalewicz et al.¹ assumiu ter obtido o limite HF para o átomo de hélio. Em artigo publicado² reporta-se um valor mais baixo do que o citado na referência 1. Neste trabalho apresenta-se um valor ainda mais baixo que o reportado na referência 2 (ver tabela abaixo), utilizando-se um programa em precisão quadrupla escrito para o átomo de hélio, baseado no Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock (MCG-HF). A diferença entre este trabalho e o anterior² foi a modificação dos parâmetros de discretização das equações Griffin-Wheeler-Hartree-Fock, que são as eqs. do MCG-HF. Este trabalho reforça a conclusão anterior² de que o limite HF³ para o hélio ainda não foi atingido em cálculos não numéricos.

- E_0 (u. a)	Referências
2,861679995612	Referência 1
2,861679995685*	Referência 2
2,861679995743*	Este trabalho
2,8616800	HF numérico ³

* Cálculo feito em precisão quadrupla.

1. K. Szalewicz e H.J. Monkhorst, J. Chem. Phys. 75, 5785 (1981).
2. R. Celeste, H.F.M. da Costa, A.B.F. da Silva e M. Trsic, Chem. Phys. Lett. 183, 31 (1991).
3. C.F. Fischer, "The Hartree-Fock Method for Atoms", Wiley (1977).

CNPq, FINEP

H. Chacam e J.R. Mohallem

Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, C.P. 702, 30161, Belo Horizonte, MG, Brasil

Estudamos as soluções para uma partícula submetida a um potencial tipo Yukawa, $V(r) = -A \exp(-qr)/r$, pelo método LCAO. Utilizamos bases de funções de Slater escolhidas de modo que a função de onda se aproxime da transformada de Laplace de uma extensão analítica dos coeficientes. As soluções são comparadas com soluções analíticas aproximadas obtidas recentemente [S.L. Garavelli e F.A. Oliveira, PRL 66, 1310 (1991)]. O comportamento das soluções em função de q próximo ao ponto crítico q_c (no qual o potencial não mais admite estados ligados) permite a obtenção de q_c com alta precisão.

Referências	$-E (u.a.)$
Referências	2,8616800
HF numérica	2,8616800

* Cálculo feito em precisão quadrupla.

J. K. Szalewicz e H. J. Monkhorst, J. Chem. Phys. 78, 8702 (1981)

S. R. Celeste, H.F.M. da Costa, A.R.F. da Silva e M. Trinc. Chem. Phys. Lett. 183, 31 (1991)

J. C.F. Fischer, "The Hartree-Fock Method for Atoms", Wiley (1977)

COMP, FINET

H⁻ FORMATION FROM COLLISIONAL DESTRUCTION OF FAST H₃⁺ IONS IN NOBLE GASES

L.F.S. Coelho^{*}, Ginette Jalbert[†], Wania Wolf^{*}, H.E. Wolf^{*} and
N.V. de Castro Faria[†]

[†] Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro,
Cx. Postal 38071, 22453, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

^{*} Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cx. Postal
68528, 21945, Rio de Janeiro, RJ, Brazil

We are doing a systematic analysis of the H⁻ production by fast H₃⁺ ions and related processes. As a first step the total destruction cross sections for H₃⁺ ions, σ_d^+ , colliding with He, Ne, Ar and Xe atoms were measured in the velocity range from 2.5 to 7 v₀. It was empirically observed that these cross sections may be scaled by velocity-independent factors. Otherwise, the present data for H₃⁺ colliding with neon was compared with existing data for the H⁻ electron detachment cross section and for the H(1s) electron loss cross section, the three processes presenting a similar velocity dependence and differences in their absolute values that may be qualitatively understood by considering the different electron binding energies. This finding motivated a Free Collision Model (FCM) approach, originally designed for atomic projectiles, for describing the H₃⁺ destruction. It was subsequently demonstrated that the several σ_d^+ curves are indeed suitably fitted by the semi-empirical FCM formula of Meron and Johnson, using a single set of numerical values for the several parameters appearing in that formula.

Next we studied the production of H⁻ by fast H₃⁺ ions ($4 \leq v \leq 7v_0$) colliding with He, Ne, Ar and Xe atoms. The H⁻ production cross sections, σ^- , the maximum yields and the pressure values associated with these yields were measured. The maximum yield was about the same for all gases and velocities in the range under consideration, showing an almost identical scaling for the H⁻ production, the H₃⁺ destruction and the H⁻ destruction cross sections. The H⁻ branching ratio in respect to all H₃⁺ destruction channels was also verified to be almost invariant. We found that the σ^- data was reasonably fitted by the FCM.

In order to extract information about the H₃⁺ structure, the CM energy distribution of the H⁻ ions arising from their low-energy destruction has been studied, this process being considered a 3-body break-up. We have

studied this process at high energies, where electron capture may be neglected, measuring the energy distributions of the H^+ and the H^- ions for an argon target and a projectile energy of 2700 keV. The H^+ and the H^- ions were detected in coincidence and their CM energy distributions extracted from the respective lateral profiles. The most probable CM energies for H^- and H^+ were respectively 0.21 and 0.89 eV. An uncorrelated analysis of these distributions led to average values of 3.4 eV and 141° for the total kinetic energy, W , and for the angle between the two protons momenta, θ_{12} , respectively, with standard deviations of 1.3 eV and 23° . Recently published data obtained in the low velocity regime in helium, gave $W \sim 40$ eV and $\theta_{12} \sim 170^\circ$. This discrepancy is possibly due to the fact of three-body dissociation being the only allowed process at high velocities, and so the excited molecular states involved in the two cases may be different.

TERMODINÂMICA DE LÍQUIDOS II: MISTURA BINÁRIA ÁGUA + THF

João M. Cordeiro, André Sinoti e Luiz C. Gomide Freitas
Departamento de Química - UFSCar

Estudos de propriedades termodinâmicas de líquidos puros e misturas são importantes para o desenvolvimento de uma teoria para a representação de estados condensados a partir de modelos moleculares. Simulação computacional com o método de Monte Carlo foi utilizada neste trabalho para investigar a mistura Água-THF à diferentes concentrações, no ensemble isotérmico e isobárico a $T=298,15$ K e $p=1,0$ atm. Na tabela abaixo apresentamos alguns valores obtidos.

MISTURA BINÁRIA ÁGUA + THF

% e, THF	d (g/cm ³)	ΔH_{vap}^A	C_p^B
0	1.004	10.5	15.0
25	0.922	9.37	15.28
50	0.899	8.60	16.03
75	0.885	7.83	13.77
100	0.882	7.53	11.88

A-Kcal/mol B Cp configuracional em cal/mol K

Os resultados obtidos concordam com dados experimentais disponíveis na literatura. Propriedades de excesso para as diferentes concentrações acima foram calculadas. Resultados obtidos para a distribuição de pontes de hidrogênio nestas misturas serão comparados com dados referentes a água pura e outras misturas binárias.

CNPq/FAPERJ/CAPES

INTERPRETAÇÃO DOS ORBITAIS HARTREE-FOCK BASEADA NO FORMALISMO DO MÉTODO DA COORDENADA GERADORA-ESPAÇO DO MOMENTO E APLICAÇÃO AO PROJETO DE BASES

Herbert F.M. da Costa, Milan Trsic (IFQSC - USP) e
Alfredo M. Simas (DQF-UFPE)

É estudada aqui a forma analítica das soluções das equações de Hartree-Fock (HF) no espaço do momento obtidas por uma projeção fatorizada do núcleo do operador integral através do formalismo do método da coordenada geradora.

Devido à simetria do campo coulômbico mostra-se que são necessários dois conjuntos de coordenadas geradoras tridimensionais: o primeiro sendo o espaço eletrônico e o segundo, o espaço do momento eletrônico - a componente radial deste último é reconhecida como sendo a coordenada geradora exponencial.

Partindo de um resultado obtido por Novosadov [1] representa-se os orbitais de HF de forma exata como uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) em termos dos harmônicos esféricos quadridimensionais.

Os orbitais HF quando transformados para o espaço da posição são representados em termos das funções $u_{nlm}(r-R_k, p_{oi})$, onde $u_{nlm}(r-R_k, p_{oi})$ são as contrapartes no espaço da posição dos harmônicos hiperesféricos e possuem a mesma forma funcional dos orbitais hidrogenóides mas com a diferença de que Z é substituído por np_{oi} .

As funções u_{nlm} são então representadas por meio de transformadas integrais de uma gaussiana $1s$ e são mostradas as expressões analíticas para as funções peso que transformam a gaussiana $1s$ nas respectivas funções u_{nlm} .

Uma consequência desse estudo é uma receita para o projeto de bases *a priori* adaptadas ao sistema em estudo partindo-se apenas do conhecimento das energias orbitais e cargas atômicas líquidas. Essa receita é aplicada à escolha de funções de polarização em várias moléculas a nível 6-31G e os resultados são melhores do que os obtidos com as bases embutidas nos programas conhecidos como Gaussian 86.

[1] B.K. Novosadov, J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 54, 269 (1979)

A CONEXÃO ENTRE O MÉTODO DE ROOTHAAN E O MÉTODO HARTREE-FOCK-COORDENADA GERADORA

Herbert F.M. da Costa, Milan Trsic (IFQSC - USP) e
Alfredo M. Simas (DFQ - UFPE)

É enfatizada aqui a conexão entre as equações de Roothaan e as equações Hartree-Fock-Coordenada Geradora (HFCCG). É discutida a relação entre os coeficientes de expansão lineares e as funções peso HFCCG e é mostrado como exemplo numérico e analítico o orbital $1s$ do átomo de hidrogênio representado como a transformada integral de uma função gaussiana.

A fim de obter controle sobre os pesos da quadratura implícita, usa-se uma malha de pontos de integração homogeneamente espaçada. Com isso os pesos da quadratura são aproximadamente iguais ao incremento da malha, exceto para os pontos extremos. Assim, a função peso em um dado ponto é obtida em termos do respectivo coeficiente LCAO e do incremento da malha.

Entretanto o conhecimento da equação da função peso em termos dos coeficientes LCAO não é suficiente para a extração das funções peso devido a problemas numéricos relacionados com o procedimento LCAO, como por exemplo a dependência linear aproximada. Esta é eliminada escolhendo-se um valor adequado para o incremento da malha.

Para o exemplo acima é empregada a quadratura de Gauss-Lobatto para realçar o caráter integral implícito das equações de Roothaan.

A principal conclusão é que a interpretação de que todo cálculo LCAO faz na verdade integrações das equações Griffin-Wheeler-Hartree-Fock. Daí, os conjuntos de base são abscissas da quadratura implícita usada na integração enquanto que os coeficientes lineares incorporam automaticamente os pesos correspondentes.

FAPESP, CNPq, SCT/RHAE, FINEP

A CONEXÃO ENTRE O MÉTODO DE ROOTHAAN E O MÉTODO HARTREE-FOCK-COORDENADA GERADORA

Herbert F.M. da Costa, Milan Trsic (IFQSC - USP) e
Alfredo M. Simas (DFQ - UFPE)

É enfatizada aqui a conexão entre as equações de Roothaan e as equações Hartree-Fock-Coordenada Geradora (HF CG). É discutida a relação entre os coeficientes de expansão lineares e as funções peso HF CG e é mostrado como exemplo numérico e analítico o orbital $1s$ do átomo de hidrogênio representado como a transformada integral de uma função gaussiana.

A fim de obter controle sobre os pesos da quadratura implícita, usa-se uma malha de pontos de integração homogeneamente espaçada. Com isso os pesos da quadratura são aproximadamente iguais ao incremento da malha, exceto para os pontos extremos. Assim, a função peso em um dado ponto é obtida em termos do respectivo coeficiente LCAO e do incremento da malha.

Entretanto o conhecimento da equação da função peso em termos dos coeficientes LCAO não é suficiente para a extração das funções peso devido a problemas numéricos relacionados com o procedimento LCAO, como por exemplo a dependência linear aproximada. Esta é eliminada escolhendo-se um valor adequado para o incremento da malha.

Para o exemplo acima é empregada a quadratura de Gauss-Lobatto para realçar o caráter integral implícito das equações de Roothaan.

A principal conclusão é que a interpretação de que todo cálculo LCAO faz na verdade integrações das equações Griffin-Wheeler-Hartree-Fock. Daí, os conjuntos de base são abscissas da quadratura implícita usada na integração, enquanto que os coeficientes lineares incorporam automaticamente os pesos correspondentes.

FAPESP, CNPq, SCT/RHAE, FINEP

ESTUDO DE FRAGMENTAÇÃO DE SÓLIDOS POR PROCESSOS REATIVOS

Kaline Coutinho, Sadhan K. Adhikari e M.A.F. Gomes
Departamento de Física, UFPE, 50739, Recife, PE

Reações entre sistemas sólido-gás e sólido-líquido são muito comuns na química, física, biologia, geofísica e áreas afins. Em grande parte destes processos reativos, ocorre a deposição de reagentes sobre a superfície (ex.: imobilização enzimática), ou a corrosão da superfície (ex.: dissolução ácida). Neste trabalho, analisamos mudanças na estrutura de uma superfície sólida, provocada pela fragmentação induzida por reações químicas entre os elementos da superfície e um reagente líquido ou gasoso. Para estudar este fenômeno, nós propomos um modelo que considera características de dois regimes: o regime cinético, em que a velocidade de fragmentação é limitada pela velocidade de reação química; e o regime de difusão, em que a velocidade de fragmentação é limitada pela velocidade de difusão do reagente. Em nosso modelo, introduzimos a velocidade de fragmentação proporcional a $p_i = e^{-q_i E/kT}$, onde E/kT é o fator de Boltzmann e controla a velocidade de reação e q_i é a coordenação ou o número de vizinhos do elemento i da superfície e controla a velocidade de difusão do reagente. Desta forma, quando $T = \infty$ estaremos no regime cinético e quando $T \rightarrow 0$ estaremos nos aproximando do regime de difusão. Através de simulação computacional e análise probabilísticas do modelo, encontramos vários resultados, dos quais salientamos que *i*) a dimensionalidade da superfície não é alterada pelo processo de fragmentação; *ii*) a massa ativa da superfície decresce exponencialmente ao longo do processo; *iii*) observamos duas leis de escalas que independem não só da topologia, simetria e dimensionalidade do objeto, mas também do modelo de fragmentação. Estas leis de escala são $N \sim M_0/\bar{q}_0$ e $N \sim D^2$, onde M_0 e \bar{q}_0 são a massa e a coordenação iniciais e N e D são os máximos do número de fragmentos e diversidades, respectivamente, que caracterizam pontos críticos do processo de fragmentação. Concluimos que estas leis de escala podem, no caso de fragmentação, desempenhar papéis equivalentes às equações de estado dos processos de equilíbrio.

ELECTRONIC STRUCTURE OF N AND N₂ DOPED DIAMOND,
SILICON AND GERMANIUM

C.R. Martins da Cunha, A. Fazzio

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, C.P. 20516, 01498,
São Paulo, SP, Brasil

S. Canuto

Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50739,
Recife, PE, Brasil

Using an ab-initio LCAO-UHF cluster model we study the electronic structure of the substitutional N and N₂ in C, Si and Ge. We find that the stable position for the single N impurity is off-center in a $\langle \bar{1} \bar{1} \bar{1} \rangle$ direction in all materials.

The purpose of this work is to investigate the behavior of the N impurity in group IV semiconductors C, Si and Ge. We may thus follow the trends in electronic structure for the system when the environment of the impurity changes from 2sp \rightarrow 3sp \rightarrow 4sp. In spite of the large amount of theoretical studies of N in diamond and Si, this is the first calculation of the electronic structure of N in Ge through an "ab-initio" method. From experiment, also, the situation in diamond and Si is well known: electron paramagnetic resonance (EPR) data indicate that in both cases the center is distorted from Td symmetry, the impurity displaced along a $\langle \bar{1} \bar{1} \bar{1} \rangle$ direction.

Also we investigated the N₂ and N₂⁺ in Si. Our results show that inside the crystals there are no formation of the molecule, and in the stable position the atoms are displaced to tetrahedral interstitial direction.

The atomic displacements we obtain from our calculation of the minima in the energy surfaces are: for the N-atom, in a $\langle \bar{1} \bar{1} \bar{1} \rangle$ direction away from the Td substitutional site, 0.23 Å in diamond, 0.47 Å in Si and 0.49 Å in Ge; for the ligand atom on the C_{3v} axis in the $\langle 1 1 1 \rangle$ direction away from the impurity, 0.36 Å in diamond; 0.47 Å in Si and 0.48 Å in Ge. For these coupled displacements, the again in (cluster) total energy is 1.01 eV in diamond, 0.72 eV in Si and 0.63 eV in Ge.

THE APPLICATION OF AN OPTIMIZATION TECHNIQUE TO THE DEVELOPMENT OF UNIVERSAL BASIS SETS

Rogério Custódio, Marcelo Giordan and Nelson H. Morgon
Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP, SP

The simplex method was used to define atomic and universal meshes using the integral discretization technique for the Griffin-Hill-Wheller-Hartree-Fock equations. This technique represents a basis set as an exponential set of the form:

$$\alpha_i(k) = \exp [\Omega_1(k) + (i-1).\Delta\Omega(k)] \quad i=1,\dots,N$$

For atoms, the minimum total energy criterion was employed. For the universal basis, three different procedures were tested: a) defining the universal basis using information on the isolated atoms, b) determining the universal $\Omega_1(k)$ through atomic calculations and reoptimization the $\Delta\Omega(k)$ for different symmetries employing simultaneously a single atomic calculation as a reference point and c) optimizing the universal mesh using a statistical criterion such as the squares of the deviations of the total energy.

The meshes obtained by the minimum total energy criterion or the squares of deviations of the total energy for the universal basis are accurate for the total energy, but the weight functions are deficient in the valence region. Shifting the optimized $\Omega_1(k)$ to $\Omega_1'(k) = \Omega_1(k) - \Delta\Omega(k)$, fixing $\Omega_1'(k)$ and reoptimizing $\Delta\Omega(k)$ for each symmetry species, one produces a better description of the weight functions at the expense of less accurate total energy. In general, no significant statistical difference was observed for the various universal bases generated by procedures a) and b) or by c) provided the shift correction was made to the latter.

Application of these bases to diatomic molecules (N_2 , CO, CS, P_2) showed that the universal bases are as accurate as those optimized for atomic systems. If the bases are transferred from atoms to molecules the shift corrections to the weight functions of the atoms are not useful in molecular calculations. The almost equivalent molecular properties and the good total energies show that the best basis for molecular calculations is that optimized by procedure c).

UNICAMP, FAPESP, CNPq

APPLICATION OF AN OPTIMIZATION TECHNIQUE TO THE DISCRETIZED VERSION OF THE GRIFFIN-HILL-WHEELER-HARTREE-FOCK EQUATIONS

Rogério Custodio, Marcelo Giordan and Nelson H. Morgon
Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP

Application of the SIMPLEX optimization method to define the mesh of the discretized version of the Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock (GHWHF) equations was studied. Improved discretization parameters with respect to the original method were obtained for atomic systems with 2 or 4 electrons and for the H₂ molecule. For atomic systems the following empirical correlations between the discretization parameters and the total energy were found:

$$N = a \cdot \ln(\Delta E) + b;$$

$$\Omega_1 = a' \cdot \ln(\Delta\Omega) + a'', \text{ and}$$

$$\ln(\Delta\Omega) = b' \cdot \ln(\Delta N) + b''$$

These relations determine a systematic procedure to reach a desired degree of accuracy in the energy for atomic systems with two (Table I) or four electrons as well as the basis set to be employed. Another interesting aspect is the similarity between these equations and those for even-tempered basis sets permitting one to establish a relationship between the two methods. These equations show that the even-tempered method is also an approximate solution of the GHWHF equations. In the systems studied, the optimized integral discretized basis is more efficient in representing small atomic basis set and the basis for the hydrogen molecule than the even-tempered one. The optimization procedure was successfully applied to generate the universal basis for the atomic systems studied. (UNICAMP, FAPESP and CNPq)

Table I: Ground state energies for He calculated for different number of gaussians (N) using the technique of this work, the method original (ID) and even-tempered basis set (ET).

N	this work	(ID) (a)	ET (b)
6	-2,860580508	-	-2,860580068
10	-2,861647455	-	-2,861647441
16	-2,861679524	-2,86167807	-2,861679529

(a) da Costa, H.F.M., Trsic, M. and Mohallem, J.R., *Molec. Phys.*, 62 (1987) 91.

(b) Clementi, E. and Roetti, C., *At. Data Nucl. Data Tables*, 14 (1974) 177.

AN INDO/S-CI STUDY OF ANTITUMOR DRUG ELLIPTICINE AND THEIR DERIVATIVES

S.O. Dantas and D.S. Galvão
IFGW, UNICAMP, 13081, Campinas, São Paulo

Ellipticine and their derivatives are a class of molecules that show cytotoxic and antitumoral activity (CAA), with multimodal mechanism of action: they may bind to DNA through intercalation, covalent bonding, generation of oxidizing species, interference with catalytic activity of topoisomerase II, etc. Up to now is not clear the relative contribution of the above cited mechanisms to their CAA.

In this work we have investigated the electronic properties of ellipticine and their derivatives in its neutral and charged states ($\pm e$) using the INDO/S-CI (Intermediate Neglect of Differential Overlap with Spectroscopic Parametrization and Configuration of Interaction) method using geometrical data from AM1 (Austin Method One) calculations.

We have observed that for molecules presenting open electronic shells (odd number of electrons) the dipole momentum values apparently follow the same increasing order of experimentally observed CAA, while for molecules with closed electronic shells the opposite is observed; the correlation between the energetic gain with electronic capture and CAA is another important result, the molecules with higher energetic gain are among the most cytotoxic. We propose a mechanism to improve their CA.

This work was supported by the Brazilian Agencies CNPq and FAPESP

N	(ID) (a)	ET (b)
6	-2.860280508	0.860280508
10	-2.861647452	0.861647452
16	-2.861679224	0.861679224

IS THE COORDINATE-COVALENT BOND REALLY COVALENT ?

Ernest R. Davidson

Chemistry Department, Indiana University, Bloomington, IN 47405, USA

The dominant source of stabilization energy in a covalent bond is mixing of spin arrangements in overlapping orbitals. For bonds where no new electron pairs are formed because one of the fragments is closed shell this effect is absent and the Morokuma analysis is often used to extract electrostatic, overlap repulsion (exchange), polarization, charge transfer and dispersion contributions to the energy. In the hydrogen bond, the electrostatic part dominates, while in non-polar van der Waals molecules the dispersion term is believed to dominate. In transition metal bonds to ligands, the focus traditionally is on HOMO-LUMO mixing which appears as charge transfer in the Morokuma analysis. Results will be presented for acetamide dimer and chromium hexacarbonyl which show that all effects contribute significantly in both cases. Additionally, chromium has a large repulsive contribution from the promotion energy of the atom.

RELAXAÇÃO DAS CORRELAÇÕES DAS FORÇAS SISTEMÁTICAS EM ELETRÓLITOS 2:1 E 2:2*

Leo Degrève

Departamento de Química, FFCLRP, Universidade de São Paulo

Os processos que regem as interações locais nas soluções eletrolíticas são pouco entendidos. Estas interações são de dois tipos quanto ao soluto: as interações entre os íons do soluto e as interações soluto-solvente. A ação das primeiras é ordenador através das forças sistemáticas mas as forças aleatórias, devidas à ação do solvente, tem efeito contrário. O resultado é a perda de correlações espaciais entre os íons que são destruídos via dois procedimentos: perda das correlações cinéticas e perda das correlações entre as forças totais às quais os íons são submetidos. Por consequência, o decaimento temporal das funções de correlação das posições iônicas apresenta duas contribuições. A primeira é exponencial com tempos de correlação dependendo exclusivamente da natureza do solvente e a outra é um decaimento tipicamente hidrodinâmica do tipo $t^{-3/2}$. Soluções eletrólitas aquosas 2:1 e 2:2 foram simuladas por dinâmica browniana afim de se determinar as funções de correlação espacial íon-íon. O tempo de relaxação para o decaimento das correlações entre as forças apresentou um valor de cerca de $2.0 \cdot 10^{-14}$ s em todas as soluções aquosas e $3.4 \cdot 10^{-14}$ s nos meios onde a viscosidade é metade da viscosidade da água. Da observação geral de todas as condições experimentais simuladas, comprovou-se a natureza hidrodinâmica da perda das correlações cinéticas porque o expoente do tempo -1.46 ± 0.18 está dentro do limite de erros experimentais em relação às previsões teóricas que indicam o valor 1.5 como primeira aproximação.

*CNPq

OS COEFICIENTES DE DIFUSÃO DE ELETRÓLITOS 2:1 E 2:2 EM DIFERENTES MODELOS DE SOLUÇÕES*

Leo Degrève

Departamento de Química, FFCLRP, Universidade de São Paulo

Com o objetivo de determinar a influência da viscosidade do solvente e das interações interiônicas de curto alcance sobre as propriedades de transporte em soluções eletrolíticas modelos, o coeficiente de difusão foi determinado, por simulações brownianas, em soluções aquosas de eletrólitos 2:1 e 2:2 a 300K na faixa de concentração de 0.1 até 1.0M. Os íons esféricos de 0.425 nm de diâmetro tem um peso atômico de 0.040 kg.mol⁻¹ e são imersos em um meio de permissividade 78.5. Afim de se observar também a contribuição das interações moléculas de solvente - íons, sistemas onde a viscosidade é a metade da viscosidade da água foram simulados igualmente. As interações de curto alcance entre os íons são descritas pelo potencial de Lennard-Jones com um parâmetro energético $\epsilon = 150$ e 300k. Os coeficientes de difusão, D, obtidos variam de 1.2 a 3.5 (eletrólitos 2:1) e de 0.7 a 2.0.10⁻⁵cm².s⁻¹(2:2). Eles apresentam pequenas variações com a concentração. A dependência na viscosidade é próxima da prevista pela equação de Einstein. As interações de curto alcance têm influência desprezível nos meios de alta viscosidade mas marcante, principalmente em altas concentrações de eletrólito, nos meios de baixa viscosidade: os D($\epsilon = 300k$) são cerca de 20% inferiores aos D($\epsilon = 150k$).

