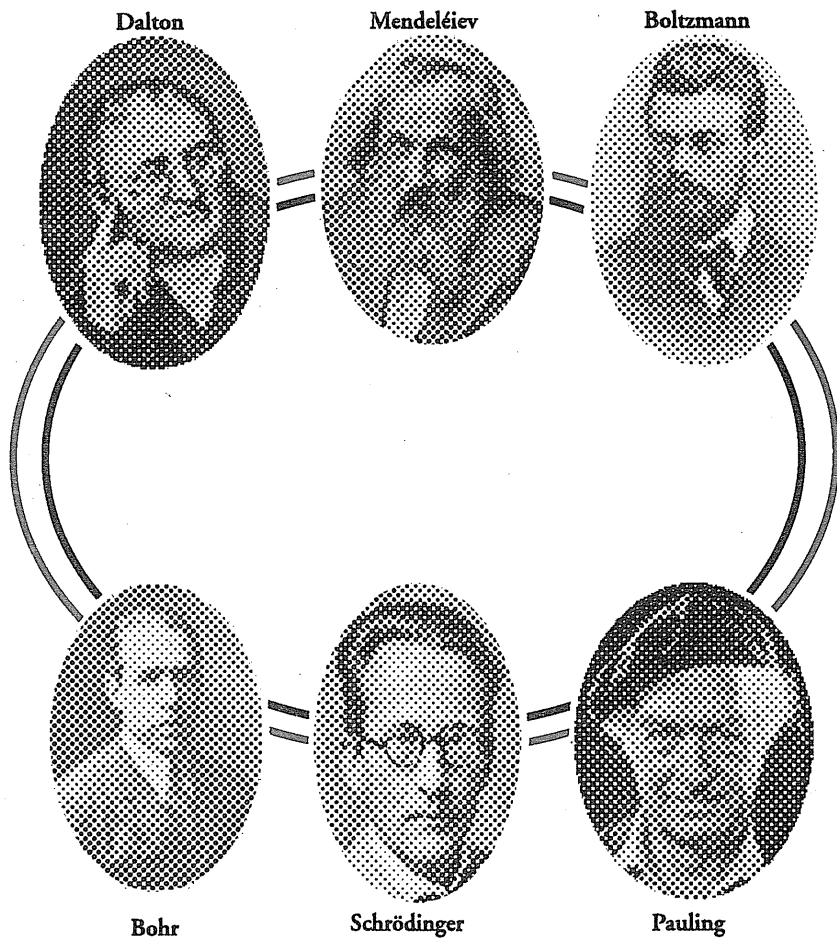


VII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA



21 - 24 DE NOVEMBRO -1993

VII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

- Estrutura Eletrônica
- Espectroscopia
- Teoria de Colisões
- Dinâmica Química
- Modelagem Molecular
- Termodinâmica Estatística

COMITÊ ORGANIZADOR

- *Luiz Carlos Gomide Freitas - Coordenador*
- *Carlos Eduardo Bielschowsky*
- *Rogério Custódio*
- *Hélio Chacham*
- *José Joaquim Soares Neto*
- *Mozart Neves Ramos*

INTRODUÇÃO

São passados 12 anos desde a realização do I