*CNPq

ADSORCIÓN DE TIOFENO SOBRE MoS₂ PREVIAMENTE ACTIVADO.

UN ESTUDIO POR ORBITALES MOLECULARES

Reinaldo Pis Diez y Alicia H. Jubert

Programa Quinor, Facultad de Ciencias Exactas, UNLP, CC 962, CP 1900
La Plata - ARGENTINA

En este trabajo se estudia la adsorción de tiofeno sobre molibdenita previamente activada con el fin de conocer más profundamente el proceso de hidrodesulfurado (HDS) de tiofeno, de gran importancia en la industria petroquímica.

El método de cálculo es el Hueckel Extendido aplicado a clusters de 30-35 átomos para simular el sólido. Se han eliminado los orbitales colgantes (dangling bonds) para hacer más confiables los resultados.

Nuestros cálculos indican que la adsorción en modo η^1 (a través del átomo de azufre) se ve favorecida con respecto al modo η^5 (a través del centro del anillo), y que los sitios activos se encuentran tanto en bordes y esquinas como en el plano basal, aunque en este último la eliminación de átomos de azufre del sólido debe ser importante.

En base a nuestros resultados podemos decir que la adsorción y el hidrodesulfurado de tiofeno no ocurrirán en los mismos sitios, tal cual se reporta en distintos trabajos de corte experimental.

LIGAÇÕES AZO E HIDRAZO EM POLIANILINAS

Flamarion B. Diniz e Maria Cristina dos Santos

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco,
50739, Recife, PE

Polianilinas (PANI) são os polímeros obtidos por síntese oxidativa de anilinas, tanto por via química como eletroquímica, sendo esta última a mais comum. Usualmente, emprega-se a síntese galvanostática para a obtenção desses polímeros, resultando em um material que chamaremos PANI-1. Alternativamente, a técnica de voltametria cíclica tem sido empregada, resultando no material PANI-2. Observou-se que os voltamogramas dos dois sistemas são distintos e que o material PANI-1 tem seu voltamograma irreversivelmente convertido àquele de PANI-2 ao final de alguns ciclos. Estas modificações têm sido interpretadas em termos da formação de ligações azo ou hidrazo, a depender do pH da solução suporte. Estudos conformacionais de oligômeros de PANI, através da técnica AM1, foram realizados, e os respectivos espectros eletrônicos foram obtidos pelo método VEH. São comparados os isômeros com e sem ligações N-N, e em diversos estados de oxidação. A hipótese da formação de ligações azo e hidrazo será testada e uma discussão final sobre a basicidade relativa desses compostos será apresentada.

CNPq, FINEP, RHA E PADCT

CÁLCULO DE SOLUBILIDADES DE SISTEMAS AQUOSOS

QUATERNARIOS ADITIVOS

Manoel J.C. Esteves e Marcio J.E. de M. Cardoso

Departamento de Físico-Química, IQ, UFRJ - CT Bloco A Sala 408,
Cidade Universitária, 21949 - Rio de Janeiro - RJ.

Neste trabalho o modelo EUNI é aplicado no cálculo dos pontos invariantes (ternários e quaternários) e das curvas de solubilidade quaternárias do sistema aquoso quaternário aditivo formado por H_2O , NaCl, KCl e $CaCl_2$ nas temperaturas de $25^\circ C$ e $50^\circ C$.

O modelo EUNI (UNIQUAC estendido) determina os coeficientes de atividade das espécies iônicas e moleculares presentes em soluções eletrolíticas, baseado na hipótese de que a função de Gibbs em excesso de uma solução eletrolítica pode ser calculada pela soma de duas contribuições: a primeira correspondente as interações de longo-alcance entre os íons, fornecida pela expressão de Debye-Hückel; e a segunda devida as interações de curto-alcance entre todas as espécies (íons + moléculas) presentes no sistema, fornecida pelo modelo UNIQUAC utilizado em soluções não eletrolíticas, com uma dependência da concentração nos parâmetros de interação de energia.

Os parâmetros de interação de energia, estimados a partir de dados experimentais do equilíbrio líquido-vapor, foram utilizados para o cálculo de solubilidade. Os diagramas obtidos apresentam uma boa concordância com os experimentais.

FAPERJ

CÁLCULO DE CARGAS ATÔMICAS A PARTIR DE TENSORES POLARES ATÔMICOS

Marcia M.C. Ferreira

Instituto de Química, UNICAMP, 13081, Campinas, SP

O método de Tensores Polares Atômicos (TPA)¹ é uma formulação teórica para intensidades no infravermelho, onde um tensor polar para cada átomo da molécula é calculado. Os elementos do TPA para o átomo α são as derivadas das componentes do vetor momento dipolar em relação aos deslocamentos cartesianos do átomo α , portanto, uma matrix 3×3 . O TPA teórico pode ser analisado em termos das suas contribuições: "carga e fluxo de carga". Como o tensor de "carga" não é diagonal, a carga atômica pode ser definida como $1/3$ da norma Euclideana da matrix ou de seu traço. Foram calculadas as cargas atômicas para os átomos de Hidrogênio e Fluor de diversas moléculas como por exemplo dos fluormetanos, moléculas do tipo RH e ROH onde R = F, OH, HO₂, NH₂ e CH₃. Os cálculos foram feitos por métodos ab initio, usando funções de base do tipo 4-31G. Estas cargas são comparadas com as respectivas cargas líquidas de Mulliken, e com as cargas atômicas de equilíbrio experimentais.

CNPq

1. W.B. Person and G. Zerbi, Eds., "Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy", Elsevier, Amsterdam, 1982, Cap. 4.

INTERAÇÃO DE PROTEÍNAS COM LIGANTES: UM ESTUDO COM MODELOS TEÓRICOS (EQUAÇÃO DE SCATCHARD, HILL E WYMAN)

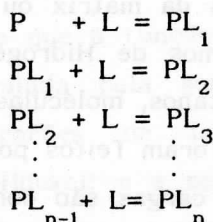
Eloi A. Silva Filho

Departamento de Física e Química, Universidade Federal do Espírito Santo,
Vitória, ES

Pedro L.O. Volpe

Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP

A interação entre Proteína (P) e Ligante (L) teoricamente é medida pela constante de associação (K) que consiste de uma série de equações de equilíbrio (sistema ideal);



Por outro lado, uma análise rigorosa para se obter todas as constantes de associação só é possível com alternativas de aproximação, que são usados por modelos teóricos de Scatchard, Hill e Wyman (Wyman, J., J. Mol. Biol. 1965, 11, 631-644). A equação de Scatchard se baseia na suposição de que o número de sítios ligantes (N) da proteína são idênticos e independentes; a equação de Hill descreve quando há uma ligação cooperativa, ou seja, a equação de Scatchard é um caso especial da equação de Hill quando $N = 1$, a equação de Wyman usa o conceito de potencial de ligação para determinar a constante de associação. Neste trabalho avaliou-se estes modelos através de cálculos de linearização de curvas com dados obtidos de isotermas de ligação Proteína-Surfatante e concluiu-se que destes modelos o que gerou resultados satisfatórios foi o modelo de potencial de ligação de Wyman.

**NOVO MÉTODO PARA O ESTUDO DE ÁTOMOS EM CAMPOS INTENSOS.
 APLICAÇÃO AO EFEITO ZEEMAN**

O.L Silva Filho e A.L.A. Fonseca

Departamento de Física, Universidade de Brasília, 70910, Brasília, DF

O estudo de campos externos intensos em átomos têm sido alvo de grande estudo atualmente. Apresentamos neste trabalho um novo método de estudo aplicado ao efeito Zeeman no átomo de Hidrogênio. Nosso método é semi-analítico e resolvemos variacionalmente a equação de Schrödinger em presença de campo magnético. A equação de Schrödinger é tratada em coordenadas cilíndricas-parabólicas e a função de onda é expandida em função de polinômios moduladores em cujos coeficientes se encontra a informação do campo aplicado. A resolução deste sistema leva à equação transcendental para a energia cuja solução é autoconsistente.

Apresentamos resultados para campos até uma unidade atômica para o estado fundamental e, para campos menores, para os estados excitados para $n=2$ (n , número quântico principal).

TABELA I

$3M=0H$	d (g/cm ³)	$-\Delta H^E$ (kJ/mol)
0	1.002/1.00	
10	0.968/0.971	0.20/0.60
25	0.932/0.937	0.60/0.90
100	0.763/0.787	

Teoria/exp. d = densidade, ΔH^E = entalpia de excesso
 Resultados obtidos a $T = 298,15$ e $p = 1,0$ atm.

CNPq, FAPESP

UM ESTUDO COMPARATIVO ENTRE CARGAS ATÔMICAS DEDUZIDAS DAS INTENSIDADES NO INFRAVERMELHO E DO POTENCIAL ELETROSTÁTICO MOLECULAR USANDO FUNÇÕES DE ONDA AMI E MNDO

Djalma F. de Souza Filho e Mozart N. Ramos

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco

Cargas obtidas do potencial eletrostático molecular usando métodos de OMs-AMI e MNDO são comparadas e analisadas com àquelas obtidas das intensidades no infravermelho. Estas últimas, na realidade, representam cargas de Mulliken corrigidas para reproduzir adequadamente momentos da distribuição de carga molecular (dipolo e quadrupolo). A correção, aplicada as cargas de Mulliken, tende a torná-las muito similares àquelas do potencial eletrostático, independentemente da natureza do átomo e do método semi-empírico aplicado, chegando a reproduzir as mesmas variações observadas com a mudança do método.

CNPq, FINEP

TERMODINÂMICA DE LÍQUIDOS I: MISTURA BINÁRIA ÁGUA-METANOL

Luiz Carlos Gomide Freitas

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos

O estudo de propriedades físico-químicas de líquidos e soluções a partir de modelos moleculares é uma área relevante para a Química Teórica. No presente trabalho apresentaremos um conjunto de programas computacionais, escritos em linguagem FORTRAN, desenvolvidos para calcular propriedades termodinâmicas de uma mistura binária de líquidos no ensemble isotérmico e isobárico. Valores médios de variáveis termodinâmicas são calculados através do método de Monte Carlo, com algoritmo de Metropolis. Condições de contorno periódicas foram estabelecidas utilizando uma célula de referência com a geometria de um octaedro truncado. A superfície de potencial para a interação molecular pode ser representada pela composição de potenciais de Lennard-Jones e Coulombicos, distribuídos de forma apropriada sobre a geometria molecular, sem restrição de simetria. Os resultados obtidos para a mistura binária água-metanol reproduzem dados experimentais tais como, a contração de volume e a entalpia de mistura. As distribuições radiais de pares encontradas indicam a estabilidade do dímero água-metanol e fornecem outras informações úteis para explicar o comportamento termodinâmico da mistura.

TABELA I

%MeOH	d (g/cm ³)	- ΔH^E (kJ/mol)
0	1.002/1.00	
10	0.968/0.971	0.20/0.60
25	0.932/0.937	0.60/0.90
100	0.763/0.787	

Teoria/exp. d = densidade; ΔH^E = entalpia de excesso

* Resultados obtidos a T = 298,15 e p = 1,0 atm.

CNPq, FAPESP

ESTUDOS SOBRE A INTERAÇÃO INDIRETA ENTRE DOIS ADSORBATOS

Saulo R. de Freitas e Celso P. de Melo

Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50739, Recife, PE

No presente trabalho, a interação indireta entre átomos adsorvidos em um substrato comum é estudada através de um modelo unidimensional em que dois átomos de hidrogênio interagem lateralmente com uma cadeia infinita de átomos de um metal de transição. A redistribuição de carga e spin é assegurada pelo uso de um hamiltoniano tipo Anderson-News, e o problema é resolvido via uma combinação das técnicas de renormalização para as funções de Green com o uso de matrizes transferência (periódicas e dependentes de sítios). Os resultados obtidos indicam ser ϵ^{int} , a energia de interação indireta, uma função oscilatória tanto da posição do nível de Fermi do substrato quanto da separação entre os adsorbatos, N_s . Do mesmo modo, foi observado que para distintas orientações relativas dos spins dos adsorbatos resultam diferentes alcances para a interação. Uma importante constatação foi a de que, para que venha a ser obtido o limite correto de convergência de ϵ^{int} com N_s crescente, efeitos infinitesimais de relaxação do nível de Fermi causados pela adsorção não podem deixar de ser considerados.

CNPq e FINEP

TABELA I

ΔH^{exp} (kJ/mol)	d (Å)	$\chi_{\text{M-OH}}$
0	1.002/1.00	0
0.20/0.60	1.79/0.971	10
0.60/0.90	0.932/0.937	25
	0.787/0.787	100

Teoria exp. d = densidade; ΔH^{exp} = entalpia de excesso
 Resultados obtidos a $T = 298,15$ e $p = 1,0$ atm.

CNPq, FAPESP

EXCITAÇÃO DA CAMADA 4d NO XENÔNIO POR IMPACTO DE ELÉTRONS

J.D.de Freitas, H.M.Boechat Roberty*, G.G.B.de Souza,
D. P. Almeida** , A.C.A. Souza

Instituto de Química, UFRJ, Cidade Universitária, Rio de Janeiro

*Observatório do Valongo, UFRJ

**Instituto de Física, UFRJ

Os processos de excitação e ionização em torno do limite de ionização 4d do Xe, têm sido de grande interesse^{1,2,3}. O estudo desta região mostrou-se importante na elucidação de diversos fenômenos básicos, entre eles a Ressonância Gigante em átomos.

Neste trabalho, apresentamos os resultados experimentais do estudo do comportamento da seção de choque da ressonância gigante em função do ângulo de espalhamento. Pela técnica de impacto de elétrons descrita anteriormente^{4,5}, foram obtidos espectros de perda de energia do átomo de Xe numa extensa faixa de ângulos espalhamento (1 a 20°), na energia de impacto de 1045 eV. Na resolução em energia de 1 eV, investigou-se a região de perda de energia dos elétrons de 50 a 150 eV.

A excitação do Xe exhibe duas séries de forte ressonâncias discretas 4d → np abaixo do limite de ionização e uma proeminente ressonância acima deste limite. O surgimento dessa ressonância é atribuída à forma do potencial atômico V_{eff} (assumido no modelo de campo central)⁶. Do nosso estudo foi observado um deslocamento em energia na ressonância em função do ângulo de espalhamento, e, além disto, observou-se um mínimo na seção de choque em aproximadamente 10°.

Referências

- 1 - Ederer, D.L.. Phys. Rev. Letters Vol.13, No.25, 1964.
- 2 - Afrosimov, V.V., et. al. Soviet Physics JETP, Vol.33, 1969.
- 3 - Becker, U., et al. Physical Review A, Vol.33, No.6, June 1986.
- 4 - Boechat Roberty, H.M., Tese de Doutorado, CBPF, 1990, Rio de Janeiro
- 5 - Boechat Roberty, H.M., Bielschowsky, C.E., de Souza, G.G.B.. Physical Rev. A 44, (1991) 1694.
- 6 - Schmidt, V. Applied Optics, vol.19, no.23, December 1980.

**CÁLCULOS AB INITIO DE ESPECTROS DE EMISSÃO AUGER E RAIOS-X:
RESULTADOS PARA AS MOLÉCULAS DE H₂O E H₂S**

Amary Cesar Ferreira

Departamento de Química, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, CP 702,
Belo Horizonte, MG, Brasil

Hans Agren

Inst. of Physics and Meas. Technology, University of Linköping, S-581883,
Linköping, Suécia

Uma série de estados eletrônicos foram computados a nível de cálculo multiconfiguracional para as espécies neutras mono- e duplamente ionizadas, relevantes para a interpretação de espectros de emissão de raios-X e elétrons Auger, para as triatômicas H₂S e H₂O. Foram considerados os estados eletrônicos $1a_1^{-1}(^2A_1)$, $1b_2^{-1}(^2B_2)$, $3a_1^{-1}(^2A_1)$, $1b_1^{-1}(^2B_1)$ e $1b_2^{-1}(^2B_2)$, $3a_1^{-1}(^2A_1)$, $1b_1^{-1}(^2B_1)$, para os cations H₂O⁺ e H₂S⁺, respectivamente, e todos os possíveis estados singletos e tripletos formados pela presença de uma dupla vacância em orbitais moleculares de valência externa ($1b_2 3a_1 1b_1$) / ($2b_2 5a_1 2b_1$) para os ions H₂O²⁻ / H₂S²⁺, respectivamente. O pacote de programas SIRIUS/ABACUS foi utilizado e as bases de funções atômicas foram do tipo 2- ζ e 3- ζ mais funções de polarização e difusas. Para as geometrias de equilíbrio fixas um conjunto de potenciais de ionizações Δ MCSCF simples e duplos foram obtidos e comparados com resultados experimentais observados em espectros de fotoionização e emissão de raios-X/elétrons Auger.

As estruturas vibracionais finas distintas observadas experimentalmente para algumas bandas espectrais particulares foram estudadas usando as aproximações de Born-Oppenheimer e o modelo harmônico para os movimentos nucleares. Para tal foram conduzidos otimizações de geometria molecular para estados eletrônicos selecionados das espécies neutra e iônicas relevantes, e as constantes de força (frequências) harmônicas e fatores de Franck-Condon entre estados nucleares discretos, foram avaliados numérica ou analiticamente.

Efeitos de interferência vibracional foram analisados para os espectros de emissão e observado ser importante na interpretação do espectro de raios-X na região de valência externa para a molécula de H₂O e de menor importância para primeira banda do espectro Auger para o H₂S.

UMA MEDIDA DA AROMATICIDADE CLÁSSICA EM ANÉIS HETEROCÍCLICOS DE CINCO E SEIS MEMBROS OBTIDA A PARTIR DO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO

S.E. Galembeck, N.B. da Costa Jr., M.N. Ramos e B.B. Neto
Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco,
50739, Recife, PE

As frequências e intensidades no infravermelho da região carbono-hidrogênio foram calculadas com uma base 4-31G para benzeno e quatorze anéis heterocíclicos de cinco e de seis membros. Os resultados foram submetidos a uma análise de componentes principais. A primeira componente principal (PC1) distingue os anéis de seis membros dos de cinco. Os escores das moléculas em PC1 se correlacionam com uma medida da aromaticidade clássica recentemente proposta por Katritzky et al¹. O escore em PC1 é proposto como uma medida alternativa da aromaticidade clássica, inteiramente baseada em grandezas observáveis. As contribuições relativas das intensidades em PC1 indicam que a carga é mais localizada nos compostos menos aromáticos.

1. JACS 111, 7 (1989)

CNPq, FINEP, CAPES

**ESTUDO TEÓRICO DE COMPOSTOS MESOIÔNICOS: CARGAS NOS SISTEMAS
1,3-DITIÓLIO-4-TIOLATO**

S.E. Galembeck

Departamento de Química, FFCLRP-USP, Ribeirão Preto, SP e Departamento de
Química Fundamental, UFPE, Recife, PE

N.M. Ramos

Departamento de Química Fundamental, UFPE, Recife, PE

A.M. Simas

Departamento de Química Fundamental, UFPE, Recife, PE

M.B. Oliveira

Instituto de Química, USP, São Paulo, SP

A.B. Pereira

Departamento de Farmácia, FCFRP-USP, Ribeirão Preto, SP

J. Miller

Laboratório de Tecnologia Farmacêutica, Universidade Federal da Paraíba

K-K Cheung

Dept. of Chemistry, University of Hong Kong, Hong Kong.

Nossos trabalhos em sistemas 1,3-ditiólio-4-tiolato mostraram que a distribuição de cargas calculada por métodos de orbitais moleculares é totalmente diferente daquela aceita usualmente para compostos mesoiônicos. Estudamos a distribuição de cargas de Mulliken e comparamos com as cargas obtidas das intensidades no infravermelho a partir de cálculos "ab-initio" usando diferentes conjuntos de base. As cargas IR apresentam-se estáveis em relação à variação das funções de base e são coerentes com dados experimentais como a orientação da cicloadição 1,3-dipolar a estes compostos. Esta distribuição de cargas foi confirmada por cálculos de estabilidade de ligações de hidrogênio em vários átomos da molécula.

CNPq, FINEP, CAPES, FAPESP, FACEPE, SCT/PADCT/, SCT/RHAE

ESTUDO TEÓRICO DE COMPOSTOS MESOIÔNICOS: AS ESTRUTURAS CRISTALOGRÁFICA E ELETRÔNICA DE SISTEMAS 1,3-DITIÓLIO-4-TIOLATO

S.E. Galembeck

Departamento de Química, FFCLRP-USP, Ribeirão Preto, SP e Departamento de
Química Fundamental, UFPE, Recife, PE

A.M. Simas

Departamento de Química Fundamental, UFPE, Recife, PE

J. Miller

Laboratório de Tecnologia Farmacêutica, Universidade Federal da Paraíba

A.B. Pereira

Departamento de Farmácia, FCFRP-USP, Ribeirão Preto, SP

M.B. Oliveira

Instituto de Química, USP, São Paulo, SP

K-K Cheung

Dept. of Chemistry, University of Hong Kong, Hong Kong.

As estruturas de compostos 1,3-ditiólio-4-tiolato foram estudadas por cristalografia de raios-X e também por cálculos moleculares semi-empíricos e "ab-initio". As geometrias obtidas não corroboram o caráter aromático normalmente aceito para estes compostos levando a um $I_s = 50$ a partir dos dados cristalográficos. Os resultados indicam que o sistema pi se encontra desacoplado no anel localizando-se em duas regiões da molécula: uma de caráter tioalílico (i) e outra 1,3-tioalílico-2-amino (ii) o que é corroborado pela análise de populações de Mulliken e pelos orbitais de fronteira - o HOMO encontra-se localizado em (i), e o LUMO em (ii).

A partir destes resultados é proposta uma nova definição para compostos mesoiônicos baseada apenas em grandezas físicas observáveis: "Compostos mesoiônicos são aqueles que possuem um anel de cinco membros com um átomo ou grupo exocíclico ligado diretamente ao mesmo, e apresentam momento dipolar maior que 5 Debyes".

CNPq, FINEP, CAPES, FAPESP, FACEPE, SCT/PADCT, SCT/RHAE.

EFFECTS OF GEOMETRICAL DISORDER ON THE ELECTRONIC STRUCTURE OF ALKYL-SUBSTITUTED POLYTHIOPHENES

D.S. Galvão, D.A. dos Santos, B. Laks

Departamento de Física Aplicada, Universidade Estadual de Campinas, 13081,
Campinas, SP

M.C. dos Santos

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco,
50739, Recife, PE

In this work, the role of structural disorder on the electronic spectrum of alkyl-substituted polythiophenes is investigated. A series of AM1 calculations is carried out to estimate the total energy as a function of torsion angle of dialkyl-bithiophenes. The dependence of torsion energy on the radical length and substitution position are studied. The calculated torsion barriers are used to simulate out-of-plane disordered twisting of thiophene rings within a simple statistical model. Electronic structure calculations on long disordered thiophene chains are performed by the combination of Valence Effective Hamiltonian method and the Negative Factor Counting technique. Thermally induced disorder on alkyl-substituted polythiophenes is shown to explain irreversible changes observed on the infrared spectrum of this system upon heating and cooling cycles.

CNPq, FINEP and FAPESP

MÉTODO DE FUNÇÕES DE GREEN E RENORMALIZAÇÃO PARA ABORDAGEM DA QUÍMICA SUPRAMOLECULAR

A. Arnobio de S. da Gama

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco,
50739, Recife, PE

Uma questão central na química é a descrição de propriedades de moléculas a partir de seus constituintes: átomos, ligações, grupos, etc. Existe suporte experimental para esta abordagem nos espectros vibracionais, eletrônicos e de ressonância magnética. Atualmente se dá grande destaque à química supramolecular e à construção química por blocos.

A química supramolecular explora as propriedades de moléculas que se definem a partir de um ou poucos constituintes e são ajustadas pelas interações fracas entre estes e com o "meio" que os hospeda. Uma das aplicações fascinantes e desafiadoras desta abordagem é o planejamento de dispositivos eletrônicos ou fotoiônicos, catalisadores e sensores químicos ou biológicos combinando doadores de elétrons (D), receptores de elétrons (A) e junções moleculares (B).

Uma grande variedade de estruturas supramoleculares pode ser formalmente representada como D - B - A e ter suas propriedades controladas pela interação eletrônica entre o doador e o receptor através das ligações químicas com a ponte e entre os constituintes da ponte.

Um método de funções de Green, que resolve a equação de Dyson ($EG = 1 + HG$) utilizando uma técnica de renormalização por etapas, se mostra particularmente interessante para o tratamento de sistemas moleculares muito grandes¹. O método permite reduzir o sistema às suas partes mais relevantes sem perda de informação sobre cada orbital ou ligação química. Aplicações a sistemas biológicos têm demonstrado a capacidade do método em reproduzir e prever os resultados experimentais².

1. A.A.S. da Gama, J. Theor. Biol. 142, 251 (1990), Quim. Nova 11,76(1988).
2. D.N. Beratan, J.N. Onuchic, J.N. Betts, B.E. Bowler, H.B. Gray, J. Am. Chem. Soc. 112, 7915 (1990).

FACEPE, CNPq, FINEP

PROLOG REPRESENTATION OF MOLECULAR STRUCTURES AND PATTERN RECOGNITION

Edgardo Garcia and Luis Miguel Reyes

Laboratório de Química Computacional, Departamento de Química, ICC,
Universidade de Brasília, Brasília, DF

Researches regarding representation of chemical structures in computers are being done since the seventies with two central goals, that of information manipulation in chemical data bases and that of computer assisted molecular synthesis. This work is oriented toward the second subject. We show the need for a general, flexible and efficient form of representation based in weighted graphs. Some algorithms for structural pattern recognition, such as functional groups, reaction sites, rings, isomorphism and topological symmetry have been developed. These algorithms were implemented in Prolog, a declarative language, for it's facilities in symbolic computations and it's natural back-tracking capability. With the use of this representation we have created a working environment that is simple and effective for the automatic manipulation of chemical structures. This framework also allows easy transformations between different representations, like connectivity matrix, line notation or topological codes based on path counts, among others, that let us explore the particular advantages of each.

**QSAR ELECTRONIC STUDY OF 1,4-DIHYDROPYRIDINES USING AMI
CALCULATED PARAMETERS**

**Anderson Coser Gaudio, Maria Cristina Andrezza Costa, Yuji Takahata and
Andrejus Korolkovas†**

Instituto de Química, Unicamp

† Faculdade de Ciências Farmacêuticas -USP

The 1,4-dihydropyridines (DHP) are used as antihypertensive agents due to their act in biological systems as calcium antagonists. They inhibit the Ca^{2+} entry in the vascular smooth muscle cells (VSMC) by closing the calcium channels. These channels are localized in the VSMC membrane and the DHP receptors are situated near them. When a DHP molecule approaches the receptor and binds with it, the complex DHP-Receptor causes a change in the calcium channel conformation. This change blocks the Ca^{2+} entry in the VSMC and the vascular tonus is relaxed.

This work is an attempt of verifying what kind of electronic parameters are important in the process described above. We use AMI method to calculate many electronic parameters such as hardness, Mülliken electronegativity of the substituent, dipole moment, net charges in some special positions, etc. These parameters are then correlated with the biologic response obtained from Coburn et.al. [J. Med. Chem., 31, 2103-2107 (1988)] through multiple regression analysis. The variables used in each regression equation were selected using Stepwise Variables Selection.

We select 34 2,6-dimethyl-3,5-dicarbomethoxy-4-(substituted)aryl-1,4-dihydropyridine derivatives, 13 of them being ortho substituted, 14 meta, and 7 para. These compounds were analyzed separately and in combination with each other. Some results are following.

$$\log (1/C) = -26.26 (\pm 3.92) - 1.14 (\pm 0.17) \mu_{\text{hydr}} + 7.18 (\pm 1.01) \eta - 41.02 (\pm 4.66) q_{\text{O4}} \quad \ddagger \quad (1)$$

$n = 13 \quad R = 0.99 \quad s = 0.22 \quad F = 105.2$

$$\log (1/C) = 6.86 (\pm 0.12) + 3.89 (\pm 0.62) \chi_{\text{subst}} \quad (2)$$

$n = 10 \quad R = 0.91 \quad s = 0.35 \quad F = 39.2$

$$\log (1/C) = 21.21 (\pm 3.40) - 0.446 (\pm 0.095) \alpha \quad (3)$$

$n = 7 \quad R = 0.90 \quad s = 0.42 \quad F = 22.0$

The best fitted model for the ortho derivatives was equation 1, where μ_{hibr} is the hybridization part of the dipole moment, η is the hardness of the molecules and q_{04} is the net charge on the carbon no. 4 of the phenyl group. All the net charges on the carbon atoms of the phenyl group provide good correlations when inserted in equation 1. So it was possible to map the preferred phenyl charges to favour the biological activity, by analyzing the signal of the coefficient of the q_{0n} term. The meta derivatives are well correlated with the Mülliken electronegativity of the substituent, χ_{subst} , as shown in equation 2. Finally, equation 3 fits well the biologic activity and α , the molecular polarizability.

‡ In the equations, C is the molar concentration necessary to obtain the standard phamacologic response IC_{50} described under pharmacology, the numbers in parenthesis are the standard deviation of the equation coefficients, n is the number of compounds in the regression, R is the correlation coefficient, S is the standard deviation of the overall equation and F is the variance ratio.

CNPq

$$\begin{aligned} \text{(1)} \quad \log(IC) &= -26.26 (2.13) - 1.14 (0.17) \mu_{\text{hibr}} + 7.18 (2.10) \eta - 41.10 (2.40) \alpha \\ n &= 17 \quad R = 0.97 \quad r = 0.22 \quad F = 162.2 \\ \text{(2)} \quad \log(IC) &= 6.86 (0.12) + 3.89 (0.09) \chi_{\text{subst}} \\ n &= 10 \quad R = 0.91 \quad r = 0.22 \quad F = 32.1 \\ \text{(3)} \quad \log(IC) &= 21.21 (2.24) - 0.446 (0.07) \alpha \\ n &= 7 \quad R = 0.99 \quad r = 0.42 \quad F = 12.0 \end{aligned}$$

**ESTUDO QUANTITATIVO DAS RELAÇÕES ENTRE OS PARÂMETROS FORMULADORES
DAS FUNÇÕES DE BASE GTO E DA ENERGIA SCF TOTAL, EMPREGANDO-SE
AS EQUAÇÕES DE GHW-HF EM SISTEMAS ATÔMICOS DE H A Ar E
ISOELETRÔNICOS DE H A Ne**

Marcelo Giordan e Rogerio Custodio

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP

A formulação geométrica para a obtenção de funções de base teve sua origem no início da década de 70 com a introdução das funções "even-tempered". Trata-se da imposição de uma relação geométrica entre os expoentes de funções GTO e STO. Observaram-se, através de estudos qualitativos, boas correlações entre os parâmetros da progressão, quando eram utilizados na descrição de funções de onda de sistemas atômicos.

A versão discretizada integral do Método da Coordenada Geradora pode ser abordada como um caso particular da formulação geométrica. Nesse trabalho, desenvolve-se uma sistemática de tratamento estatístico das regressões lineares obtidas para os parâmetros geradores dos conjuntos de funções GTO e também para a energia SCF total, empregando-se o MCG-DI. Estudam-se os sistemas atômicos do 1^o e 2^o períodos no estado fundamental e as séries isoeletrônicas para alguns desses elementos. Utiliza-se o Simplex como rotina de otimização da energia SCF total.

Observa-se que as funções de base obtidas através dessa metodologia possuem um alto grau de correlação entre os parâmetros geradores, a energia SCF total e o número de funções GTO empregadas, o que pode ser verificado através de testes estatísticos. Essas correlações permitem fazer boas previsões para os parâmetros Ω_1 e $\Delta\Omega$ e também para a energia SCF total, em sistemas cujos conjuntos de base aproximam-se da saturação. Dessa forma, obtêm-se os conjuntos de base para os sistemas atômicos cujas energias SCF total, encontram-se próximas dos valores de limite Hartree-Fock.

No estudo dos sistemas isoeletrônicos, observam-se boas correlações entre os mesmos parâmetros, onde também formulam-se regressões lineares, cujos coeficientes são utilizados na interpretação do fenômeno de contração e expansão da nuvem eletrônica desses sistemas. Tais regressões fornecem boas

previsões para os parâmetros Ω_1 e $\Delta\Omega$ de sistemas aniônicos, que são utilizados na definição das funções difusas em átomos neutros do 1^o período.

A metodologia desenvolvida nesse trabalho apresenta-se como boa alternativa para a otimização de conjuntos de base próximos à saturação, no sentido de que o tempo computacional empregado foi reduzido sensivelmente. Os resultados de energia SCF total e das propriedades atômicas estão bastante próximos dos valores de limite de Hartree-Fock, o que indica a boa qualidade das funções de onda. A sistemática de abordagem dos sistemas isoeletrônicos permitiu propor-se a definição de funções difusas relacionadas ao comportamento de expansão da nuvem eletrônica dos sistemas atômicos.

FAPESP, CNPq

LOCAL MAGNETISM OF Fe IMPURITIES IN NON-TRANSITION METAL HOSTS

Diana Guenzburger

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/CNPq, Rua Dr. Xavier Sigaud, 150,
22290, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

D.E. Ellis

Materials Research Center, Northwestern University, Evanston, Il., 60208, USA

The problem of the existence and stability of localized magnetic moments of transition metal impurities is still open to discussion. Recent experiments reported of Time-differential Perturbed γ -rays Distribution (TDPAD) following ion implantation has allowed studies of local magnetism of Fe in metals, even when alloying by conventional means is not possible. We present first-principles Local Density calculations for embedded 27-atoms clusters representing Fe in HCP hosts (Be, Mg) and 19-atoms and 43-atoms clusters representing Fe in FCC metals (Al, Ca, Sr). Magnetic moments on the Fe impurity were obtained and related to the host lattice constants. In all cases, it was found that charge-transfer from the lattice to the impurity occurs; moreover, the nearest neighbors host atoms couple antiferromagnetically to the impurity spin moment. Local magnetic susceptibilities within the Anderson model are also obtained with the use of parameters derived from the calculated energy levels distributions.

PARÂMETROS MM2 ADICIONAIS E TRATAMENTO MECÂNICO DE 4H-PIRANO-4-ONA E SEUS DERIVADOS DE ENXOFRE

Yoshiyuki Hase

Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP

4H-Pirano-4-ona (i) e seus derivados de enxofre, 4H-pirano-4-tiona (ii), 4H-tiopirano-4-ona (iii) e 4H-tiopirano-4-tiona (iv) são substâncias bastante utilizadas recentemente como materiais de partida de compostos biológicos de interesse como também participantes básicas nas novas sínteses.

Nesta comunicação apresentamos os parâmetros adicionais necessários para aplicar o método de mecânica molecular MM2 nos sistemas de moléculas referido e resultados obtidos através do tratamento mecânico com a formulação de dependência entre k_s e ℓ_0 , sugerida anteriormente por Hase (V SBQT). Os demais parâmetros utilizados são os padrões de campo de força MM2 (87) por Allinger. As geometrias moleculares experimentais por absorção de microondas foram reproduzidas muito bem tanto nas distâncias de ligação como nos ângulos. As estruturas são planares com a pequena mas significativa presença de aromaticidade sugerida pelas distâncias internucleares. O valor de momento de dipolo molecular é importante para discutir a aromaticidade da molécula, entretanto nunca foi reproduzida teoricamente através dos métodos de orbitais moleculares. Os parâmetros padrões de MM2 (87) deram péssimos resultados para esta propriedade como os calculados pelos métodos de orbitais moleculares. Analisando os momentos de ligação calculados baseando nas distribuições de cargas, sugerimos a parametrização extra de momentos de ligação para estas moléculas.

STATISTICAL MECHANISMS OF INHOMOGENEOUS FLUIDS

Douglas Henderson

Utah Supercomputing Institute / IBM Partnership, University of Utah, Salt Lake City, UT, 84112, USA

The Ornstein-Zernike and resulting approximations will be formulated in terms of singlet and pair correlation functions. The pair formalism is considerably simpler computationally since the coordinates of only one molecule are involved. This contrasts with the pair formalism where two molecules are involved, resulting in considerable increase in computational effort but greater accuracy. Applications to inhomogeneous hard spheres, the electrochemical double layer and colloidal forces will be made.

STATE	IP (ev)	EXP.
A	10.25	
B	12.40	
C	12.35	
D		
E		
F		
G		
H		
I		
J		
K		
L		
M		
N		
O		
P		
Q		
R		
S		
T		
U		
V		
W		
X		
Y		
Z		

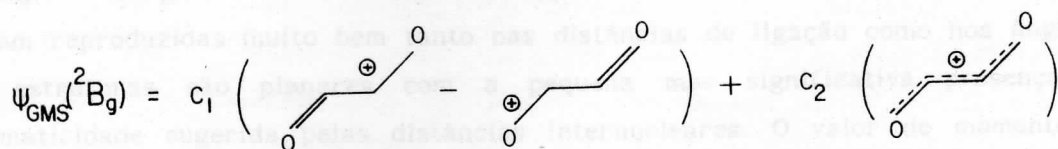
A GENERALIZED MULTISTRUCTURAL (GMS) DESCRIPTION OF THE PHOTOELECTRON SPECTRA OF THE TRANS-GLYOXAL MOLECULE

Eduardo Hollauer and Marco A. Chaer Nascimento

Instituto de Química - Departamento de Físico-Química,
Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21910, Rio de Janeiro, RJ

The photoelectron spectra (PES) of the trans-glyoxal molecule has been recorded by Turner et al., who assigned the first four bands to ionization from the $n(a_g)$, $n(b_u)$, $\pi(b_g)$ and $\pi(a_u)$ orbitals. Several theoretical calculations have been reported but there is considerable disagreement among them, not only on the ordering of the states but also on the IP values. Also, none of them reveal that the ion states exhibit symmetry breaking solutions.

The GMS wave function is particularly suitable to deal with systems which exhibit localized solutions and it is also a very convenient way of treating correlations effects. For example, the GMS function for the 2B_g ion can be written as:



where each structure is represented by a small CI wave function including the most important correlation effects. The results shown in the table concur with Turner assignments. (CNPq, FINEP, CAPES)

STATE	IP (eV)	EXP.
2A_g	10.26	10.6
2B_u	12.40	12.2
2B_g	13.34	14.0
2A_u	15.33	15.4

**A COMPUTER MODELING STUDY OF THE INTERACTIONS BETWEEN NADPH
AND THE FLAVOENZYMES GLUTATHIONE REDUCTASE AND
TRYPANOTHIONE REDUCTASE**

**E. Horjales¹, B. Oliva², F.M.L.G. Stamato³, M. Paulino-Blumenfeld⁴
and O. Tapia²**

¹Departamento de Física e Ciência dos Materiais, IFQSCar, São Carlos, SP

²Department of Physical Chemistry, Uppsala University, 75121, Uppsala,
Sweden

³Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP

⁴Facultad de Química, Universidad de la Republica, Montevideo, Uruguay

Trypanothione reductase (TR), Glutathione reductase¹ (GR) and Lipoamide dehydrogenase² (LipDH) belong to a family of flavin-containing oxidoreductases having as substrate either NADP or NAD and a reactive disulphide bridge that is directly involved in catalysis; all of them are active as dimers. GR is of widespread occurrence and catalyzes the NADPH-dependent reduction of glutathione disulphide (GSSG), while TR occurs only in parasites and catalyzes the similar reduction of trypanothione, TSST. Both enzymes are very similar but, despite their 41% identity, TR and GR show a remarkable degree of mutually exclusive substrate specificity. This makes specific inhibition of the parasite enzyme in the presence of the host reductase an interesting possibility to be exploited as a target for the chemotherapy of Chagas disease.

The aim of this project is the design of selective inhibitors of TR. Since there was not a crystallographic structure available for TR, here we report on a model built from of this enzyme. The structure of a TR monomer and the complex with NADPH have been modeled with TOM³ and refined with molecular dynamics techniques using GROMOS software package⁴. The procedure started from the crystallographic structure of GR¹ and LipDH², the sequences were aligned and a model for the 3-D structure of the dimer of TR⁵ was first built up using the program TOM³. This initial model has been further extended by docking the co-factor in the NADPH-binding pocket of TR. The structure obtained is dynamically stable and preserves all the relevant features required for the mechanism of action of the enzyme. Differences in the active sites are noticed that may answer for substrate specificity differences. For FAD and NADPH-binding sites the main contacts found in the crystallographic structure

of GR are preserved in this model TR. These and other results give a high degree of reliability to the model structure granting its use for rational drug design.

Financial Support: FAPESP, CNPq and RHAЕ (Brasil), SAREC (Sweden)

Acknowledgments: to Dr. W.G.J. Hol for providing the structure of LipDH prior to publication.

1. Karplus, P.A. & Schultz, G.E., *J. Mol. Biol.* 195, 701 (1987).
2. Mattevi, A., Schierbeek, A.J. & Hol, W.G.J., *J. Mol. Biol.* 220, 975 (1991).
3. Cambillau, C. & Horjales, E., *J. Mol. Graphics* 5, 174 (1987).
4. van Gunsterens, W.F. & Berendsen, H.J.C., GROMOS package, BIOMOS Biomolecular Software, Laboratory of Physical Chemistry, University of Groningen, The Netherlands.
5. Horjales, E., Stamato, F.M.L.G. & Paulino-Blumenfeld, M., *Reunião Anual da SBQ, Caxambu*, 1991.

ESTUDO DA DINÂMICA DE FOTODISSOCIAÇÃO ATRAVÉS DE UM MÉTODO ALGÉBRICO PARA A PROPAGAÇÃO DE UM PACOTE DE ONDA

Isaac de Melo Xavier Junior

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco,
50739, Recife, PE

A teoria da dinâmica do pacote de onda que utiliza um método algébrico com operadores é bem conhecida¹ e foi aplicada à fotodissociação de uma molécula triatômica. Neste método, um pacote de onda é propagado através de um operador evolução temporal aproximado, que consiste de um produto de operadores unitários com parâmetros variacionais. A propagação temporal destes parâmetros é determinada através do princípio variacional dependente do tempo. A distribuição de estados vibracionais do fragmento diatômico produzido numa dissociação colinear da molécula triatômica é expressa em termos dos parâmetros variacionais.

¹K. Someda, T. Kondow e K. Kuchtsu, J. Phys. Chem. 95, 2156 (1991)

DEFEITOS CONFORMACIONAIS EM COPOLÍMEROS DE ((CH)-(CO))_{y x}

F.C. Lavarda^{*,+}, D.S. Galvao⁺ e B. Laks⁺

⁺ Instituto de Física, UNICAMP, C.P. 6165, 13081, Campinas, SP

^{*} Departamento de Física, UNESP-Bauru, C.P. 473, 17033, Bauru, SP

O modelo conceitual desenvolvido para compreender o comportamento eletrônico dos polímeros orgânicos condutores de eletricidade repousa sobre as propriedades de defeitos conformacionais móveis portadores de carga, usualmente chamadas sólitons, pólarons ou bipólarons. No entanto a síntese e caracterização de copolímeros de ((CH)-(CO))_{y x}, puros ou dopados quimicamente, parece levantar sérias dúvidas a respeito da importância destes defeitos¹. O objetivo deste trabalho é mostrar que a injeção de carga leva a formação destes defeitos nestes copolímeros. Para isto efetuamos cálculos semi-empíricos usando o "Austin Method One" (AMI) em moléculas onde procuramos simular o copolímero. Observa-se a formação de um sóliton neutro ou carregado, um pólaron, ou ambos, dependendo do número de carbonos entre os monômeros e do estado de oxidação. Nota-se também que os monômeros de CO literalmente separam os segmentos entre eles, confinando os defeitos. Podemos concluir que uma descrição das propriedades eletrônicas para os polímeros condutores em termos de defeitos conformacionais fixos é plausível e necessária².

1. J.C.W. Chien, G.N. Babu e J.A. Hirsch, Nature 314, 723 (1985).
2. F.C. Lavarda, D.A. dos Santos, D.S. Galvão e B. Laks, Chem. Phys. 153, 310 (1990).

G.A.R. Lima

Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, C.P. 205,
12500, Guaratinguetá, S.P., Brazil

A. Fazzio

Instituto de Física, Universidade de São Paulo, C.P. 20516, 01498, São Paulo,
SP, Brazil

There are a large number of experimental reports on the transition-metal (TM) doping in $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ high- T_c superconductor, in each case the superconducting critical temperature (T_c) is diminished by increasing doping concentration, but the published reports are not in agreement concerning of diminished T_c upon doping. In this communication, we present a molecular cluster calculation to report the electronic structure of this system at high doping level. The calculation was performed through semi-empirical (INDO-SCF-CI) technique, where the correlation effects are taken into account by Configuration Interaction (CI) procedure. From the largest cluster studied we replace the copper atom at both Cu(1) and Cu(2) sites by TM atoms (Fe, CO and Ni). The chemical trend introduced by TM impurities was analyzed from electronic and structural point of view. We may summarize the main conclusion as: (i) the chain sub-system acts as a charge reservoir, (ii) the impurities contribution for the valence band comes from only bonding states and (iii) the hybridization between 3d (TM) and 2p (O) orbitals decrease as the atomic number Z-decreases, indicating that, there is a correlation between T_c and the interaction involving TM-O and Cu-O which is responsible for diminishing T_c .

ESTUDO TEÓRICO DO EQUILÍBRIO DE DITIZONAS EM SOLUÇÃO

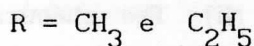
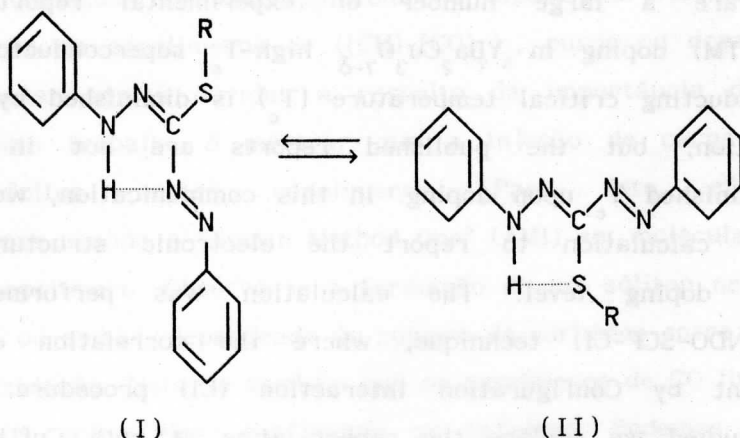
João Otávio M.A. Lins

Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UFRJ

Ricardo Bicca de Alencastro

Departamento de Química Orgânica do Instituto de Química da UFRJ

Nesse trabalho damos prosseguimento ao estudo da influência do impedimento estérico e ligação hidrogênio no equilíbrio das difeniltiocarbazonas S-substituídas⁽¹⁾.



Seguindo estudos conformacionais anteriores a nível AM1, apresentamos comparações entre as estruturas obtidas a nível semi-empírico PM3⁽²⁾ em fase isolada e com simulação do efeito solvente, usando-se o método do campo de reação SCRF⁽³⁾, e o espectro eletrônico usando-se o método ZINDO⁽⁴⁾.

Baseados nesses resultados, podemos afirmar que todas as estruturas obtidas para a forma (I) baseiam-se na formação de um anel hexacíclico, em contraposição à literatura⁽⁵⁾.

- [1] João O.M.A. Lins e Ricardo B. de Alencastro; *XII Reunião Anual da SBQ* (1989).
- [2] J.P.P. Stewart; *Journal of Computer-Aided Molecular Design*, **4** (1990).
- [3] M.M. Karelson *et. all*; *Tetrahedron Computer Methodology*, **2**, 295 (1989).
- [4] W.D. Edwards and M.C. Zerner; *Theor.Chim.Acta*, **72**, 347 (1987).
- [5] P.S. Pelkis; *Ukrain. Khim. Zhur.*, **23**, 64 (1957).

APLICAÇÃO DA TEORIA RRKM NA PREVISÃO DA EFICIÊNCIA DE REAÇÕES S_N2 EM FASE GASOSA DO FLUORETO DE METILA

Paolo Roberto Livotto

Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP

A eficiência de reação (fração de colisões reativas) é um parâmetro cinético de grande importância em processos reativos entre íons e moléculas em fase gasosa, dos quais as reações S_N2 são um exemplo típico. Neste tipo de mecanismo, a eficiência de reação em sistemas exotérmicos pode ser relacionada com as constantes de velocidade unimoleculares das reações elementares de dissociação e substituição do complexo formado pela captura do íon pela molécula em decorrência das interações eletrostáticas de longa distância.

A teoria RRKM foi utilizada para o cálculo da eficiência das reações dos íons CN⁻, OH⁻ e HCC⁻ com o CH₃F. As barreiras de reação para os diferentes processos foram obtidas no nível D95**+/4-31G com a inclusão de energia de correlação de Moller-Plesset até quarta ordem (MP4). As frequências vibracionais harmônicas dos sistemas foram obtidas com a base 4-31 G. Os resultados mostram que as eficiências calculadas no nível HF são extremamente baixas (de 10⁴ a 10¹² vezes menores que os valores experimentais). A consideração dos efeitos da variação da energia de correlação na coordenada da reação nas barreiras, melhora sensivelmente a concordância com os valores experimentais (diferenças de 2 a 50 vezes na ordem de grandeza das eficiências experimentais). Os melhores resultados foram obtidos com cálculos do nível MP2. Como as barreiras de substituição diminuem com a inclusão de energia de correlação, este comportamento evidencia que esta metodologia apresenta uma tendência a superestimar as eficiências experimentais.

CAPES

UM MÉTODO ALGÉBRICO APLICADO A SISTEMAS ATÔMICOS NA PRESENÇA DE CAMPOS ELÉTRICOS

Paulo G. Logrado e J. David M. Vianna

Departamento de Física, Universidade de Brasília, 70910, Brasília, DF

O desenvolvimento de métodos precisos para a determinação de propriedades atômicas e moleculares na presença de campos eletromagnéticos vem sendo um tema de interesse na literatura. No presente trabalho apresentamos uma forma de analisar este problema. Separando o espaço de Hilbert associado ao sistema físico na soma direta de dois subespaços e considerando como vetor de estado responsável pelo projetor que executa tal separação, o vetor exato do problema, determinamos um sistema de equações algébricas não-lineares. Deste sistema resulta a solução do problema como uma expansão do tipo CI (interação de configurações). O método é aplicado ao problema do efeito Stark em átomos leves. A comparação dos resultados obtidos com os existentes na literatura (átomo de Hidrogênio) mostra que para as faixas de intensidades do campo elétrico aplicado, os valores determinados com nosso método são melhores. O átomo de Hélio e o íon H^- são também estudados com e sem campos obtendo-se valores muito bons para as situações onde se encontram resultados na literatura.

ESTRUTURA E ESTABILIDADE DO ANION MOLECULAR BeF_2^-

Karla M. Longo e Sylvio Canuto

Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50739, Recife, PE

O estudo teórico de íons negativos, em geral, requer o uso de técnicas distintas para ânions estáveis e temporários. Ânions estáveis podem ser caracterizados através das técnicas convencionais de estados ligados, enquanto que para os ânions temporários, modelos teóricos baseados em teoria de espalhamento são normalmente requeridos. No entanto, os íons negativos derivados das moléculas CO_2 e BeF_2 , apesar de possuírem estados energeticamente instáveis com respeito as suas espécies primitivas, apresentam, devido à peculiaridades em suas estruturas eletrônicas, a possibilidade de serem estudados com modelos de estados ligados.

Neste trabalho estamos particularmente interessados no ânion BeF_2^- . Foram realizados cálculos, no nível MBPT-SDTQ, para os estados fundamentais da molécula BeF_2 e de seu ânion BeF_2^- . A influência do conjunto de funções base nos resultados foi cuidadosamente analisada. Parte das superfícies de energia potencial das duas espécies foram obtidas; em particular, as curvas ao longo do movimento angular e a intersecção das duas superfícies. Ao calcular as eletroafinidades do BeF_2 e ao analisar o processo de "electron detachment", $\text{BeF}_2^- \rightarrow \text{BeF}_2 + e^-$, os efeitos de ponto zero vibracional e a barreira existente para a formação do ânion foram incluídos. Os resultados indicam, de forma conclusiva, que a existência do BeF_2^- está limitada por um tempo de vida da ordem de apenas um período vibracional do movimento angular.

ESTUDIO SEMIEMPIRICO DE LA DEPOSICION DE METALES EXTRAÑOS SOBRE ELECTRODOS DE Pt(111) EN CONDICIONES DE SUBPOTENCIAL

M.B. Lopez^{*}, E.A. Castro^{**} y A.J. Arvia^{**}

INIFTA, Facultad de Cs. Exactas, UNLP, C.C. 16, Suc.4, 1900 La Plata-ARGENTINA

Mediante el método semiempírico: ASED (Superposición Atómica y Deslocalización Electrónica) se analiza la deposición de Ni, Cu, y Ag sobre electrodos de Pt(111) en condiciones de subpotencial.

La superficie metálica se representa mediante clusters metálicos de Pt(111)_n donde n = 25 o 31 átomos. Se simula el cargado de la superficie mediante el desplazamiento del nivel de Fermi, conocido éste como el método del desplazamiento de la banda.

Las diferentes estructuras obtenidas para los sistemas: Pt(111)_nNi_m, Pt(111)_nCu_m y Pt(111)_nAg_m (siendo m el número de átomos adsorbidos) en condiciones de subpotencial, dependen fuertemente de la configuración electrónica del adsorbato.

La configuración electrónica de Cu y Ag determina la existencia de un spin electrónico por átomo adsorbido. La posterior formación de cúmulos conduce a un apareamiento de los spines electrónicos por direccionamiento en sentido opuesto de los spines de la primera y segunda capa. La disminución de la multiplicidad de los ensambles adsorbidos resulta ser la fuerza impulsora del reordenamiento superficial de los átomos de Cu y para el proceso de difusión de átomos de Ag.

La estructura de capa cerrada de Ni no involucra una estabilización por apareamiento de spines. Logra estabilidad por una modificación en el parámetro de red.

* Becaria CICPBA

** Miembros de la Carrera del Investigador Científico CONICET

PARAMETRIZAÇÃO DO CAMPO DE FORÇA DE MECÂNICA MOLECULAR PARA ENOLATOS DE LÍTIUS USANDO MÉTODOS DE ORBITAIS MOLECULARES

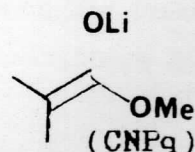
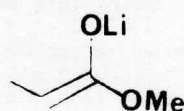
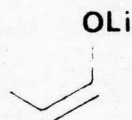
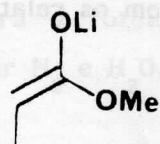
B. da C. Machado, O.A.C. Antunes e J.O. Machuca-Herrera
 Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro

É conhecida a capacidade do (-)-Mentol de induzir quiralidade via enolatos de Lítio, conseguindo-se compostos com boa enancioseletividade. Geralmente esses enolatos apresentam-se como isômeros E e/ou Z. Devido ao tamanho destas moléculas, cálculos de orbitais moleculares ab-initio, ou ainda semi-empíricos são pouco viáveis. Desta forma, cálculos utilizando campo de força empíricos tornam-se muito úteis na previsão da configuração mais estável.

Neste trabalho são mostrados os resultados obtidos utilizando os métodos semi-empíricos (MNDO-AMPAC), em alguns fragmentos destes enolatos, visando obter desta forma, alguns parâmetros para cálculos de Mecânica Molecular, que experimentalmente não estão disponíveis. As geometrias otimizadas e energias são apresentadas na Tabela I.

TABELA I - Geometrias Otimizadas, Calor de Formação

Comprimentos de ligações (Å)	I	II	III	IV	V	VI
Li-O(1)	1,696	1,706	1,704	1,796	1,791	1,799
C(2)-O(1)	1,309	1,305	1,306	1,301	1,303	1,300
C(2)-C(3)	1,359	1,366	1,367	1,372	1,372	1,383
C(2)-O(2)	—	—	—	1,400	1,397	1,397
ΔH_f° (Kcal/mol)	-39,4	-50,3	-50,7	-92,5	-92,3	-98,1



PARAMETRIZAÇÃO DO CAMPO DE FORÇA EMPÍRICO DE GEOPORFIRINAS

Sergio de P. Machado*, Jari N. Cardoso# e Juan Omar M. Herrera*

* Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, UFRJ, 21910,
Rio de Janeiro, RJ

Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, UFRJ, 21910,
Rio de Janeiro, RJ

O estudo dos constituintes orgânicos de materiais geológicos, seus possíveis precursores e as transformações químicas que contribuem para formação destes fósseis químicos, em uma escala geológica de tempo, são as bases da Geoquímica Orgânica Molecular. Esta ciência teve início na década de 30 quando Alfred Treibs detectou a existência de porfirinas em óleos e sedimentos. Treibs propôs um esquema reacional que correlacionava estas porfirinas com seus precursores (Clorofila e Heme). A compreensão deste ciclo reacional, proposto por Treibs, bem como da estabilidade relativa das diversas classes de geoporfinas são de extrema importância para melhor compreensão destas transformações químicas ao nível geológico.

Utilizando uma combinação de métodos de cálculo de Mecânica Molecular e Orbital Molecular, ao nível semi-empírico, iniciamos um estudo de duas classes de porfirinas que apresentam-se de forma abundante em sedimentos e óleos (C_{32} Aetio III e C_{32} DPEP). Na parametrização do anel central, foi escolhido a porfina, como base livre, onde os resultados foram bastante coerentes com os dados experimentais, prevendo pontes de hidrogênio intramoleculares, ângulos e distâncias de ligações e transições vibracionais e eletrônicas. Os resultados de geometria molecular obtidos para a C_{32} Aetio III e C_{32} DPEP e a estabilidade relativa destas duas classes de compostos são coerentes com os relatados na literatura.

APLICAÇÕES DO MÉTODO VARIACIONAL DE SCHWINGER AO ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS E A FOTOIONIZAÇÃO MOLECULAR

Luiz E. Machado

Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP

O método variacional iterativo de Schwinger tem sido aplicado, desde o início dos anos 80, a problemas de espalhamento de elétrons por moléculas e de fotoionização molecular. As primeiras aplicações foram ao espalhamento elástico e à fotoionização de moléculas lineares simples, como H_2 , N_2 , CO , CO_2 e C_2H_2 . Mais recentemente, sistemas não-lineares como CH_4 , H_2O e C_2H_4 têm sido também estudados. Combinado o modelo de ondas distorcidas, o método tem sido também utilizado no estudo de espalhamento inelástico de elétrons por moléculas. O método se baseia no fato de que o funcional

$$[K] = \frac{\langle \tilde{\psi}^+ | V | \chi \rangle \langle \chi | V | \tilde{\psi}^- \rangle}{\langle \tilde{\psi}^+ | V - v G_0 V | \tilde{\psi}^- \rangle}$$

(onde V é o operador potencial da interação elétron-molécula, χ são soluções de partícula livre e G_0 é o operador de Green de partícula livre) é estacionário por variações nos vetores tentativas $|\tilde{\psi}^+\rangle$ (e $|\tilde{\psi}^-\rangle$) do elétron de espalhamento. A estabilidade de $[K]$ permite a determinação, por integração numérica, das funções de onda de espalhamento, ψ^+ e ψ^- . Cálculos cuidadosos mostram que o método é capaz de fornecer seções de choque de fotoionização de muito boa qualidade para a região de energia próxima do limiar de ionização, desde que não ocorram processos de muitos corpos, como autoionização. Da mesma forma, para espalhamento inelástico, a qualidade das seções de choque é igualmente boa desde que outros processos de muitos corpos não estejam presentes. Serão apresentados resultados para a fotoionização do etileno (C_2H_4) e para espalhamento inelástico de elétrons por H_2 e H_2O .

ADSORÇÃO DE ÁTOMOS EM CLUSTERS METÁLICOS: CONVERGÊNCIA E LOCALIZAÇÃO ESTÃO LIGADOS ?

Maria Matos

Departamento de Física, PUC/Rio, Cx. Postal 38071, 22452, Rio de Janeiro, RJ

Mostrou-se recentemente¹ que a energia de ligação, ΔE de hidrogênio neutro adsorvido em clusters de W(100) de N átomos apresenta melhor convergência com N se o centro de simetria pontual do cluster isolado é um sítio vazio da rede cristalina. Este resultado mostrou-se independente da forma de coordenação átomo-superfície (top, bridge) e do sítio de adsorção. Em geral acredita-se que a descrição do sistema físico através de um modelo finito da mesma se justifica pelo caráter localizado da perturbação causada pelo adsorbato no metal. Essa hipótese não pode ser testada num cálculo de cluster já que esse modelo finito impõe, necessariamente, a localização. Por outro lado essa hipótese leva à expectativa de que clusters metálicos apresentem pior convergência devido ao caráter deslocalizado dos elétrons de condução. A melhor convergência observada em clusters centrados em sítios vazios da rede¹ sugere que se investigue a distribuição de carga do sistema perturbado nos dois casos, já que o alcance da perturbação indica o grau de localização da interação do adsorbato com a superfície. Este é o objetivo deste trabalho. Utiliza-se o método LSA (Local Space Approximation) que trata perturbações localizadas, de grau variado de localização, em sistemas infinitos. A interação H-W(100) é tratada dentro do modelo de Anderson-Newns¹ autoconsistente. Tanto quanto é do nosso conhecimento, esta é a primeira análise que relaciona propriedades de localização e de convergência de clusters diretamente. Os resultados preliminares indicam que a perturbação é mais estendida quando o centro de simetria do espaço local é um sítio vazio da rede (bridge), o que contraria a hipótese de que convergência e localização estão intimamente ligados. Sugere-se que as características metálicas do substrato são menos relevantes para o cálculo da energia de quimisorção do que efeitos geométricos intrínsecos do cluster^{1,2}.

1-M. Matos and J.B.L. Neto, Surf. Science, in press.

2-M. Matos, B. Kitman and C.P. Melo, J. Chem. Phys., 88(2), 1019(1988).

ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS DA 1, 2 BENZOPIRONA EM MICELAS

Alberto dos Santos Marques e Gianna de Souza S. Marques
Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba

Usou-se as técnicas espectroscópicas de emissão do estado estacionário e resolvida pelo tempo, a 77K, para estudar a 1,2 benzopirona nos seguintes meios: (1) hidrofóbico (metil ciclo hexano), (2) hidroxílico (etanol), (3) aquoso, (4) soluções tampões pH 7, 5,5, 8,5 (5) micelas neutra e com cargas. As propriedades das emissões foram caracterizadas experimentalmente em (1,2,3,4) e comprovadas teoricamente para (1 e 2) pelos métodos semi-empíricos HAM/3 e AM1 do pacote de métodos MOPAC. Em cada meio observou-se o seguinte: (1) ocorre auto-associação molecular com emissão do monômero na concentração 1×10^{-5} M, (2) há maior tendência pela hetero-associação, com formação de complexos através de pontes de hidrogênio via oxigênio da carbonila; (3) a emissão de fluorescência tem seu máximo sendo deslocado para o azul desde a concentração 1×10^{-3} M até 1×10^{-5} e não ocorre a fosforescência; (4) na solução tampão pH 7, ocorre o mesmo tipo de emissão que em (3), em ambos os casos estas emissões foram atribuídas à formação de pequenos agregados de carga pela 1,2 benzopirona. Nas soluções tampões de pH 5,5 e 8,5 os agregados de carga desaparecem e as emissões são similares às observadas em (2); (5) na presença das micelas neutra, catiônica e aniônica, a 1,2 benzopirona desagrega-se e penetra na parte mais hidrofóbica das micelas, na forma de monômero, com emissões similares as observadas em (1). A fosforescência da 1,2 benzopirona é localizada na região molecular ($C_4=C_3-C_2=O$) do anel da pirona e é sensível à vizinhança micelar, indicando que as interações droga-membrana devem ocorrer através dessa região molecular, via estado triplete.

SOLUÇÃO NUMÉRICA DA EQUAÇÃO DE SCHRODINGER PARA OS POTENCIAIS

$$V(x) = \lambda x^m; m = 4, 6 \text{ e } 8$$

J. Mauricio O. Matos, L.L. Gonçalves

Universidade Federal do Ceará, Departamento de Física, Centro de Ciências,
Caixa Postal 6030,

A equação de Schrödinger é resolvida para os potenciais $V(x) = \lambda x^m = 4, 6 \text{ e } 8$. O problema secular é solucionado em uma base de autoestados do oscilador harmônico simples. Para cada caso os trinta primeiros autovalores para $\lambda = 0.1, 0.5 \text{ e } 1.0$ estão convergidos com quinze algarismos significativos. Cálculos do momento de transição em termos de $\langle m/x/n \rangle$ e também em termos de $\langle m/p/n \rangle$ permitem uma verificação da precisão das funções de onda. Gráficos das funções de onda para $n = 0, 1$ são mostrados e comparados com os resultados para o oscilador harmônico. Finalmente os resultados obtidos são comparados com a aproximação WKB e com resultados anteriores.

Conclui-se: (a) que com uma função de onda com aproximadamente 200 termos podemos obter resultados, para os potenciais descritos acima, eficientemente e com uma precisão muito grande; além de serem resultados variacionais; (b) por outro lado alguns métodos mais complicados (por exemplo, determinante de Hill), fornecem autovalores não convergidos além de serem métodos não variacionais.

RECENT DEVELOPMENTS IN AB INITIO VALENCE BOND THEORY

Roy McWeeny

Dipartimento di Chimica, Università di Pisa, Pisa, Italy

The development of a classical VB theory, in a form suitable for ab initio implementation, has always been hindered by the mathematical difficulties of dealing with non-orthogonal orbitals. Recent progress has been concerned with overcoming these difficulties.

Several forms of ab initio VB theory are now available: one of these, based on a spin-free approach, is discussed in some detail. Preliminary results confirm the power of VB theory in providing a simple and coherent description of the making and breaking of chemical bonds.

M.P. de Miranda e C.E. Bielschowsky

Instituto de Química, Departamento de Físico-Química

Universidade Federal do Rio de Janeiro

21910 Rio de Janeiro, RJ.

Determinamos resultados teóricos para a Força do Oscilador Generalizado (FOG) e Força do Oscilador Ótico (FOO) para processos de excitação de elétrons de camada interna no átomo de argônio e na molécula de dióxido de carbono. No argônio estudamos a transição $2p \rightarrow 4s$, e no dióxido de carbono as excitações de elétrons das camadas K do carbono e do oxigênio ao orbital desocupado $2\pi_u$.

As funções de onda atômicas e moleculares foram determinadas tanto a nível Hartree-Fock quanto a nível de interação de configurações. No caso da excitação $O_{1s}(1\sigma_g, 1\sigma_u) \rightarrow 2\pi_u$, utilizamos ainda o método Multiestrutural Generalizado (MEG), permitindo uma descrição localizada do estado final sem quebra de simetria da função de onda molecular. Este procedimento permitiu uma análise detalhada da influência dos efeitos de relaxamento, correlação e localização nos resultados para a FOG, FOO e energia de excitação.

O processo de colisão elétron-molécula foi descrito através da Primeira Aproximação de Born, sendo o cálculo dos elementos de matriz entre orbitais não ortogonais dos estados fundamental e excitado realizados utilizando um processo de biortogonalização.

CNPq, FINEP

FORÇA DO OSCILADOR GENERALIZADO PARA A EXCITAÇÃO $C_{1s} \rightarrow \pi^*$
NA MOLÉCULA DE ACETILENO

M.P. de Miranda, C.E. Bielschowsky e G.G.B. de Souza
Instituto de Química, Departamento de Físico-Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro
21910 Rio de Janeiro, RJ.

Determinamos resultados teóricos e experimentais para a Força do Oscilador Generalizado (FOG) para excitações de elétrons de camada interna na molécula de acetileno (C_2H_2).

Os valores experimentais foram determinados com a técnica de espectroscopia de perda de energia em um espectrômetro de feixes cruzados. Utilizamos um feixe de elétrons com energia de impacto de 1,3 keV, e varremos uma faixa de momento transferido ao quadrado, K^2 , de 2 a 10 u.a.

Os valores teóricos foram obtidos utilizando funções de onda moleculares determinadas em diferentes níveis de cálculo (Hartree-Fock, Interação de Configurações, Multiestrutural Generalizado). O processo de colisão entre o elétron incidente e a molécula foi descrito através da Primeira Aproximação de Born, que deve fornecer resultados confiáveis na energia de impacto e ângulos de espalhamento utilizados na experiência.

Os resultados teóricos apresentam um bom acordo com os valores experimentais.

CNPq, FINEP

**O MÉTODO HARTREE-FOCK-COORDENADA-GERADORA:
FUNÇÃO PESO COMUM EM DIATÔMICAS HETERONUCLEARES**

J.R. Mohallem e R.O. Vianna

Departamento de Física, ICEX, Universidade Federal de Minas Gerais, C.P. 702,
30161, Belo Horizonte, MG, Brasil

O desenvolvimento da técnica de discretização integral para o método da coordenada geradora [J.R. Mohallem, Z. Phys. D3, 339 (1986)] permitiu a obtenção dos coeficientes lineares (função peso) de uma expansão de funções monoelétrônicas em GTO como dependendo de forma contínua dos expoentes. O reconhecimento desse caráter contínuo ou da existência da função peso, permite explorar várias facetas até então inexploradas dos cálculos eletrônicos na aproximação orbital. Uma delas é achar uma função peso comum para a contribuição de cada núcleo ao orbital molecular, trivial em homonucleares por argumentos de simetria. Isso permitiria reduzir enormemente o tamanho das matrizes a se diagonalizar nos cálculos SCF. Testes nos sistemas HeH# e LiH mostram um comportamento bastante animador, com diferença da ordem de 0,03% na energia total no caso de um mesmo número de funções de base, em relação aos cálculos tradicionais.

CÁLCULOS NÃO-ADIABÁTICOS EM SISTEMAS MOLECULARES DE TRÊS CORPOS:



José R. Mohallem, L.M. Oliveira

Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, C.P. 702, 30161, Belo Horizonte, MG, Brasil

José G.R. Tostes

Departamento de Química, Universidade Federal Fluminense

Uma nova versão do método da coordenada geradora é desenvolvida para cálculos não-adiabáticos em sistemas moleculares similares a H_2^+ . Utilizamos como ponto de partida a função adiabática de Guillemin-Zener tratando somente a coordenada geradora nuclear [ver J.G.R. Tostes e A.F.R. de Toledo Piza, Phys. Rev. A28, 538 (1983)] como contínua. Nesse cálculo adiabático inicial encontramos a função peso nuclear como uma função bem comportada que se alarga cada vez mais à medida que aumenta o número quântico vibracional v . As correções não-adiabáticas são então introduzidas permitindo-se que as coordenadas geradoras "eletrônicas" também tenham mais de um valor. Nesse nível, a função peso nuclear adiabática é usada como referência para se escolher a malha da coordenada nuclear. Essa aproximação se mostra útil para $v > 2$. Pretendemos calcular as correções não-adiabáticas de estados excitados de H_2^+ e moléculas nuônicas homonucleares $p \mu p$, $d \mu d$ e $t \mu t$.

Este procedimento fornece resultados acurados usando uma Tabela 1 com um mínimo de esforço computacional. (UNICAMP e CNPq)

Tabela 1 - Energia total do estado fundamental (em u.a.) usando o método TD e resultados da literatura.

átomo	(10S,7P) (a)	(10S,7P) (b)	TD expand. (c)
He	-2,86167999	-2,8616793	-2,8616799
Li	-7,43275048	-7,4327500	-7,4327502
Ba	-14,57302294	-14,573014	-14,573021

(a) 10 funções S e 7 P, para este trabalho.

(b) da Costa, H.F.M., Trevis, M. e Mohallem, J.R. Mol. Phys., 62 (1981) 91.

(c) Clementi, E. and Roetti, C., At. Data Nucl. Data Tables, 14 (1974) 177.

O ÁTOMO DE HIDROGÊNIO EM ESPAÇOS NÃO-EUCLIDIANOS

Fernando Moraes

Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50739, Recife, PE

A dinâmica clássica e quântica em espaços com curvatura uniforme tem sido objeto de investigação recente com enfoques vários, indo desde o estudo do caos clássico acompanhado ao regime quântico¹, ao estudo do papel da curvatura na mecânica estatística². Por outro lado, o átomo de hidrogênio na presença de um campo magnético uniforme, intrigante por não ter ainda solução exata, se mostra um excelente exemplo de caos³. Já que o campo magnético age efetivamente como curvatura, um primeiro passo para a solução do problema é embeber o átomo em um espaço de curvatura uniforme. Neste trabalho apresentamos resultados referentes ao átomo de hidrogênio na superfície de uma esfera em quatro dimensões.

Referências:

1. R. Aurich, M. Sieber and F. Steiner; Phys. Rev. Lett. 61, 483 (1988).
2. C.G. Callan and F. Wilczek; Nucl. Phys. B 340, 366 (1990).
3. Vários artigos sobre o tema podem ser encontrados no Comments At. Mol. Phys., vol. 25, Nos. 4-6.

ESTUDO DE SISTEMAS ATOMICOS APLICANDO O METODO SIMPLEX E ORBITAIS DO TIPO SLATER (STO), PARA A VERSÃO DISCRETIZADA DAS EQUAÇÕES DE GRIFFIN-HILL-WHEELER-HARTREE-FOCK

Nelson H. Morgon e Rogério Custódio
 Depto. de Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP

Recentemente um método bastante conhecido em física nuclear, chamado de método da coordenada geradora (GCM), começou a ser usado para descrever a estrutura eletrônica de átomos e moléculas. Esta técnica substitui a forma discretizada dos orbitais por uma forma contínua:

$$\psi_i(1) = \int \phi_i(1,\alpha) f_i(\alpha) d\alpha, \quad i=1,2,\dots,n \quad (1)$$

onde $\phi_i(1,\alpha)$ são funções geradoras (STO, GTO, etc) que dependam da coordenada geradora (α). As funções peso desconhecidas, $f_i(\alpha)$, são encontradas através do método de otimização SIMPLEX satisfazendo-se a versão discretizada das equações de Griffin-Hill-Wheeler-Hartree-Fock (GHWHF).

Analisou-se a eficiência deste método de otimização para o ajuste do *mesh* das equações GHWHF, considerando as técnicas de discretização integral (ID) e das bases *bem-temperadas* (ET) e uma possível similaridade entre elas, para sistemas atômicos com 2, 3 e 4 elétrons, encontrando-se as seguintes relações empíricas:

$$N = a \cdot \ln(\Delta E) + b \quad (2)$$

$$\Omega = a' \cdot Z + b' \quad (3)$$

Este procedimento fornece resultados acurados (dados pela Tabela I), com um mínimo de esforço computacional. (UNICAMP e CNPq)

Tabela I - Energia total do estado fundamental (em u.a.) usando o método ID e resultados da literatura.

átomo	(10S,7P) (a)	(10S,7P) (b)	STO expand. (c)
He	-2,86167999	-2,8616793	-2,8616799
Li	-7,43275048	-7,4327040	-7,4327252
Be	-14,57302294	-14,573014	-14,573021

(a) 10 funções S e 7 P, para este trabalho.

(b) da Costa, H.F.M., Trsic, M. e Mohallem, J.R. Molec. Phys., 62 (1987) 91.

(c) Clementi, E. and Roetti, C., At. Data Nucl. Data Tables, 14 (1974) 177.

**ESTUDO DE COMPOSTOS MESOIONICOS: SISTEMAS 1,3,4-TIADIAZOLIO-2-AMIDETO,
1,3,4-TIADIAZOLIO-2-AMINO E 1,3,4-TRIAZOLIO-2-TIOLATO**

G.L.C. Moura¹, S.E. Galembeck^{1,2}, A.M. Simas¹, J.Miller³, K.K. Cheung⁴,

A. Echevarria⁵, M.A.M. Maciel⁵, V. Rumianek⁵

¹Departamento de Química Fundamental, UFPe, Recife, Pe

²Departamento de Química, FFCLRP-USP, Ribeirão Preto, SP

³Laboratório Tecnologia Farmacêutica, UFPb, João Pessoa, Pb

⁴Department of Chemistry, University of Hong Kong, Hong Kong.

⁵Departamento de Química, UFRRJ, Rio de Janeiro, RJ

Em solução observamos que após a protonação dos sistemas 1,3,4-tiadiazólio-2-amideto obtemos os sistemas 1,3,4-tiadiazólio-2-amino que, em presença de base, sofrem um rápido rearranjo para 1,3,4-triazólio-2-tiolato. Determinamos, em seguida, a estrutura cristalográfica do composto cloreto de 2-fenilamino-4-fenil-5 (4'-metóxi-fenil)-1,3,4-tiadiazólio. Cálculos teóricos em vários níveis foram então executados para compostos modelo dos três tipos básicos onde os grupos fenil foram trocados por átomos de hidrogênio. A geometria cristalográfica foi bem predita por cálculo STO-3G* no composto modelo justificando seu uso e mostrando que as características básicas do anel 1,3,4-tiadiazólio não são muito afetadas pela presença de substituintes. Finalmente, se mostra como os resultados experimentais químicos e cristalográficos podem ser preditos e explicados pelos resultados advindos de vários tipos de cálculos mecânico-quânticos.

CNPq, FINEP, CAPES, FAPESP, FACEPE, SCT/PADCT E SCT/RHAE

átomo	(102,7p) (a)	(102,7p) (b)	STO expand. (c)
He	-2,8616799	-2,8616793	-2,8616799
Li	-7,4327048	-7,4327040	-7,4327252
Be	-14,2730224	-14,273014	-14,273021

A GENERALIZED MULTISTRUCTURAL (GMS) CALCULATION OF THE GAS PHASE ACIDITY OF CARBOXYLIC ACIDS. THE IMPORTANCE OF RESONANCE EFFECTS

Joaquim D. Motta Neto and Marco A. Chaer Nascimento
 Instituto de Química - Departamento de Físico-Química,
 Universidade Federal do Rio de Janeiro, 21910, Rio de Janeiro, RJ

The greater acidity of carboxylic acids, in gas phase, relative to the corresponding aliphatic alcohols is usually attributed to resonance stabilization of the carboxylate anion of the former compounds. Although this usual explanation has been contested by some authors, we have no knowledge of any attempts to quantify that effect.

In this communication we present the results of GMS calculations, for the gas phase acidity of formic acid, considering both resonance structures the carboxylate anion (fig. 1). Each structure has been solved at the GVB-PP + CI level using a DZ+P basis set augmented with diffuse s and p functions on the heavy atoms.

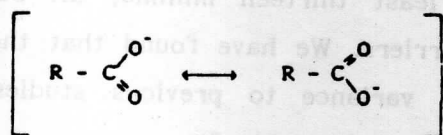


fig. 1. VB description of carboxylate anion.

The resonance effect is obtained by comparison with a calculation involving only one of the hybrids. The value of 12.80 Kcal/mol (table 1) should be considered as a lower bound to the resonance contribution because complete charge localization has not been achieved. (CNPq, FINEP, FAPERJ)

Cs	GMS	Exp.(Kcal/mol)
355.42	342.62	345.19

Joaquim D. da Motta Neto ‡, Michael C. Zerner and R. Bicca de Alencastro ‡
Quantum Theory Project, Department of Chemistry, University of Florida,
Gainesville, FL 32608, USA

‡ Physical Organic Chemistry Group, Instituto de Química da UFRJ, Rio de
Janeiro, RJ, 21910, Brasil

The reverse transcriptase (RT) of HIV-1 is still the preferential target for anti-AIDS research. We report in this work quantum chemical calculations on a strong inhibitor of HIV-1 RT, 3'-azido-3'-deoxythymidine (AZT), the first drug to be used in AIDS therapy [1-3]. We have examined the adiabatic potential surface (APS) of AZT with the AM1 method of Dewar and coworkers [4]. In addition, for the low lying conformers we performed further studies simulating a polar medium (water) using the SCRF model [5,6].

APS shows at least thirteen minima, all separated by quite small energy differences and barriers. We have found that the equilibrium favors the *anti,gg* conformations, in variance to previous studies [7,8] which predicted the *syn,gg* conformers to be most stable forms.

The difference between the three lowest energy conformations (A,B,C) becomes almost zero in the SCRF calculation. We suggest that the crystallographic conformation (L), characterized by a high dipole moment (and analogous to C), undergoes a strong stabilization upon rotation of the 3'-azido group, and these two conformers, C and L, are the only conformations in which the hydroxyl proton is free of sterical hindrances. This last point has some relevance from the biological point of view since it is generally accepted that this site must be phosphorylated in order for AZT to achieve its therapeutic effects.

The above results suggest that, once in solution, conformer L undergoes a isomerization yielding C, and that this is the bioactive form of AZT. This prompts us to obtain a simulation of the interaction of AZT with the active site of HIV-1 RT. These simulations are presently being performed.

1. H. Mitsuya et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 82, 7096-7100 (1985).
2. H. Mitsuya and S. Broder, *Nature* 325, 7733 (1987).
3. H. Mitsuya, R. Yarchoan and S. Broder, *Science* 249, 1533-1544 (1990).
4. M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy and J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (13), 3902-3909 (1985).
5. M.M.Karelson, T.Tamm, A.R. Katritzky, M. Szafran and M.C. Zerner, *Int.J. Quantum Chem.* 37, 1 (1990).
6. M.A. Thompson and M.C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* 112(21), 7828 (1990).
7. A. Saran and L.N. Patnaik, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Biol. Symp.* 9, 247-257 (1982).
8. C.M. Estévez, A.M. Graña, A.J. Pereiras, J. Rodriguez Otero and M.A. Ríos, *VII Int. Cong. Quantum Chem.*, paper P-189, Menton (1991).

CONSIDERATIONS ON THE PHOTORECEPTOR SITE OF RHODOPSINS. THE HOLE OF
WATER IN THE BATHOCHROMIC SHIFT OF 11,CIS-RETINAL
PROTONATED SCHIFF BASE

Joaquim Delphino da Motta Neto ‡ and Ricardo Bicca de Allencastro
Physical Organic Chemistry Group, Instituto de Química da UFRJ,
Rio de Janeiro, RJ, 21910, Brasil

‡ Quantum Theory Project, University of Florida, Gainesville, FL 32608, USA

The unusually strong bathochromic shift exhibited by the spectra of visual pigments is generally accepted to be due to three factors: the protonated Schiff base (PSB) linkage would account for approximately half the shift [1]. The presence of local perturbations (carboxylate anions) close to the polyene moiety and the bulk environment (the opsin around the photoreceptor system) are held responsible for the remaining shift [2]. We have previously shown [3] that considering the entire molecular framework is sufficient for reproduce the spectra of all trans-retinal.

In this work we report PM3 [4] and INDO/S [5] calculations on the active site of the vertebrate visual pigment, rhodopsin. We have started from the previously reported AM1 geometry [3], but included the glutamate [6] residue hydrogen bonded to the PSB site and, around the linkage, four water molecules. These latter have been recently found to be strongly bound to the photoreceptor system [7,8]. This work is in line to our previous spectroscopic studies in the photochemistry of rhodopsins [9,10].

Acknowledgements.

JDMN is very indebted to Prof. R. Zahradník and Dr. Michael C. Zerner for their interest and valuable suggestions. We would like to thank also CNPq for partial financial support of this research.

1. M.-J. Mantione and B. Pullman, *Int. J. Quantum Chem. S 5*, 349-460 (1971).
2. C. Sándorfy, *Int. J. Quantum Chem.* 26(5), 907-915 (1984).
3. J.D. da Motta Neto and R. Bicca de Alencastro, VII Int. Congress of Quantum Chemistry, paper P-193, Menton, France (1991).
4. J.J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.* 10, 209 (1989).
5. W.D. Edwards and M.C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* 72, 347 (1987).
6. J. Nathans, *Biochem.* 29(41), 9746-9752 (1990).
7. G. Papadopoulos, N.A. Dencher, G. Zaccai and G. Büldt, *J. Mol. Biol.* 214, 15-19 (1990).
8. U.M.Ganter, E.D.Schmid and F.Siebert, *J.Photochem.Photobiol.* 2, 417-426 (1988)
9. S. Badilescu, R. Bicca de Alencastro, H. Le-Thanh, G. Richer, C.Sándorfy, P.-P. Vaudreuil and D. Vocelle, *Photochem. Photobiol.* 49(3), 313-318 (1989)
10. R. Bicca de Allencastro, S. Badilescu, L.S. Lussier, C. Sándorfy, H. Le-Thanh and D. Vocelle, *Int. Quantum Chem.* 38, 173-179 (1990).

Joaquim D. da Motta Neto ‡§, M.C. Zerner § and R. Bicca de Alencastro ‡

§ Quantum Theory Project, Department of Chemistry, University of Florida,
Gainesville, FL 32608, USA.

‡ Physical Organic Chemistry Group, Instituto de Química da UFRJ,
Rio de Janeiro, RJ 21910, Brasil

The UV-visible spectra of aromatic thioketones present two bands: a weak, forbidden ($n \rightarrow \pi^*$) $S_0 \rightarrow S_1$ band at 540–570 nm and a strong ($\pi \rightarrow \pi^*$) $S_0 \rightarrow S_2$ band at 350–370 nm. Michler's thioketone (MTK) is among the very few thioketones for which this latter band is shifted to 420–440 nm [1,2]. Considerable information about these transitions has been gathered in previous spectroscopic studies [3], and now we present quantum chemical calculations on the spectra of MTK in order to explain the nature of this unusually strong bathochromic shift.

The geometry of MTK was fully optimized using the PM3 model Hamiltonian [4], and the gas phase spectra calculated using the INDO/S [5] method at the PM3 geometry. For the isolated molecule, the S_2 is calculated too high in energy. The next step was to include the bulk solvent effect with the continuum model [6,7]. The INDO/S calculations reveal that *all* transitions are slightly blue-shifted. Therefore, the reaction field alone is expected to stabilize the LUMO (the antibonding orbital of the thiocarbonyl site) more than the π HOMO's. Finally, we have employed the mixed continuum-supermolecule model [8,9] by optimizing the structure in the presence of several solvent molecules embedded in the reactiton field. In this last calculation *only* the S_2 band underwent a considerable bathochromic shift, confirming the previous suggestion [2–3] that hydrogen bond interactions strongly affect this band. The S_1 band is reasonably described with all models. This sensitivity is due to the molecular orbitals involved in the S_1 transition being extremely localized to the C=S site.

1. P. Brocklehurst and A. Burawoy, *Tetrahed.* **10**, 118–124 (1960).
2. E.M. Trindade, M.Sc. Thesis, IQ-UFRJ (1991).
3. E.M. Trindade, D.E. Nicodem and R. Bicca de Alencastro, XIII IUPAC Conference on Photochemistry, Coventry (1990).
4. J.J.P. Stewart, *J.Comp. Chem.* **10**, 209 (1989).
5. W.D. Edwards and M.C. Zerner, *Theor. Chim. Acta* **72**, 347 (1987).
6. M.M. Karelson, T. Tamm, A.R. Katritzky, M. Szafran and M.C. Zerner, *Int. J. Quantum Chem.* **37**, 1–3 (1990).
7. M.A. Thompson and M.C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* **112**(21), 7828–7830 (1990).
8. P. Claverie, J.P. Daudey, J.Langlet, B. Pullman, D. Piazzola and M.J. Huron, *J. Phys. Chem.* **82**(4), 405–418 (1978).
9. M.M. Karelson and M.C. Zerner, in preparation.

DINÂMICA DE MOLÉCULAS TRIATÔMICAS USANDO COORDENADAS HIPERESFÉRICAS, ESTADOS ROTACIONAIS E VIBRACIONAIS

J.J. Soares Neto

Departamento de Física, Universidade de Brasília, 70910, Brasília, DF

Neste trabalho será apresentado um método numérico exato de solução da equação de Schrödinger para o movimento nuclear de moléculas triatômicas. O método está baseado nas coordenadas hiperesféricas e no método do elemento finito.

As coordenadas hiperesféricas foram introduzidas por físicos nucleares e, mais recentemente, se mostraram eficientes em cálculos da dinâmica de moléculas contendo três átomos. As configurações nucleares são representadas por um hiperraio, que varia de zero a infinito, e por mais cinco hiperângulos que têm intervalos finitos. A superfície de energia potencial do sistema depende somente do hiperraio e de dois hiperângulos (coordenadas internas), enquanto que, as três coordenadas restantes descrevem o movimento de rotação do sistema.

O espaço descrito pelas coordenadas internas é integrado utilizando-se o método do elemento finito que, diferentemente das funções de base globais, são locais. O procedimento é o seguinte: o espaço tridimensional definido pelas três coordenadas internas é discretizado em elementos. Em seguida, a função de onda é expandida em cada um destes elementos por meio de um polinômio sendo que os coeficientes da expansão são obtidos variacionalmente. As matrizes associadas com o método do elemento finito são esparsas e diagonalmente dominantes sendo possível utilizar algoritmos especiais para as diagonalizar ou inverter.

Resultados serão mostrados para o espectro rotacional e vibracional do íon H_3^+ . Este íon tem sido muito estudado recentemente devido ao fato que existem superfícies de energia potencial bastante precisas e pela sua importância para a astrofísica. Também será discutido a aplicação das coordenadas hiperesféricas e do método do elemento finito para os casos de espalhamento de um átomo por uma molécula diatômica e fotodissociação de moléculas triatômicas.

ESTADOS MOLECULARES DA INTERAÇÃO DE CO COM SUPERFÍCIES DE METAIS DE TRANSIÇÃO 3d

A. C. Pavão

Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50739, Recife, PE

Cálculos ab-initio UHF-SCF, ECP-SCF e MS-Xa^[1] realizados para o estudo da interação de CO com superfícies de metais de transição 3d permitem a caracterização dos estados moleculares correspondentes a diferentes geometrias de adsorção, de acordo com a observação experimental. Através da teoria da ressonância não-sincronizada^[2] é possível descrever a dissociação de CO em superfícies de metais 3d como um processo de transferência de elétron metal \rightarrow CO e CO \rightarrow metal. Neste mecanismo, a transferência de elétrons entre centros atômicos é descrita através da transferência de ligações químicas. Na primeira etapa do mecanismo de ressonância não-sincronizada, a superfície doa um elétron para o orbital 2p* antiligante e a ligação C - O fica enfraquecida. Na segunda etapa o elétron retorna para a superfície, restabelecendo a neutralidade do catalizador, e levando à dissociação da molécula de CO. As baixas frequências vibracionais de CO observadas em algumas superfícies (1210 cm⁻¹ no caso da superfície de Fe (100)) correspondem ao estado pré-dissociativo com elevada transferência de carga. Modelos de cluster com 1, 2, 4 e 5 átomos metálicos indicam corretamente o estado inclinado como o precursor da dissociação do CO.

[1] A.C. Pavão, M. Braga, C.A. Taft, B.L. Hammond e W.A. Lester, J. Phys. Rev. B43, 6962 (1991); B44, 1960 (1991).

[2] L. Pauling, J. Solid. State Chem. 54, 297 (1984).

ESTUDO DO MECANISMO DE DIMERIZAÇÃO DA ANILINA UTILIZANDO O MÉTODO MNDO

E.C. Pereira, L.O.S. Bulhões e E. Longo

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, UFSCar -
Caixa Postal 676 - CEP 13560 - São Carlos - SP

Os polímeros condutores vem chamando a atenção de pesquisadores de diversas áreas nos últimos anos, devido a sua ampla perspectiva de aplicações tecnológicas e interesse científico. Dentre os polímeros condutores, a polianilina destaca-se devido a sua estabilidade e os altos valores de condutividade. O mecanismo de polimerização é de interesse fundamental no entendimento das propriedades do polímero formado.

Para estudar o comportamento cinético de polimerização da anilina foram realizados cálculos mecânico quânticos utilizando o método MNDO. Os resultados mostraram que a ionização das anilinas conduz a um aumento da sua densidade de carga positiva na posição para e no nitrogênio amino. A partir destes resultados iniciou-se uma série de cálculos, com objetivo de analisar os mecanismos mais prováveis de formação de um dímero de anilina. Os dados mostram que esta dimerização só é possível na presença de duas moléculas de água, que funcionam como um receptor de prótons. Foram calculados também os dados referentes as transferências protônicas dos monômeros. Em síntese, os cálculos mostram que a dimerização somente ocorre em meio aquoso com as anilinas protonadas.

CNPq

A COMPARATIVE STUDY OF CONFORMATIONAL EFFECTS IN HEMES USING FREE ENERGY PERTURBATION METHODS AND FAST KINETIC MEASUREMENTS

Carmita F. Portela

Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50739, Recife, PE

Marco A. Lopez

Department of Chemistry and Biochemistry, California State University,
Long Beach, CA, 90840, USA

The binding of small ligands to heme proteins has been extensively investigated with a variety of model systems. The relative contributions due to different effects are not fully understood for even simple porphyrin models, much less for metalloproteins. Theoretical methods can be used to estimate the relative importance of different factors affecting these processes.

In this presentation we apply free energy perturbation theory to simulate environmental effects on the binding affinities of nitrogen bases in tetraphenylhemes. The force field parameters were developed by modeling the geometry of four systems¹ whose crystal structure is known. Finally we compare the results obtained from perturbation techniques with our experimental measurements.

¹M.A. Lopez and P.A. Kollman. J. Am. Chem. Soc., 111, 5212 (1989).

CNPq

C. Quintale Jr. e L. Degrève
D.Q. - FFCLRP
IFQSC, Universidade de São Paulo

Embora a interação entre dipolos no meio líquido tenha sido estabelecida há muitos anos, parece que não tem sido investigada a influência destas interações sobre a estrutura dos meios líquidos. A organização angular entre moléculas pode ser analisada graças à distribuição de probabilidade dos ângulos, ω , $P\{R, \cos(\omega)\}$ entre os vetores que definem a orientação espacial das moléculas e R a distância intermolecular. No caso da água pode-se utilizar o vetor momento dipolar e o vetor ligando os dois hidrogênios. A fim de estudar tais correlações, as funções $P\{R, \cos(\omega)\}$ foram obtidas para a água a 300K, pressão normal por simulação de Monte Carlo. As correlações entre as orientações relativas dos dipolos são as maiores, em todas as distâncias, quando os dipolos são colineares. A mesma observação é válida para as correlações entre os vetores ligando os hidrogênios. A intensidade das correlações decresce quando os ângulos se tornam cada vez mais diferentes de zero. Picos são observados nas $P\{R, \cos(\omega)\}$ em correspondência com os picos das funções de distribuição radial. Inversões das sequências das correlações são observadas entre a primeira e a segunda camada de vizinhos. A estrutura local média deve portanto ser descrita por alinhamento em paralelo das moléculas de água com ordenação perceptível até cerca de 6 a 7 nm.

CNPq

INTENSIDADES DE ABSORÇÃO CH NO INFRAVERMELHO: DOS PARÂMETROS A UMA COMPREENSÃO GLOBAL DO ESPECTRO

Mozart N. Ramos

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco,
50739 - Recife - PE

Intensidades no infravermelho dos modos normais de estiramento e fora-do-plano molecular de ligações CH, em diferentes ambientes químicos, podem ser apropriadamente descritas, de uma forma simples, usando a carga atômica do hidrogênio de equilíbrio e o fluxo de carga CH ocorrendo durante o estiramento da ligação CH.

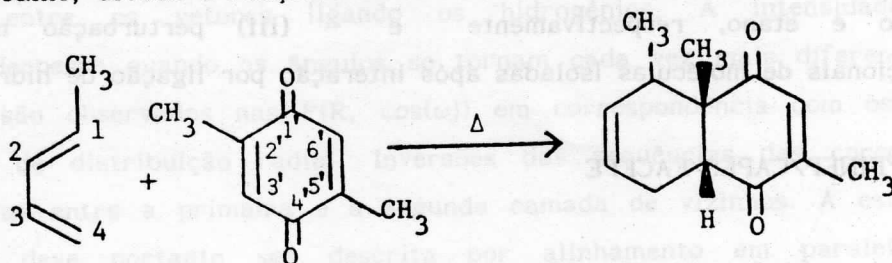
Neste trabalho pretendemos mostrar aplicações destes parâmetros na interpretação e quantificação dos seguintes problemas: (i) diferenças de aromaticidades clássicas, em termos do parâmetro de Bird, em compostos heterocíclicos de cinco e seis membros; (ii) espectros vibracionais de poliacetileno e polietileno a partir dos parâmetros de intensidade CH do etileno e etano, respectivamente e (iii) perturbação nos espectros vibracionais de moléculas isoladas após interação por ligação de hidrogênio.

CNPq/FINEP/CAPES/FACEPE

APLICAÇÃO DO MODELO DOS HÍBRIDOS AO ESTUDO DA REGIOSSELETIVIDADE DA REAÇÃO DE DIELS-ALDER

Abilio J.S.L. de Sá
 Universidade Federal da Paraíba
 Timothy John Brocksom e Ronilda M. Naves
 Universidade Federal de São Carlos

Algumas abordagens teóricas, utilizando diversos programas computacionais, já foram executadas visando um melhor esclarecimento do modelo reacional de moléculas no tocante à regiosseletividade da reação de Diels-Alder envolvendo p-benzoquinonas como dienófilos. Com o emprego do modelo de hibridização, é possível fazer uso de uma linguagem mais comum aos químicos, ao utilizar o conceito da eletronegatividade, a qual pode ser obtida a partir da relação: $E.N. = (-3.13xp) + 4.84$, onde (p) representa a contribuição do(s) orbital(is) 2p do átomo de carbono no híbrido participante do centro reacional e $[(-3.13) \text{ e } (4.84)]$ são constantes inerentes a este elemento. O presente trabalho, estuda a reação:



Os valores obtidos pelos nossos cálculos, conduziram aos seguintes resultados:

E.N. no Dieno	E.N. no Dienófilo	Δ E.N.
$C_1 = 3.02$	$C_2' = 2.85$	$(C_3' - C_4) = 0.09$ $(C_3' - C_1) = 0.07$
$C_4 = 2.85$	$C_3' = 2.95$	$(C_2' - C_1) = 0.17$ $(C_2' - C_4) = 0.01$

Em função dos valores das diferenças das eletronegatividades (D.E.N.) entre os centros reativos do Dieno e do Dienófilo, é de se esperar que um par se forme mais rapidamente e com maior facilidade do que o outro par. É de se supor portanto, que o mecanismo para este caso específico seja do tipo simultâneo, não-concertado.

EFEITOS DE ISOMERIZAÇÃO VS. TRANSFERÊNCIA DE CARGA NA RESPOSTA ÓTICA DE DERIVADOS DO RETINAL

Tasso R. M. Sales e Celso P. de Melo
Departamento de Física, UFPE, 50739, Recife, PE

Derivados do retinal são moléculas essenciais para os processos de fotopercepção nos seres vivos. O evento primário na visão nos vertebrados, por exemplo, envolve a fotoisomerização do retinal e a substituição do heteroátomo terminal. No presente trabalho, os efeitos de mudança conformacionais e da transferência de carga sobre as polarizabilidades dos derivados do retinal são investigados através do método da Expansão Perturbativa para a Matrix Densidade, a nível da aproximação de Parr-Pariser-Pople. Para isso, nós calculamos a polarizabilidade linear e a primeira e a segunda hiperpolarizabilidades do retinal e de sua base de Schiff (tanto na forma neutra quanto na protonada) nas conformações linear e cis diversas. Os resultados indicam que mudanças na intensidade para a resposta ótica do retinal e seus derivados associadas às isomerizações cis-trans devem ser maiores do que aquelas resultantes da substituição do heteroátomo ou da transferência de prótons para a cadeia. A possível implicação dessas conclusões para a determinação experimental das propriedades óticas não-lineares dessa família de moléculas é discutida.

CNPq e FINEP

D.A. dos Santos, D.S. Galvao and B. Laks
Instituto de Física, UNICAMP, 13081, Campinas, SP, Brasil

The name Polyaniline encompasses a family of compounds where nitrogen atoms connect six-membered carbon rings of benzenoid or quinoid character. A semiconductor-metal transition may be induced on these compounds by protonic acid doping, with a dramatic rise in the p-type conductivity (10^{-8} to 10 S/cm).

Theoretical investigations on the effect of random protonation on the electronic behavior of long finite chains of polyaniline¹ have shown that the presence of disorder is an essential feature to explain the observed semiconductor-metal transition. In this work we have extended the study of disorder including a pair correlation parameter to simulate effects of segregation (clustering). Our results have shown that the inclusion of these aspects do not effect the general features earlier obtained¹ and that disorder is in the origin of the transition. A discussion of the protonic acid doping as a general mechanism to increase the conductivity of organic polymers is also presented.

CNPq, FAPESP

1. D.S. Galvão, D.A. dos Santos, B. Laks, C.P. de Melo and M.J. Caldas, Phys. Rev. Lett. 63, 786 (1989); 65, 527 (1990)

CHAVEAMENTO DE SOLITONS EM POLIACETILENO SUBSTITUÍDO II.

UM ESTADO AMI

Maria Cristina dos Santos

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco
50739, Recife, PE

Socrates O. Dantas e Douglas S. Galvao

Departamento de Física Aplicada, Universidade Estadual de Campinas, 13081
Campinas, SP

A chave molecular de Carter foi estudada ao nível AMI. Calculou-se a geometria associada ao estado fundamental da chave, bem como as associadas aos primeiros estados excitados e os íons moleculares positivo e negativo. Em todos os casos, o estado mais estável corresponde a uma geometria em que os grupos laterais estão fora do plano de conjugação da cadeia principal. Em especial, no estado fundamental o ângulo de torção é próximo de 90° , tornando pouco provável a transição para o primeiro estado excitado. Observou-se ainda que, a medida que o ângulo de torção dos grupos laterais é diminuído, a geometria da cadeia principal e as ligações cadeia-grupo lateral assumem configurações próximas as esperadas para o bom funcionamento da chave. Para produzir tal redução nos ângulos de torção, a chave foi submetida a um campo elétrico estático. A evolução da geometria molecular em função do campo externo e uma discussão sobre o modo de operação da chave serão apresentados.

CNPq, FINEP e FAPESP

MECANISMOS DE INTERAÇÃO ENTRE UM CRISTAL DE SnO_2 E O GÁS METANO

Santos, J.D. & Longo, E.

Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, UFSCar, Cx.
Postal 676, 13560, São Carlos, SP

O óxido de estanho é um semicondutor do tipo \underline{n} , que tem propriedade de catalisador e sensor. O óxido de estanho tem oxigênio na superfície que pode interagir com os gases com átomos com densidade eletrônica positiva. Este sólido interage com o metano funcionando como sensor deste gás e também como catalisador. Como sensor, modifica sua condutividade em presença do metano (adsorção física), por outro lado, o metano pode aproximar-se desta superfície e decompor. Foram realizados estudos mecânico quânticos com o método MNDO para analisar os possíveis mecanismos de decomposição. Os resultados mostraram que o metano adsorve-se fisicamente, em seguida perde um hidrogênio que irá ligar-se ao oxigênio do SnO_2 . Um par de metano conduz a formação da água e etano. Curvas de isoenergias foram elaboradas com o objetivo de mostrar o canal de reação.

CNPq

AN EXPERT SYSTEM FOR CHEMICAL REACTION PREDICTIONS USING
PERMUTATION-INVERSION GROUPS

Raquel F. Santos and Luis M. Reyes

Departamento de Química, Universidade de Brasília, 70910, Brasília, DF

Permutation-Inversion (PI) groups of Longuet-Higgins are used to the description of chemical reactions. An alternative approach to symmetry groups for classification of chemical reactions by PI groups is given through the breaking of complete permutation groups. We write the complete group as:

$S_n = \prod_1^n S_1$, where S_1 are rotation subgroups. We analyze the morphism with other strategic groups. In our theory the molecular structure arises as consequence only of the nucleus number. The possibility of distinguishing between reactions paths is considered through an expert system implemented in Turbo Prolog.

A chemical reaction system can be considered as an extreme case of nonrigid molecules. The group to the transition state molecular system is defined as "supergroup".

ON THE RECONSTRUCTION OF DENSITY MATRICES

FROM EXPERIMENTAL DATA

Hartmut Schmider*, Vedene H. Smith, Jr.* and Wolf Weyrich ‡

*Dept. of Chemistry, Queen's University, Kingston K7L 3N6, Ontario, Canada

‡Fakultät für Chemie, Universität Konstanz, D-W-7750 Konstanz,
Federal Republic of Germany

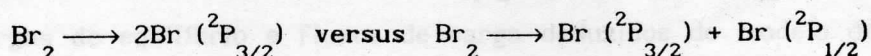
Current progress in the determination of one-particle density matrices (one-matrices) from experimental data in position space (coherent form factors, $F(k)$) and/or momentum space (Compton profiles, $J(q)$) will be reviewed. Since the one-matrix provides a bridge between position and momentum space, determination of the one-matrix provides both the position and momentum density. The possibilities and advantages of going beyond the level of idempotency will be discussed. A discussion of difficulties and pitfalls will be given.

CONTROLE POR LASER DOS PRODUTOS DE FOTODISSOCIAÇÃO DO Br₂

Heloiza H.R. Schor & Evaldo L. Teixeira

Departamento de Química, ICEx, UFMG, 31270, Belo Horizonte, MG

Recentemente demonstramos uma estratégia para controle de reações de fotodissociação usando dois pulsos de laser: O primeiro pulso induz transições para os estados excitados e o segundo controla o rendimento dos produtos (B.Hartke E.Kolba J.Manz & H.H.R.Schor, AIP Conf. Proc., 225, 264 (1991)). A estratégia se aplica a sistemas onde existe cruzamento evitado de curvas de potencial e foi ilustrada para o caso da molécula de Br₂ onde é possível controlar o rendimento dos produtos de fotodissociação provenientes das duas reações possíveis:



Na primeira reação a dissociação ocorre via estado excitado $^1\Pi_{1u}(\Pi)$ e na segunda via estado $^3\Pi_{o+u}(\text{B})$.

Desenvolvemos a estratégia proposta otimizando as propriedades do segundo pulso, aplicado logo após o cruzamento dos estados B e Π . Variamos a sua largura, forma e tempo de atraso com relação ao primeiro pulso. Mostraremos como esses parâmetros controlam a taxa final de Br^{*}/Br e como é possível produzir seletivamente um dos produtos. Os cálculos foram feitos resolvendo a equação de Schrödinger dependente do tempo, incluindo o acoplamento de superfícies de potencial e a interação molécula-radiação, por método de propagação, usando a técnica FFT (Fast Fourier Transform). A metodologia usada não é computacionalmente mais difícil que a Teoria de Perturbação da segunda ordem, que é frequentemente aplicada em problemas dessa natureza, e oferece vantagens pois pode ser utilizada quando o laser é de alta intensidade, além de permitir uma visão pictográfica do comportamento do sistema.

CNPq, FAPEMIG e FINEP

A MCSCF+CI CALCULATION OF BOND DISSOCIATION ENERGIES

OF SOME ORGANOALUMINUM COMPOUNDS

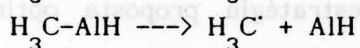
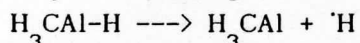
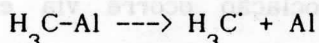
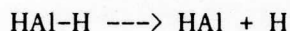
Soraia C. Silva and Marco A. Chaer Nascimento

Instituto de Química - Departamento de Físico-Química

Universidade Federal do Rio de Janeiro

The mechanism of the reaction of methane with metals has been the subject of some dispute in the literature. The analysis of the energetics of the different pathways has been prevented by the inexistence of data on bond energies.

Ab-Initio GVB + CI calculations are presented for the dissociation energy of the product and intermediate species of the reaction between aluminum and methane. Using a DZ+P basis set we have determined the dissociation energy for the following processes:



The AlH_2 molecule was used as a calibration to the method which only takes into account the differential correlation effects on the bond to be broken and relaxation effects on its neighbour bonds. (CNPq, FINEP, FAPERJ)

PROCESS	D_e (kcal/mol)
1	43.16
2	65.22
3	41.38
4	34.67

COMPLEXOS DE HIDROGÊNIO ENVOLVENDO HCN COMO ACCEPTOR DE PROTON.
UM ESTUDO AB INITIO

Joao Bosco P. da Silva e Mozart N. Ramos

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco,
50739, Recife, PE

Cálculos ab initio 4-31G** são realizados para analisar a ligação de hidrogênio em complexos do tipo HCN ...HX com HX = HCCH, HCl, HC₃N, HCN, HNC, HF e HCN₃. Os resultados revelam que o efeito de transferência de carga intermolecular desempenha um papel determinante na magnitude de energia-H. Uma correlação linear foi encontrada entre a energia-H e o deslocamento na frequência de estiramento da ligação H_b-X após a complexação. Uma análise do aumento desta intensidade no infravermelho pela complexação foi realizada usando cargas de equilíbrio e fluxos de carga deduzidos do modelo da carga de Mulliken corrigida.

CNPq, FINEP

LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO ENVOLVENDO HCN, CNH E C₃NH: UM ESTUDO AB INITIO

J.B.P. da Silva, B.B. Neto e M.N. Ramos

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco

R. Fausto

Departamento de Química, Universidade de Coimbra

Complexos de hidrogênio envolvendo HCN, CNH e C₃NH são estudados através de cálculos de orbitais moleculares ab initio usando um conjunto de base 4-31G^{**}. Energias de ligação-H e mudanças nas propriedades eletrônicas das moléculas isoladas após a complexação são estimadas e analisadas em termos de interação orbital e mapas topológicos de Bader. Estes aspectos se mostraram particularmente úteis na interpretação da contribuição da transferência de carga intermolecular na energia de estabilização do complexo. C₃NH...C₃NH, de todos os complexos estudados é o que apresenta maior energia de estabilização, em decorrência das significativas contribuições de transferência de carga intermolecular e eletrostática dipolo-dipolo.

CNPq, FINEP, JINCT

PROCESS	D _e (kcal/mol)
1	43.16
2	65.22
3	41.38
4	34.67

CÁLCULO DO EQUILÍBRIO DE FASES PARA SOLUÇÕES AQUOSAS COM ELETROLITOS FORTES

Patricia M. V. de Souza e Marcio J. E. de M. Cardoso
Instituto de Química - Departamento de Físico-Química / UFRJ, CT-Bloco A, sala
408, Cidade Universitária, 21949, Rio de Janeiro

O modelo semi-empírico EUNI é uma combinação da expressão de Debye-Hückel com a equação UNIQUAC modificada e é utilizado para correlação e predição do efeito de sais no equilíbrio líquido-vapor de soluções aquosas com eletrólitos. Na equação UNIQUAC encontram-se parâmetros de interação binária dependentes da concentração.

Neste trabalho utilizou-se o modelo EUNI com o objetivo de se estimar parâmetros de interação binária íon-água (assimétricos) e sal-água (simétricos) para os seguintes sistemas aquosos binários : $MgSO_4$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $MgCl_2$. Utilizou-se dados experimentais de pressão de vapor em função da temperatura e da concentração. Ao estimar os parâmetros, o programa fornece os desvios entre os dados experimentais e os valores calculados correspondentes. Estes resultados são comparáveis aos de outros modelos existentes na literatura.

FAPERJ

CORRELAÇÕES ANGULARES EM POLIELETRÓLITOS PARCIALMENTE IONIZADOS

A.R. de Souza

Departamento de Química, UNESP, Bauru, SP

L. Degève*

Departamento de Química, FFCLRP, U.S.P.

As propriedades hidrodinâmicas de soluções de polieletrólitos dependem da conformação da cadeia polimérica e das interações intra- e intermoleculares. Afim de encontrar correlações angulares entre partes distintas do esqueleto da cadeia e as suas conformações e dimensões, foi utilizado um modelo de macromolécula. Modelos de cadeias de 300 esferas rígidas de diâmetros 0.154nm, carregadas eletrostaticamente ou não, e ângulos de ligação 109.5° foram utilizados para simular macromoléculas pela técnica de Monte Carlo. Os ângulos diédricos, φ , entre os planos de pares de ligações vizinhas foram mantidos em 30 , 150 e 270° . Foram utilizadas porcentagens de ionização de 0 a 95 distribuídas periodicamente ao longo das cadeias, concentrações do eletrólito suporte 1:1 de 1.0, 0.1, 0.01 e 0.001M e $T = 298K$. Das quatro orientações azimutais possíveis, $\varphi = 0$, 60 , 120 e 180° , os ângulos 60 e 120° apresentaram ocorrências, iguais entre si, exatamente três vezes maiores que as ocorrências, também iguais, dos ângulos 0 e 180° . As distribuições angulares aproximam-se de distribuições gaussianas assimétricas com torcedura positiva para distâncias de separação pequenas. As variâncias e a posição dos máximos aumentam junto com a densidade de carga e com a diminuição da concentração do eletrólito suporte indicando que a conformação e o tamanho das macromoléculas são devidos principalmente à efeitos eletrostáticos.

* CNPq

PROPRIEDADES CONFORMACIONAIS DE POLIELETRÓLITOS PARCIALMENTE IONIZADOS

A.R. de Souza

Departamento de Química, UNESP, Bauru, SP

L. Degrève*

Departamento de Química, FFCLRP, U.S.P.

A conformação das cadeias de polieletrólitos, em solução aquosa, depende do número de grupos ionizados sobre a cadeia, e também da concentração do eletrólito suporte. O estudo da conformação de poli(ácido acrílico) representado por um modelo de cadeia de 300 esferas rígidas de diâmetro 0.154nm, carregadas eletrostaticamente ou não, e ângulos de ligação 109.5° foi realizado por simulações de Monte Carlo. Porcentagens de ionização no intervalo 0 - 95 e concentrações do eletrólito suporte 1:1 de 1.0, 0.1, 0.01 e 0.001M foram utilizadas mantendo-se a temperatura em 298K. As cargas na cadeia do polieletrólito foram distribuídas periodicamente segundo dois modelos: no primeiro as cargas foram agrupadas e separadas por uma esfera não carregada, no segundo a situação inversa foi usada. Foram estudadas as propriedades conformacionais como a distância final-final quadrática, R^2 , o raio de giração quadrático, S^2 , a energia eletrostática média. Os resultados obtidos, a partir de 5000 configurações por condição experimental, tanto para as médias de R^2 e S^2 como para as suas distribuições, sugerem a ocorrência de uma transição conformacional da conformação tipo novelo aleatório para uma conformação tipo bastão. Esta transição resulta em expansões maiores a baixa concentração do eletrólito devido a maior intensidade das repulsões eletrostáticas entre diferentes partes da macromolécula.

*CNPq

ANÁLISE DE ESTRUTURAS ELETRÔNICAS DE HALOPIRIDINAS USANDO MÉTODO SEMI-EMPÍRICO GRINDOL

L.M.C. Souza e J.O. Machuca-Herrera

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal
do Rio de Janeiro, RJ

Dando continuidade ao trabalho apresentado na 14^a Reunião Anual da SBQ, sobre o estudo das transições eletrônicas na região do UV de 4-piridinas monosubstituídas utilizando o método Indo modificado "GRINDOL". No presente trabalho, este método é aplicado à análise dos espectros fotoeletrônicos de orto, meta e para-halopiridinas. Os halogêneos considerados foram: F, Cl e Br. Todos os cálculos foram realizados usando-se base de orbitais $\Delta\rho$ para os halogêneos.

As energias de ionização calculadas mostraram boa concordância com os valores observados. Embora existam diferenças entre os valores calculados e observados, a ordem dos orbitais moleculares observados foi reproduzida corretamente. Os três primeiros I.P. para as orto, meta e para Flúor-piridinas são mostrados na tabela abaixo. É interessante notar que na 4-flúor-py os cálculos mostram uma inversão no HOMO, que neste caso é um orbital de caráter não-ligante no Nitrogênio.

ENERGIAS DE IONIZAÇÃO (eV.)

	$-\epsilon(\text{GRINDOL})$	$-\epsilon(\text{CNDO/S})$	Obs.
2-Flúor-Py	11,44(π)	9,97(π)	9,70(π)
	11,71(n)	11,03(π)	10,37(n)
	12,62(π)	11,76(n)	10,83(π)
3-Flúor-Py	11,40(π)	9,92(π)	9,64(π)
	11,49(n)	10,95(π)	10,09(n)
	12,58(π)	11,61(n)	10,60(π)
4-Flúor-Py	11,51(n)	10,18(π)	-----
	11,88(π)	10,68(π)	-----
	12,08(π)	11,77(n)	-----

UFRJ

USO DA ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS NA DETERMINAÇÃO DOS SINAIS DAS DERIVADAS DO MOMENTO DIPOLAR DOS CIS-DICLOROETILENO

Elisabete Suto, Carlos F.S. Castro

Departamento de Química, Univerisidade de Brasília, 70910

Mozart N. Ramos

Departamento de Química Fundamental, UFPE

Roy E. Bruns

Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP

Um método de determinação do sinal das derivadas do momento dipolar, aplicado com sucesso no estudo de bandas infravermelhas ativas do CH_2F_2 , CHCl_3 , CH_3Br , CH_3F e seus isótopos deuterados, é utilizado neste trabalho. Este método consistê de um procedimento gráfico sistemático, baseado em análise estatística multivariada, que permite estabelecer critérios bem fundamentais, para a escolha correta dos sinais das derivadas do momento dipolar, a partir da invariância isotópica dos tensores polares moleculares. Além disso, os valores experimentais dos tensores polares podem ser comparados graficamente com valores obtidos de cálculos de orbitais moleculares. No presente trabalho, foram feitos cálculos dos tensores polares experimentais para duas espécies isotópicas desta molécula, $\text{cis-C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ e $\text{cis-C}_2\text{D}_2\text{Cl}_2$, para todos os possíveis conjuntos de sinais das derivadas do momento dipolar, além de cálculos de orbitais moleculares a nível ab initio e semi-empírico. Para as espécies de simetria A_1 e B_2 , confirmaram-se os resultados obtidos da literatura. Para a espécie B_1 , verificou-se que dentro de um intervalo de confiança de 99%, não existe diferença estatística entre os valores dos tensores polares calculados considerando um sinal positivo para a derivada correspondente à intensidade A_8 e os calculados considerando este sinal negativo. Por este método, verificamos que os possíveis conjuntos de sinais das derivadas do momento dipolar são: $(0-0-0)(+--+)(+)$ e $(0-0-0)(---+)(+)$.

ANÁLISE DOS TENSORES POLARES DO FLUORETO DE METILA ATRAVÉS DE COMPONENTES PRINCIPAIS

Elisabete Suto

Departamento de Química, Fundação Universidade de Brasília, Brasília, DF

Harley P. Martins Filho e Roy Edward Bruns

Instituto de Química, UNICAMP, C.P. 6154, Campinas, SP

O método de componentes principais é aplicado à análise dos diversos conjuntos de tensores polares possíveis resultantes da transformação de intensidade vibracionais em parâmetros atômicos para CH_3F e CD_3F . Neste método os elementos tensoriais são transformados em componentes principais. Os escores dos componentes principais que mais concentram a variância dos elementos tensoriais são usados em gráficos como base para aplicação de diversos critérios de seleção. Cálculos teóricos incluindo perturbação Moller-Plesset de 2^a ordem (MP2) e interação de configuração (CISD) são necessários para uma seleção segura do conjunto de tensores correto entre os conjuntos que satisfazem o critério da invariância isotópica para as derivadas de simetria A_1 . Para a espécie de simetria E, o conjunto de tensores preferido só pode ser determinado com uso de dados de interação de Coriolis, critério de invariância isotópica e resultados de cálculos teóricos incluindo perturbação Moller-Plesset ou interação de configuração. Os resultados deste trabalho concordam com resultados já publicados na literatura que fazem uso do critério de invariância isotópica, dados de interação de Coriolis e resultados de cálculos teóricos a nível CNDO/2.

CÁLCULO HAM/3 DE ENERGIAS DE TRANSIÇÃO PARA BASES DE DNA

Yuji Takahata

Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, 13081, SP

Para melhor conhecimento da fotoquímica e fotofísica do DNA, é essencial entender os estados excitados das bases do DNA tal como a uracila, timina, guanina, adenina, etc. Nosso objetivo é estudar os estados excitados destas moléculas com o método semiempírico HAM/3 (Hydrogenic-Atoms-in-Molecules, version 3). As energias de excitação, forças de oscilador e polarizações são calculadas. Os valores calculados são comparados com os dados experimentais. Muitos espectros de UV correspondentes às transições $\pi\pi^*$ das bases do DNA já foram observadas nas últimas três décadas. Porém, as bandas cujas origens são transições $n\pi^*$ só foram obtidas nos últimos cinco anos. Neste trabalho nós prestamos especial atenção as transições $n\pi^*$ mas também realizamos estudos das transições $\pi\pi^*$. Juntando estes conhecimentos, podemos estudar a fotofísica das bases do DNA. As energias de transição $n\pi^*$ calculadas, por exemplo, são (em eV): uracila 4,38 (exp. 4,38), timina 4,53 (4,13), N,N-dimetil uracila 4,47 (4,38). As energias de transição $\pi\pi^*$ calculadas para timina, por exemplo, são (em eV): 4,95 (4,68), 5,58 (5,17), 5,99 (6,05), 6,98 (6,97), 7,50 (7,70), 8,41 (8,15), 8,49 (8,61) onde os valores observados estão entre parênteses.

OTIMIZAÇÃO SIMULTÂNEA DE GEOMETRIA E ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MOLÉCULAS EM CÁLCULOS HF POR DINÂMICA SIMULADA

Reinaldo O. Vianna, Helio Chacam e José R. Mohallem

Departamento de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 30161, Belo Horizonte, MG, Brasil

Um algoritmo previamente estabelecido para cálculos Hartree-Fock por dinâmica clássica simulada [H. Chacam e J.R. Mohallem, Mol. Phys. 70, 391 (1990)], o qual se mostra bem mais rápido que o SCF, é aplicado a moléculas diatômicas pequenas, visando otimizar simultaneamente a energia total e a distância internuclear. Para utilizar as forças de Hellmann-Feynman sobre os núcleos, nos referimos a uma demonstração [H. Nakatsuji, K. Kanda e T. Yonezawa, Chem. Phys. Lett. 75, 340 (1980)] de que o erro na força é minimizado ao se incluir na base as derivadas das funções de base originais. Nesse caso, podemos manter as funções de base centradas nos núcleos, ao contrário do procedimento usual que sugere a utilização de orbitais flutuantes para satisfazer o teorema de Hellmann-Feynman. Nosso objetivo é evitar os problemas inerentes aos cálculos SCF.

EFEITOS DINÂMICOS EM COMPLEXOS DE METAIS DE TRANSIÇÃO

(FERRO E RUTÊNIO) POR EPR

* Orlando Roberto Neto e Fernando Rei Ornellas
 Instituto de Estudos Avançados, CTA, São José dos Campos, SP
 † Instituto de Química, Universidade de São Paulo, SP

Ney V. Vugman, Claudia D. de Abreu e Nelson M. Pinhal

Instituto de Física - UFRJ

entretanto, pelo que sabemos, não existem dados na literatura sobre sua estrutura e estabilidade. A espécie HfBn, por sua vez, é descrita

Estudos sistemáticos por EPR de novos complexos paramagnéticos de metais de transição inseridos em redes de halogenetos alcalinos, obtidos por danos de radiação, mostram que os tensores do Hamiltoniano de Spin dependem da temperatura.

A dependência com a temperatura revela a presença de modos localizados anarmônicos de vibração. Os dados são interpretados de acordo com a teoria de Vugman e Rothier [Physical Review B, 42, 9837(1990)] e fornecem a seguinte tabela:

apresentar uma descrição global desses isômeros em nível SCF. Configurações. Essa descrição inclui otimização da geometria em nível SCF, obtenção das estabilidades relativas dos estados mais baixos, frequências

harmônicas, momentos de dipolo e energias de excitação vertical. A base atômica usada é formada pelos conjuntos (14s2, 2d10, 3s2, 3p6) de

funções gaussianas para o berílio (14s2, 2d10, 3s2, 3p6) para o nitrogênio e (2s2, 2p6) para o átomo de hidrogênio. As funções s e p utilizadas são

as de Dunning e as difusas e de polarização são sugeridas por Dunning e Hay. Em nível de cálculo SCF, nossos resultados mostram que o estado fundamental da molécula BeH é Π (-0,8230 u.a.) com as distâncias

inter nucleares d(Be-N) = 2,700 u.a. e d(N-H) = 1,871 u.a., e o primeiro HfBn é o Σ^+ (-0,8230 u.a.) com d(Be-H) = 2,092 u.a. e d(Be-N) = 2,509 u.a., sendo o primeiro HfBn estável do HfBn por 8 kcal/mol.

harmônicas ópticas para o estado Π do BeH são 2238, 904 e 586 cm⁻¹. Em nível de cálculo HF-SDCI, o HfBn no estado Σ^+ são 2238, 904 e 586 cm⁻¹. Em nível de cálculo HF-SDCI, usando a geometria otimizada obtida em nível SCF, o estado fundamental da

molécula BeH continua sendo Π (-0,8230 u.a.), seguido dos estados Σ^+ (-0,8189 u.a.) e Π (-0,8184 u.a.); inclusão da correção de Davidson altera esse ordem tornando o estado Σ^+ (-0,84102 u.a.) agora o mais estável,

seguido de Π (-0,83823 u.a.) e Π (-0,83432 u.a.). No caso da molécula HfBn, seus estados são um pouco mais espaçados: Σ^+ (-0,80899 u.a.),

Π (-0,76998 u.a.) e Σ^+ (-0,75368 u.a.). Em nível HF-SDCI o isômero BeH é mais estável por 8,7 kcal/mol (CAPES, CNPq)

mais estável por 8,7 kcal/mol (CAPES, CNPq)

mais estável por 8,7 kcal/mol (CAPES, CNPq)

mais estável por 8,7 kcal/mol (CAPES, CNPq)

mais estável por 8,7 kcal/mol (CAPES, CNPq)

mais estável por 8,7 kcal/mol (CAPES, CNPq)

CARACTERIZAÇÃO TEÓRICA DOS ESTADOS ELETRÔNICOS MAIS BAIXOS DAS MOLÉCULAS BeNH e HBeN

Orlando Roberto Neto*⁺ e Fernando Rei Ornellas‡

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

‡ Instituto de Química, Universidade de São Paulo, SP

A molécula BeNH é obtida experimentalmente pela pirólise de $\text{Be}(\text{NH})_2$, entretanto, pelo que sabemos, não existem dados na literatura sobre sua estrutura e estabilidade. A espécie HBeN, por sua vez, é desconhecida tanto experimentalmente quanto teoricamente. Os trabalhos existentes sobre o isômero BeNH são limitados e contraditórios; cálculos em nível SCF, usando a base 6-31G*, prevêem que o estado $^3\Pi$ é mais estável que o $^1\Sigma^+$, enquanto que cálculos em nível MP2 e MP4, com a base 6-31G acrescida de funções de polarização e difusas, prevêem o estado $^1\Sigma^+$ como o fundamental.

Em razão da inexistência de dados sobre a espécie HBeN e dos resultados conflitantes da molécula BeNH, o objetivo neste trabalho é apresentar uma descrição global desses isômeros em nível SCF e Interação de Configurações. Essa descrição inclui otimização da geometria em nível SCF, obtenção das estabilidades relativas dos estados mais baixos, frequências harmônicas, momentos de dipolo e energias de excitação verticais.

A base atômica usada é formada pelos conjuntos (14s5p2d)/[8s4p2d] de funções gaussianas para o berílio, (14s8p3d)/[8s5p3d] para o nitrogênio e (8s3p1d)/[5s3p1d] para o átomo de hidrogênio. As funções *s* e *p* utilizadas são as de Duijneveldt, e as difusas e de polarização são as sugeridas por Dunning e Hay. Em nível de cálculo SCF, nossos resultados mostram que o estado fundamental da molécula BeNH é o $^3\Pi$ (-69,62760 u.a.) com as distâncias internucleares $d(\text{Be-N}) = 2,790$ u.a. e $d(\text{N-H}) = 1,871$ u.a., e o do isômero HBeN é o $^3\Sigma^-$ (-69,62478 u.a.) com $d(\text{Be-N}) = 2,992$ u.a. e $d(\text{Be-H}) = 2,509$ u.a.; sendo o isômero BeNH mais estável que o HBeN por 1,8 kcal/mol. As frequências harmônicas obtidas para o estado $^3\Pi$ do BeNH são 3897, 1221 e 155 cm^{-1} , e para o HBeN no estado $^3\Sigma^-$ são 2238, 994 e 586 cm^{-1} . Em nível de cálculo HF-SDCI, e usando a geometria otimizada obtida em nível SCF, o estado fundamental da molécula BeNH continua sendo $^3\Pi$ (-69,82290 u.a.), seguido dos estados $^1\Sigma^+$ (-69,81899 u.a.) e $^3\Pi$ (-69,81846 u.a.); inclusão da correção de Davidson altera essa ordem tornando o estado $^1\Sigma^+$ (-69,84105 u.a.) agora o mais estável, seguido de $^3\Pi$ (-69,83853 u.a.) e $^1\Pi$ (-69,83432 u.a.). No caso da molécula HBeN, seus estados são um pouco mais espaçados: $^3\Sigma^-$ (-69,80899 u.a.), $^3\Pi$ (69,76998 u.a.) e $^1\Sigma^-$ (-69,75368 u.a.). Em nível HF-SDCI o isômero BeNH é mais estável por 8.7 kcal/mol. (CAPES, CNPq)

AMI ROTATIONAL BARRIERS OF 45 2,6-DIMETHYL-3,5-DICARBOMETHOXY-4-SUBSTITUTED-ARYL-1,4-DIHYDROPYRIDINE (DHP) DERIVATIVES

Anderson Coser Gaudio, Yuji Takahata and Andrejus Korolkovast
 Instituto de Química, UNICAMP

† Faculdade de Ciências Farmacêuticas, USP

The rotational barriers of 45 DHP derivatives (fig. 1) were calculated using AM1 method. The compounds were taken from the work of Coburn et al. [J. Med. Chem., 31, 2103-2107 (1988)]. The rotational barriers were measured around 8-7-4-3 dihedral angle in intervals of 30 degrees. The barriers were also calculated using intervals of 15 degrees for 9 of those compounds as a control. The results were not significantly different (about 1.5% of relative error).

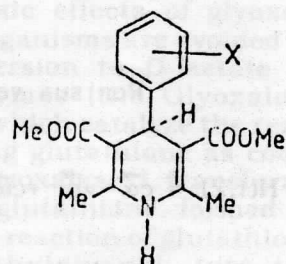


Figure 1 - Structure of 2,6-Dimethyl-3,5-dicarbomethoxy-4-substituted-aryl-1,4-dihydropyridine (DHP). The X group can be at ortho, meta or para position.

The results obtained show that there are four characteristic kinds of potential energy profiles (fig. 2). Profile (a) is characteristic of meta and para derivatives, with small energy barrier of rotation. Profiles (b) and (c) can be related with ortho derivatives which high polar substituent. Profile (d) is characteristic of low polar ortho hydrocarbonic substituent groups. Some calculated rotational barriers are showed in Table I. (CNPq)

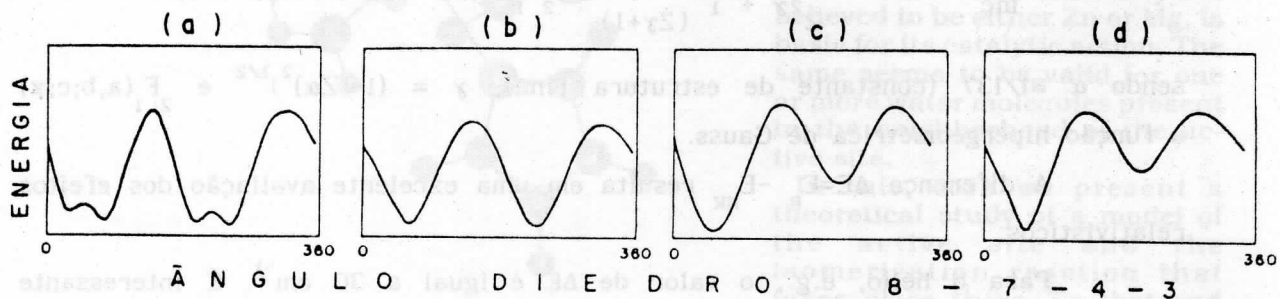


Figure 2 - Characteristic potential energy profiles around 8-7-4-3 dihedral angle of DHP derivatives.

Table I - Some of the calculated rotational barriers, in kcal/mol, of the DHP derivatives. The numbers before the chemical groups show the position of binding of them in the phenyl ring: 2-ortho, 3-meta and 4-para.

X	Barrier	Profile	X	Barrier	Profile	X	Barrier	Profile	X	Barrier	Profile
3-Br	1.66	a	2-Cl	4.73	b	2-NH ₂	5.59	c	2-CH=CH ₂	6.25	d
3-NO ₂	1.96	a	2-NO ₂	5.99	b	2-OCH ₃	3.88	c	2-Me	6.42	d
3-Cl	1.58	a	2-I	6.20	b	2-CF ₃	9.73	c	2-Et	7.41	d
4-CN	1.41	a	2,6-Cl ₂	9.24	b	2-F,6-Cl	9.42	c	2,5-Me ₂	6.66	d

CORREÇÕES RELATIVÍSTICAS PARA A ENERGIA DE IONIZAÇÃO PARA OS ÍONS ISOELETRÔNICOS DO HÉLIO

Jorge Futoshi Yamamoto & Augusto Agostinho Neto
 Instituto de Física, Universidade de São Paulo, Cx. Postal 20516, 01498,
 São Paulo, SP

O Hamiltoniano não relativístico e uma forma simples para a função de onda de um sistema de dois férmions submetidos a um centro de Coulomb de carga $Z|e|$ levam ao resultado conhecido para a energia E_{NR} de ligação:

$$E = - \left[Z - \frac{5}{16} \right]^2$$

Por sua vez, o Hamiltoniano de Dirac-Coulomb para o mesmo sistema,

$$H(1,2) = c\vec{\alpha}_1 \cdot \vec{p}_1 + c\vec{\alpha}_2 \cdot \vec{p}_2 + mc^2 (\beta_1 + \beta_2) - Ze^2 \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] + \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|}$$

fornece a expressão analítica para a energia E_R de ligação:

$$E_R = 2mc^2 \left\{ \sqrt{1 - (\lambda/mc)^2} - 1 \right\},$$

onde

$$\frac{\lambda}{mc} = Z\alpha - \frac{2\gamma\Gamma(4\gamma + 1)}{2^{2\gamma + 1} (2\gamma + 1)} {}_2F_1(1, 1 - 2\gamma; 2 + 2\gamma; -1),$$

sendo $\alpha \cong 1/137$ (constante de estrutura fina), $\gamma = (1 - (Z\alpha)^2)^{1/2}$ e ${}_2F_1(a, b; c; x)$ a função hipergeométrica de Gauss.

A diferença $\Delta E = E_R - E_{NR}$ resulta em uma excelente avaliação dos efeitos relativísticos.

Para o hélio, e.g., o valor de ΔE é igual a 30 cm^{-1} . É interessante notar que os termos devido aos efeitos relativísticos para o He^+ contribuem com $\Delta E = 23 \text{ cm}^{-1}$, praticamente cancelando o valor acima no cálculo da energia de ionização. Este cancelamento não é tão efetivo para valores maiores de Z .

Theoretical study of the isomerization of hydroxiacetylglutathione at the active center of Glyoxalase I

María L. Cubas and Oscar N. Ventura

Cátedra de Química Cuántica, Facultad de Química e Instituto de Química, Facultad de Ciencias, C. C. 1157, Montevideo 11800, Uruguay

The research of Albert Szent-Györgyi and others has shown that the 3C ketoaldehyde methylglyoxal (2-Oxopropanal, MG) inhibits growth in bacterial and mammalian cellular systems. It is not completely clear why this ketoaldehyde is present in mammalian tissues, like liver for instance. Several enzymatic and chemical pathways were proposed for its formation. It reacts with proteins to form highly colored complexes with high conductivity and radical-like ESR signals. These facts are used as supporting the theory of a role of methylglyoxal in the cellular growth-control mechanisms.

The toxic effects of glyoxals within organisms are avoided by its conversion to *D*-lactate by two enzymes (the Glyoxalase system) which catalyze the reaction using glutathione as coenzyme. Glyoxalase I transforms S-lactoylglutathione, formed by chemical reaction of glutathione and methylglyoxal, into the glutathione thiol ester which is later hydrolyzed by Glyoxalase II. For many years the reaction mechanism of Glyoxalase I was considered to be a hydride transfer. New evidence instead indicates that there is an enediol intermediate present, obtained by proton transfer from the S-lactoylglutathione. The presence of a metal in the active center of the enzyme, believed to be either Zn or Mg, is basic for its catalytic action. The same seems to be valid for one or more water molecules present in the neighborhood of the active site.

In this work we present a theoretical study of a model of the active site and the isomerization reaction that takes place there. To that end we used molecular mechanics (MM2) for a initial study of conformations and stability of glutathione and the S-lactoylglutathione, as well as for

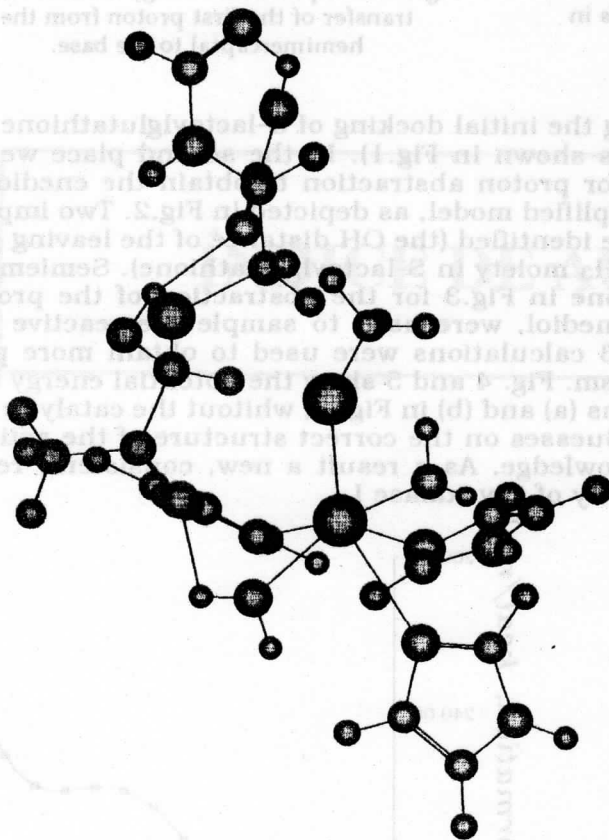


Fig. 1. Schematic structure of the active site of Glyoxalase I considered in this work.

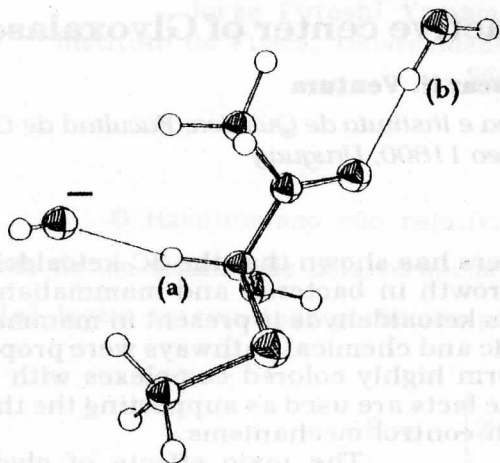


Fig. 2. Model system used for the initial semiempirical study of the proton transfers in solution.

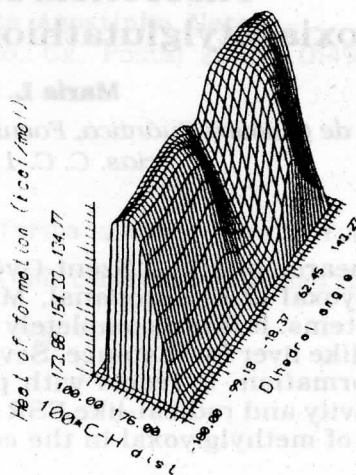
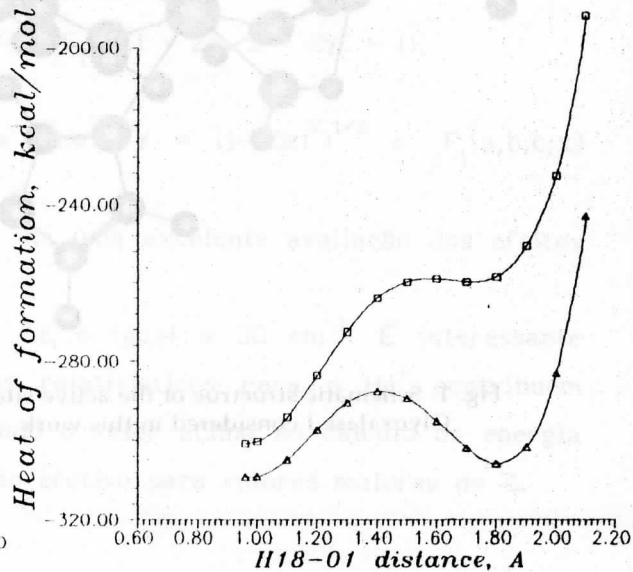
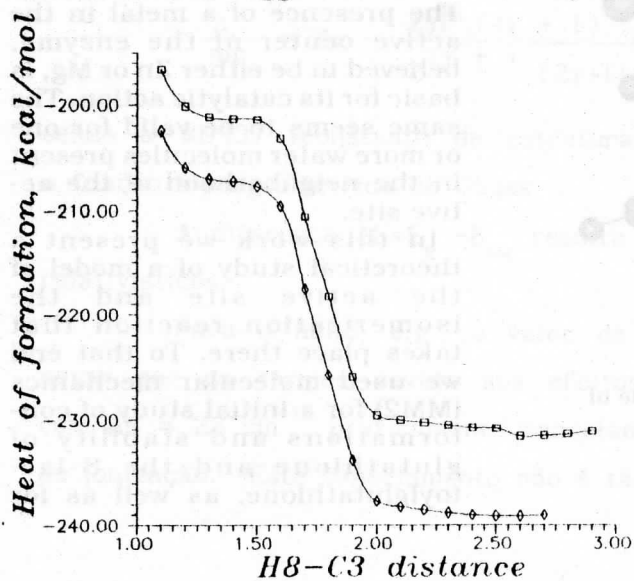
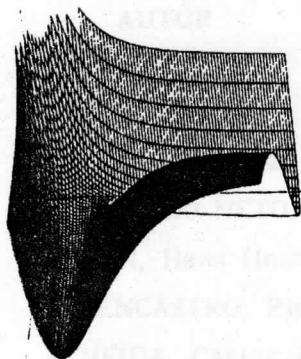


Fig. 3. AM1 potential energy surface for the transfer of the first proton from the hemimercaptol to the base.

building the active site and obtaining the initial docking of S-lactoylglutathione to the active site (a schematic structure is shown in Fig.1). In the second place we study semiempirically the reaction paths for proton abstraction to obtain the enediol from S-lactoylglutathione using first a simplified model, as depicted in Fig.2. Two important components of the reaction path were identified (the OH distance of the leaving proton and the dihedral angle of the $-C(O)CH_3$ moiety in S-lactoylglutathione). Semiempirical potential energy surfaces, like the one in Fig.3 for the abstraction of the proton in S-lactoylglutathione to obtain the enediol, were used to sample the reactive space. Finally, semiempirical AM1 and PM3 calculations were used to obtain more precise information on the reaction mechanism. Fig. 4 and 5 show the potential energy curves obtained for the transfer of the protons (a) and (b) in Fig. 2, without the catalytic action of the Zn active center and with it. Guesses on the correct structure of the active site were built afterwards using that knowledge. As a result a new, consistent, reaction mechanism is suggested for the activity of Glyoxalase I.





VI SBQT

ÍNDICE DE AUTORES

ERICKSON, Timothy John (IQ-UFSCar)	100
FRUNS, Roy Edward (IQ-UNICAMP)	116, 118
BUEHNER, L. O. S. (IQ-UFSCar)	96, 101
CARUFA, Sylvia (DF-UFPE)	21, 33, 73
CARDUCCI, Maria Rosa Estilise (IQ-UFRR)	17, 45, 84
CARVALHO, JANI N. (IQ-UFRR)	16
CARNEIRO, José Walkimar (IME)	5, 15, 19
CERRALDO, Maria Lúcia (DFQ-UFES)	20
CASTRO, Carlos Frederico de Souza (IQ-UNB)	92, 105
CASTRO, R. A. (IMEP, Argentina)	74
CASTRO, Marcos Antonio (DF-UFPE)	91
CAVALCANTI, Antonio José A. (DFQ-UFPE)	20
CELYSTE, Ricardo (IQ-UF-UFSC-UFSP)	25
CHACHAM, Isidro (DF-UFPA)	26, 118
CHENG, K-K (Dep. Chem., Poly. Hong Kong)	52, 53, 88
COELHO, Lela Felipa de Souza (IF-UFRR)	27
CORDEIRO, José M. (IQ-UFSCar)	28

AUTOR	PÁGINAS
ABREU, Claudia D. (IF-UFRJ)	119
ADHIKARI, Sadhan K. (DF-UFPE)	32
AGOSTINHO NETO, Augusto (IF-USP)	122
AGREN, Hans (Inst. Phys., Univ. Linköeping, Sweden)	50
ALLENCASTRO, Ricardo Bicca (IQ-UFRJ)	70, 90, 92, 93
ALMEIDA, Carlos Alberto Policiano (FENVA)	1
ALMEIDA, Danilo (IF-UFRJ)	2, 49
ANDRADE, Paulo Cesar P. (UFSCar)	3
ANTUNES, O. A. C. (IQ-UFRJ)	75
ARAUJO, Martha Teixeira de (IQ-UFF)	5
ARBILLA, Graciela (IQ-UFRJ)	6
ARVIA, A. J. (UNLP, Argentina)	74
AZEVEDO, Walter Mendes (DQF-UFPE)	7
BERATAN, David N.	3
BIELSCHOWSKY, Carlos Eduardo (IQ-UFRJ)	9, 82, 83
BLASZKOWSKI, Solange R. (IQ-UFRJ)	10, 11
BORGES, Henirdes (UnB)	12
BORIN, Antonio Carlos (IQ-USP)	14, 15
BORIN, Ivana Aparecida (DQ-FFCLRP)	13
BRAGA, João Pedro (DQ-UFMG)	16
BROCKSOM, Timothy John (DQ-UFSCar)	100
BRUNS, Roy Edward (IQ-UNICAMP)	115, 116
BULHOES, L. O. S. (DQ-UFSCar)	96
CANUTO, Sylvio (DF-UFPE)	21, 33, 73
CARDOSO, Marcio José Estillac (IQ-UFRJ)	17, 42, 111
CARDOSO, Jari N. (IQ-UFRJ)	76
CARNEIRO, José Walkimar (IME)	5, 18, 19
CARVALHO, Irineu Luiz (DFQ-UFES)	20
CASTRO, Carlos Frederico de Souza (DQ-UNB)	22, 115
CASTRO, E. A. (UNLP, Argentina)	74
CASTRO, Marcos Antonio (DF-UFPE)	21
CAVALCANTI, Antonio Vaz A. (DQF-UFPE)	23
CELESTE, Ricardo (DQFM-IFQSC-USP)	25
CHACHAM, Hélio (DF-UFMG)	26, 118
CHEUNG, K-K (Dep. Chem., Univ. Hong Kong)	52, 53, 88
COELHO, Luis Felipe de Souza (IF-UFRJ)	27
CORDEIRO, João M. (DQ-UFSCar)	29

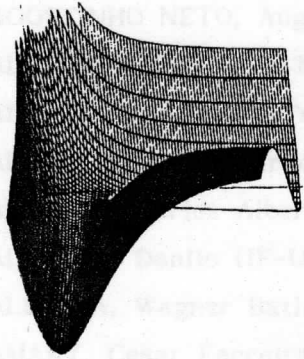
COSTA JUNIOR, Nivan Bezerra (DQF-UFPE)	51
COSTA, Herbert Florey M. (DQFM-IFQSC-USP)	30, 31
COSTA, Maria Cristina Andrezza (UNICAMP)	57
COUTINHO, Kaline Rabelo (DF-UFPE)	32
CUNHA, Carlos Roberto M. (IF-USP)	33
CUSTODIO, Rogério (IQ-UNICAMP)	34, 35, 59, 87
DANTAS, Sócrates de Oliveira (IF-UNICAMP)	36, 103
DAVIDSON, Ernest (Chem. Dep.; Ind. Univ., USA)	37
DEGRÈVE, Leo (DQ-FFCLRP / USP)	13, 24, 38, 39, 98, 112, 113
DIEZ, Reinaldo Pis (UNLP, Argentina)	40
DINIZ, Flamarion Borges	7, 41
ECHEVARRIA, A. (IQ-UFRJ)	88
ESTEVES, Manoel Joaquim da Cruz (IQ-UFRJ)	42
FARIA, Nelson V. de Castro (DF-PUC/RIO)	27
FAUSTO, R. (DQ- Univ. de Coimbra)	110
FAZZIO, Adalberto (IF-USP)	33, 69
FERREIRA, Marcia Miguel Castro (IQ-UNICAMP)	43
FONSECA, Antonio Luciano de A. (DF-UnB)	45
FREITAS, Luiz Carlos Gomide (DQ-UFSCar)	29, 47
FREITAS, Saulo Ribeiro (DF-UFPE)	48
FREITAS, J. D. (IQ-UFRJ)	49
GALEMBECK, Sergio Emanuel (DQF-UFPE)	51, 52, 53, 88
GALVAO, D.S. (IF-UNICAMP)	36, 54, 68, 102, 103
GAMA, Alfredo Arnóbio de Souza (DQF-UFPE)	55
GARCIA, Edgardo (DQ-UnB)	12, 56
GAUDIO, Anderson Coser (IQ-UNICAMP)	57, 121
GIORDAN, Marcelo (IQ-UNICAMP)	34, 35, 59
GOMES, M.A.F. (DF-UFPE)	32
GUENZBURGER, Diana (CBPF)	61
HAMMOND, B. L. (IBM- San Jose, Calif.)	19
HASE, Yoshiyuki (IQ-UNICAMP)	62
HENDERSON, Douglas (Utah Superc. Inst.; IBM, USA)	63
HOLLAUER, Eduardo (IQ-UFF)	9, 64
HORJALES, E. (IFQ-USCar)	65
JOSE FILHO, Moisés (FENVA)	1
JOFILI, Guilherme (DQF-UFPE)	23
JACCHIERI, Saul Gdanshi (DBI-ICB-UFMG)	1
JALBERT, Ginette (DF-PUC/RIO)	27

JUBERT, Alicia H. (UNLP, Argentina)	40
KOROLKOVAS, Andrejus (FCF-USP)	57, 121
LAKS, B. (DF-UNICAMP)	54, 68, 102
LAVARDA, Francisco Carlos (IF-UNICAMP)	68
LESTER Jr., W. A. (Dep. Chem., Univ. Cal., USA)	19
LIMA, Gilson Alberto R. (DFQ-UNESP)	69
LINS, João Otávio M. de A. (IQ-UFRJ)	70
LIVOTTO, Paolo Roberto (IQ-UNICAMP)	71
LOGRADO, Paulo Guedes (DF-UnB)	72
LONGO, Elson (DQ-UFSCar)	96, 104
LONGO, Karla Maria (DF-UFPE)	73
LÓPEZ, M. B. (UNLP, Argentina)	74
LOPES, Marco A. (Dep. Chem., Calif. St. Univ., USA)	97
LOZADA-CASSOU, M. (DF- UAMI, Mexico)	24
MACIEL, M. A. M. (IQ-UFRJ)	88
MACHADO, Bianca da Cunha (IQ-UFRJ)	75
MACHADO, Francisco B. C. (IEA-CTA)	15
MACHADO, Luis Eugênio (DF-UFSC)	77
MACHUCA-HERRERA, Juan Omar (IQ-UFRJ)	75, 76, 114
MARQUES, Alberto dos Santos (DQ-UFPB)	79
MARQUES, Gianna de Souza (DQ-UFPB)	79
MARTINS FILHO, Harley Paiva (UNICAMP)	116
MATOS, José Maurício Oliveira (DF-UFCE)	80
MATOS, Maria (DF-PUC/RIO)	78
MCWEENY, Roy (Dip. Chim., Univ. Pisa, Italia)	81
MEDEIROS, José L. (DEQ-EQ-UFRJ)	17
MELO, Celso Pinto (DF-UFPE)	48, 101
MELO, José Antonio S. (DQF-UFPE)	23
MILLER, J. (LTP-UFPB)	52, 53, 88
MIRANDA, Marcelo Pessoa (IQ-UFRJ)	82, 83
MOHALLEM, José Rachid (DF-UFMG)	26, 84, 85, 118
MORAES, Fernando Jorge Sampaio (DF-UFPE)	86
MORGON, Nelson Henrique (IQ-UNICAMP)	34, 35, 87
MOTA NETO, Joaquim D. (IQ-UFRJ)	89, 90, 92, 93
MOURA, G. L. C. (DQF-UFPE)	88, 88
NASCIMENTO, Marco Antonio Chaer (IQ-UFRJ)	9, 10, 11, 64, 89, 108
NAVES, Ronilda M. (DQ-UFSCar)	100
OLIVA, B. (Dep. Phys. Chem., Uppsala Univ.)	65
OLIVEIRA, M. B. (IQ-USP)	52, 53

OLIVEIRA, Katia Maria P. G. (IQ-UFF)	6
OLIVEIRA, Luiz Marques (DF-UFMG)	85
ORNELLAS, Fernando Rei (IQ-USP)	14, 15, 120
PAVÃO, Antonio Carlos (DQF-UFPE)	95
PAULINO-BLUMENFELD, M. (FQ, Univ. Repub., Montevideu)	65
PEREIRA, A. B. (FCFRP-USP)	52, 53
PEREIRA, Ernesto Chaves (DQ-UFSCar)	96
PINHAL, Nelson M. (IF-UFRJ)	119
PORTELA, Carmita Freitas (QDF-UFPE)	97
QUINTALE JUNIOR, Clovis (FFCLRP / USP)	98
RAMOS, Mozart Neves (DQF-UFPE)	46, 51, 52, 99, 109, 110, 115
REYES, Luis Miguel (DQ-UnB)	12, 22, 56, 105
ROBERTO NETO, Orlando (IEA, CTA)	120
ROBERTY, Heloisa Maria Boechat (Obs. Val.-UFRJ)	49
RUMIANEK, V (IQ-UFRJ)	88
SA, Abilio J. S. L. (UFPB)	100
SALES, Tasso R. M. (DF-UFPE)	101
SANTOS, D. A. (DF-UNICAMP)	54
SANTOS, Donizetti Aparecido (IF-UNICAMP)	102
SANTOS, José Divino (DQ-UFSCar)	104
SANTOS, Maria Cristina (DQF-UFPE)	23, 41, 54, 103
SANTOS, Raquel (DQ-UnB)	105
SCHMIDER, Hartmut (Dep. Chem., Queen's Univ., Canada)	106
SCHOR, Heloisa Helena Ribeiro (DQ-UFMG)	107
SEIDL, P.R. (IME)	19
SILVA FILHO, Elói Alves (IF-UFES)	44, 45
SILVA, João Bosco Paraíso (DQF-UFPE)	109, 110
SILVA, Soraia C. (IQ-UFRJ)	108
SIMAS, Alfredo Mayall (DQF-UFPE)	30, 31, 52, 53, 88
SINOTI, André Luis Lopes (DQ-UFSCar)	29
SMITH Jr., Vadene H. (Chem. Dep., Queen's Un., Canada)	106
SOARES NETO, Joaquim José (DF-UnB)	94
SOTO, M. (Dep. Chem., Univ. Calif.)	19
SOUZA , Aguinaldo Robinson (DQ-UNESP)	112, 113
SOUZA, Ana Cecília A. (IQ-UFRJ)	49
SOUZA FILHO, Djalma F. (DQF-UFPE)	46
SOUZA, Gerardo Gerson B. (IQ-UFRJ)	49, 83
SOUZA, Leila Maria Carvalho (IQ-UFRJ)	114

SOUZA, Patrícia Maria Varela (IQ-UFRJ)	111
SUTO, Elisabete (DQ-UnB)	115, 116
TAFT, C.A. (CBPF)	19
TAPIA, O. (Dep. Phys. Chem., Uppsala Univ.)	65
TAKAHATA, Yugi (IQ-UNICAMP)	57, 117, 121
TEIXEIRA, Evaldo Lucio (DQ-UFMG)	107
TENORIO, Alexandro C. (DQF-UFPE)	23
TOSTES, José Glauco R. (IQ-UFF)	19, 85
TRSIC, Milan (DQFM-IFQSC-USP)	25, 30, 31
VIANNA, José David (DF-UnB)	72
VIANNA, Reinaldo Oliveira (DF-UFMG)	84, 118
VOLPE, Pedro L. O. (IQ-UNICAMP)	44
VUGMAN, Ney (IF-UFRJ)	119
WEYRICH, Wolf (Fak. Chem., Un. Konstanz, Germany)	106
WOLF, Wania (IF-UFRJ)	27
WOLF, H.E. (IF-UFRJ)	28
XAVIER JUNIOR, Isaac de Melo (DQF-UFPE)	67
YAMAMOTO, Jorge Futosmi (IF-USP)	122
ZERNER, Michael C. (Dep. Chem., Univ. Florida, USA)	90, 93

LISTA DE PARTICIPANTES



VI SBQT

LISTA DE PARTICIPANTES

AGOSTINHO NETO, Augusto (IF-USP)
ALBUQUERQUE, Leila Maria M. (IQ-UFRJ)
ALIEGO JUNIOR, Josefredo Rodriguez (DQ-UFMG)
ALLENCASTRO, Ricardo Bicca (IQ-UFRJ)
ALMEIDA, Carlos Alberto Policiano (FENVA)
ALMEIDA, Danilo (IF-UFRJ)
ALMEIDA, Wagner Batista (DQ-UFMG)
AMARY, Cesar Ferreira (DQ-UFMG)
ANDRADE, Paulo Cesar P. (UFSCar)
ARAUJO, Martha Teixeira de (IQ-UFF)
ARBILLA, Graciela (IQ-UFRJ)
AYRES, Fernando José Lima (IQ-UFRJ)
BARBOSA, Ana Maria (IQ-USP)
BASTONE, Erika de Carvalho (DF-UFMG)
BIELSCHOWSKY, Carlos Eduardo (IQ-UFRJ)
BISCH, Paulo Mascarello (CBPF)
BLASZKOWSKI, Solange R. (IQ-UFRJ)
BORGES, Henirdes (UnB)
BORIN, Antonio Carlos (IQ-USP)
BORIN, Ivana Aparecida (DQ-FFCLRP)
BOTELHO, Rednei Gustavo Scalla (UFSCar)
BRAGA, João Pedro (DQ-UFMG)
BROCKSOM, Timothy John (DQ-UFSCar)
BRUNI, Aline Thaís (UFSCar)
BRUNS, Roy Edward (IQ-UNICAMP)
CANUTO, Sylvio (DF-UFPE)
CARDOSO, Marcio José Estillac (IQ-UFRJ)
CARNEIRO, José Walkimar (IME)
CARVALHO, Irineu Luiz (DFQ-UFES)
CARVALHO, Kalen da Silva (IQ-UFRJ)
CASTILLO, Alejandro Lopes (IQ-USP)
CASTRO, Carlos Frederico de Souza (DQ-UNB)
CASTRO, Marcos Antonio (DF-UFPE)
CELESTE, Ricardo (DQFM-IFQSC-USP)
CHACHAM, Hélio (DF-UFMG)
COELHO, Luis Felipe de Souza (IF-UFRJ)
CORDEIRO, Ana Cristina M. (IQ-UFRJ)
COSTA JUNIOR, Nivan Bezerra (DQF-UFPE)
COSTA, Herbert Florey M. (DQFM-IFQSC-USP)

COSTA, Maria Cristina Andreazza (UNICAMP)
COUTINHO, Kaline Rabelo (DF-UFPE)
CUNHA, Carlos Roberto M. (IF-USP)
DANTAS, Sócrates de Oliveira (IF-UNICAMP)
DAVIDSON, Ernest (Chem. Depart.; Indiana University)
DEGRÈVE, Leo (DQ-FFCLRP / USP)
DIEZ, Reinaldo Pis (UNLP)
ESTEVEES, Manoel Joaquim da Cruz (IQ-UFRJ)
FAGUNDES, Marcos Vinícios Marques (IQ-UFRJ)
FAUSTO, R. (DQ- Univ. de Coimbra)
FAZZIO, Adalberto (IF-USP)
FERREIRA, Marcia Miguel Castro (IQ-UNICAMP)
FONSECA, Antonio Luciano de A. (DF-UnB)
FREITAS, Luiz Carlos Gomide (DQ-UFSCar)
FREITAS, Saulo Ribeiro (DF-UFPE)
GALEMBECK, Sergio Emanuel (DQF-UFPE)
GAMA, Alfredo Arnóbio de Souza (DQF-UFPE)
GARCIA, Edgardo (DQ-UnB)
GAUDIO, Anderson Coser (IQ-UNICAMP)
GUENZBURGER, Diana (CBPF)
HASE, Yoshiyuki (IQ-UNICAMP)
HENDERSON, Douglas (University of Utah, IBM)
JOSE FILHO, Moisés (FENVA)
LAVARDA, Francisco Carlos (IF-UNICAMP)
LEITE, Marco Antonio Barreto (IQ-UFRJ)
LEMONS, Denise Guimarães (IQ-UFF)
LIMA, Gilson Alberto R. (DFQ-UNESP)
LINS, João Otávio M. de A. (IQ-UFRJ)
LIVOTTO, Paolo Roberto (IQ-UNICAMP)
LOGRADO, Paulo Guedes (DF-UnB)
LONGO, Elson (DQ-UFSCar)
LONGO, Karla Maria (DF-UFPE)
LÓPEZ, M. B. (UNLP)
MACHADO, Bianca da Cunha (IQ-UFRJ)
MACHADO, Luis Eugênio (DF-UFSC)
MACHADO, Maria Jaci Hoffmann (IF-USP)
MACHADO, Sergio de Paula (IQ-UFRJ)
MACHUCA-HERRERA, Juan Omar (IQ-UFRJ)
MALBOUISSON, Luiz Augusto Carvalho (IF-UFBa)

MARQUES, Alberto dos Santos (DQ-UFPB)
MARQUES, Gianna de Souza (DQ-UFPB)
MARTINS FILHO, Harley Paiva (UNICAMP)
MARTINS, João Batista Lopes (DQ-UFSCar)
MATOS, José Maurício Oliveira (DF-UFCE)
MATOS, Maria (DF-PUC/RIO)
MCWEENY, Roy (Dep. Chim., Univ. Pisa, Italia)
MELO, Celso Pinto (DF-UFPE)
MIRANDA, Marcelo Pessoa (IQ-UFRJ)
MOHALLEM, José Rachid (DF-UFMG)
MORAES, Fernando Jorge Sampaio (DF-UFPE)
MORGON, Nelson Henrique (IQ-UNICAMP)
NASCIMENTO, Gisele Garcia (IQ-UFF)
NASCIMENTO, Marco Antonio Chaer (IQ-UFRJ)
NETZ, Paulo Augusto (IQ-UFRGS)
OLIVEIRA, Fabiano Gisoldi (DQ-UFSCar)
OLIVEIRA, Katia Maria P. G. (IQ-UFF)
OLIVEIRA, Luiz Marques (DF-UFMG)
ORNELLAS, Fernando Rei (IQ-USP)
PARADA, Maria Luiza Cubas (FQ-Univ. de la Republica)
PAVÃO, Antonio Carlos (DQF-UFPE)
PEREIRA, Celson Diniz (DF-UFMG)
PEREIRA, Ernesto Chaves (DQ-UFSCar)
PIQUINI, Paulo Cesar (IF-USP)
PIRES, José Maria (IF-UFES)
POLITI, José Roberto dos Santos (UFSCar)
PORTELA, Carmita Freitas (QDF-UFPE)
QUINTALE JUNIOR, Clovis (FFCLRP / USP)
RAMOS, Mozart Neves (DQF-UFPE)
REMBISCHEVSKI, Peter (IQ-UFRJ)
REYES, Luis Miguel (DQ-UnB)
ROBERTY, Heloisa Maria Boechat (Observ. Valongo-UFRJ)
ROCHA, William Ricardo (DQ-UFMG)
RODRÍGUEZ, Carlos Ramiro (IQ-UFRJ)
SANTOS, Denise Rosa (IQ-UFF)
SANTOS, Donizetti Aparecido (IF-UNICAMP)
SANTOS, José Divino (DQ-UFSCar)
SANTOS, Julio Murilo Trevas (IQ-UFRJ)
SANTOS, Marcelo Giordan (IQ-UNICAMP)

SANTOS, Maria Cristina (DQF-UFPE)
SANTOS, Raquel (DQ-UnB)
SCHMIDT, Tomé Mauro (IF-USP)
SCHOR, Heloisa Helena Ribeiro (DQ-UFMG)
SERPA, Pedro de Oliveira (IQ-UFRJ)
SILVA FILHO, Elói Alves (IF-UFES)
SILVA JUNIOR, Edejar T. (IQ-UFF)
SILVA, João Bosco Paraíso (DQF-UFPE)
SILVA, Luis Henrique Mendes (IQ-UNICAMP)
SILVA, Marco Antonio Alves (DFQ-FFCLRP)
SILVA, Maria Cristina Rodrigues (IQ-UFRJ)
SILVEIRA, Enio Frota (DF-PUC/RIO)
SIMAS, Alfredo Mayall (DQF-UFPE)
SIMÕES, Cláudia dos Santos (UFSCar)
SINOTI, André Luis Lopes (UFSCar)
SMITH Jr., Vedene H. (Chem. Depart., Queen's University)
SOARES NETO, Joaquim José (DF-UnB)
SOUZA , Aguinaldo Robinson (UNESP)
SOUZA, Ana Cecília A. (IQ-UFRJ)
SOUZA, Gerardo Gerson B. (IQ-UFRJ)
SOUZA, Leila Maria Carvalho (IQ-UFRJ)
SOUZA, Patrícia Maria Varela (IQ-UFRJ)
STAMATO, Fulvia (DQ-UFSCar)
SUTO, Elisabete (DQ-UnB)
TAKAHATA, Yugi (IQ-UNICAMP)
TEIXEIRA, Evaldo Lucio (DQ-UFMG)
TERRA, Lúcia Helena (UFSCar)
TOGASHI, Denísio Masaharu (IQ-UFRJ)
TOLEDO, Antonio Osny (CTA -IEAv)
TORO-LABBÉ, Alexandre (Fac. Ciências; Univ. Chile)
TOSTES, José Glauco R. (IQ-UFF)
TRSIC, Milan (DQFM-IFQSC-USP)
TRÉS, Soraya Rocha (IQ-UFF)
VENEZUELA, Pedro Paulo de Mello (IF-USP)
VIANNA, José David (DF-UnB)
VIANNA, Reinaldo Oliveira (DF-UFMG)
VUGMAN, Ney (IF-UFRJ)
XAVIER JUNIOR, Isaac de Melo (DQF-UFPE)
YAMAMOTO, Jorge Futosmi (IF-USP)

ARGENTINA

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
C.C. 962, Suc. 4
1900 La Plata

BRASIL

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Instituto de Física
Caixa Postal 68528
21945 Rio de Janeiro, RJ

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Instituto de Química
Departamento de Físico-Química
CT, Bloco A, Sala 408
21910 Rio de Janeiro, RJ

Universidade Federal Fluminense
Instituto de Química
Departamento de Físico-Química
Outeiro São João Batista, s/n
24249 Niterói, RJ

Pontificia Universidade Católica
Departamento de Física
Rua Marquês de São Vicente, 225
22453 Rio de Janeiro, RJ

Universidade Federal de São Carlos
Departamento de Química
Rodovia Washington Luiz, Km 235
Caixa Postal 676
13560 São Carlos, SP

Universidade Federal da Bahia
Instituto de Física
Rua Caetano Moura, 123 - Federação
40120 Salvador, BA

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física Gleb Wataghin
Caixa Postal 6165
13081 Campinas, SP

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Caixa Postal 6154
Cidade Universitária Zeferino Vaz
13081 Campinas, SP

Universidade de São Paulo
Instituto de Física
Caixa Postal 20516
01498 São Paulo, SP

Universidade de São Paulo
Instituto de Química
Caixa Postal 20780, Cidade Universitária
01498 São Paulo, SP

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Física, Av. Bento Gonçalves, 9500
Campus do Vale
31500 Porto Alegre, RS

Universidade de Brasília
Departamento de Física/Química
70910 Brasília, DF

Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Química Fundamental ou
Departamento de Física
Cidade Universitária
50739 Recife, PE

Universidade Federal de Minas Gerais
Departamento de Química
Campus - Pampulha
30161 Belo Horizonte, MG

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Rua Xavier Sigaud, 150
22290 Rio de Janeiro, RJ

Faculdade de Ciências Farmacêuticas Ribeirão Preto
Departamento de Físico-Química / USP
14049 Ribeirão Preto, SP

Universidade Federal do Ceará
Centro de Ciências da UFC
Departamento de Física
Caixa Postal 6030, Campus do Pici
60450 Fortaleza, CE

Universidade Estadual Paulista - UNESP
Av. Engenheiro Luiz Edmundo C. Coube, s/n
17033 Bauru, SP

Faculdade de Engenharia de Varginha - FENVA
31270 Varginha, MG

Instituto Militar de Engenharia
Seção de Química
Praça General Tibúrcio, 80
22290 Rio de Janeiro, RJ

Centro Técnico Aeroespacial
IEAv
Rodovia dos Tamoios, Km 5,5
Caixa Postal 6044
12331 São José dos Campos, SP

Universidade Federal do Espírito Santo
Instituto de Química
Campus Universitário - Goiabeiras
29069 Vitória, ES

Universidade Federal da Paraíba
Departamento de Química
Cidade Universitária
58059 João Pessoa, PB

FFCLRP - USP
Departamento de Química
Av. Bandeirantes, 3900
14049 Ribeirão Preto, SP

CANADÁ

Queen's University
Chemistry Department
K7L 3N6 Kingston, Ontario

CHILE

Universidad de Chile
Facultad de Ciencias
Departamento de Física
Casilla 653, Santiago

ESTADOS UNIDOS DA AMÉRICA

Indiana University
Chemistry Department
47401 Bloomington, Indiana

University of Utah
Utah Supercomputing Institute/IBM Partnership
84112 Salt Lake City, UT

ITÁLIA

Universita de Pisa
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale
Via Risorgimento, 35
56100 Pisa

PORTUGAL

Universidade de Coimbra
Departamento de Química
P.3049 Coimbra
PORTUGAL

URUGUAI

Universidad de la Republica
Facultad de Química
Cátedra de Qca. Cuántica
Gral. Flores 2124
Montevideo 11800

CANADA

Queen's University
Chemistry Department
973 The Kingston, Ontario

CHILE

Universidad de Chile
Facultad de Ciencias
Departamento de Física
Casilla 653, Santiago

VI SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

Caxambu, 17 a 20 de novembro de 1991

PROGRAMA GERAL

Dia 17/11 - Domingo

14:00 às 19:00 - Recepção e registro

19:00 - Jantar

19:30 - Abertura - **Fernando R. Ornellas, IQ-USP**
Coordenador do VI SBQT

21:00 - **Palestra** - Is the coordinate-covalent bond really covalent ?
Ernest Davidson, Chemistry Department, Indiana University,
Bloomington, Indiana, USA

Dia 18/11 - Segunda-feira

Comunicações orais

- Coordenador : **Luis Miguel Reyes Pinto, DQ - UNB**

8:30 - Estudo de superfícies no laboratório do acelerador Van de Graaff da PUC-Rio
Enio Frota da Silveira, DF - PUC, Rio de Janeiro

8:50 - Estados moleculares da interação de CO com superfícies de metais
de transição 3d
Antonio Carlos Pavão, DQ - UFPE

9:10 - Cálculos ab initio de espectros Auger e raios-X : Resultados para
moléculas de H₂ e H₂S
Amauri Cesar, DQ-UFMG

9:30 - Dinâmica de moléculas triatómicas usando coordenadas hipersféricas, estados rotacionais e vibracionais
Joaquim José Soares Neto, DF-UNB

9:50 - **Lanche**

Palestras

- **Coordenador: Carlos Eduardo Bielschowsky, IQ-UFRJ**

10:30 - Estrutura e dinâmica de sistemas moleculares em equilíbrio conformacional;
Alexandre Toro-Labbé, Faculdade de Ciências, Univ. do Chile

11:00 - Aplicações da função de onda multi-estrutural generalizada
Marco Antonio Chaer Nascimento, IQ-UFRJ

12:30 - **Almoço**

Palestras

- **Coordenador: Alfredo Mayall Simas, DQ-UFPE.**

14:30 - Ligação química em sólidos cristalinos
Diana Guenzburger, CBPF

15:00 - Experimentally obtained one-particle density matrices,
Vadene H. Smith, Jr. Chemistry Department, Queen's University, Kingston, Ontário, Canadá

16:00 às 18:00 - **Sessão de painéis A com lanche**

19:00 - **Jantar**

21:00 - **Assembléia geral** - Coordenador: **Fernando R. Ornellas.**
Organização do próximo simpósio e assuntos gerais

Dia 19/11 - Terça-feira

Comunicações orais

- **Coordenador: Isaac de Melo Xavier Junior, DQ-UFPE**

8:30 - O Átomo de hidrogênio em espaços não-euclidianos
Fernando Moraes, DF-UFPE

- 8:50 - Polímeros condutores na eletrônica molecular
Maria Cristina dos Santos, DQ-UFPE
- 9:10 - Intensidades de absorção do CH no infravermelho. Dos parâmetros a uma compreensão global do espectro.
Mozart N. Ramos, DQ-UFPE

9:30 - Termodinâmica de líquidos
Luis Carlos Gomide Freitas, DQ-UFSCar

9:50- **Lanche**

Palestras

- **Coordenador: Luis Carlos Gomide Freitas, DQ-UFSCar**

10:30 - Relaxação das correlações das forças sistemáticas em eletrólitos 2:1 e 2:2
Leo Degève, FFCLRP-USP

11:00- Statistical mechanics of inhomogeneous fluids
Douglas Henderson, Utah Supercomputing Institute/IBM, Partnership, USA

12:30 - **Almoço**

Palestras

- **Coordenador: Milan Trsic, IFQSCar-USP**

14:30- Estrutura tridimensional da tripanotona redutase obtido por técnicas de modelagem molecular
Fulvia Stamato, DQ-UFSCar

15:00- Campo de força empírico
Yoshiyuki Hase, IQ-UNICAMP

16:00 às 18:00 **Sessão de painéis B com lanche**

19:00- **Jantar**

21:00- Mesa-redonda - Tendências Futuras da Química Teórica
Coordenador: Marco Antonio Chaer Nascimento, IQ-UFRJ

Participantes:

Ernest Davidson - Universidade de Indiana, EUA

Roy McWeeny, Universidade de Pisa, Itália

Sylvio Canuto, Universidade Federal de Pernambuco

Dia 20/11 - Quarta-feira

Comunicações orais

- Coordenador: Elson Longo, DQ-UFSCar

8:30- Ligações dissociativas de elétrons com moléculas em fase gasosa
José Carlos Nogueira, DQ-UFSCar

8:50- Aplicações do Método variacional de Schwinger ao espalhamento de elétrons por moléculas e fotoionização molecular
Luis Eugenio Machado, DF-UFSCar

9:10- Contrôles por laser dos produtos da fotodissociação do Br₂
Heloisa Helena Ribeiro Schor, DQ-UFMG

9:30- À confirmar

9:50- Lanche

Palestras

- Coordenador: José Rachid Mohallem DF-UFMG

10:30- Estrutura eletrônica das 'Buckyball'
Adalberto Fazzio, IF-USP

11:00- Recent developments in ab initio valence-bond theory
Roy McWeeny, Dep. di Chimica, Università di Pisa, Itália

12:30- Almoço e encerramento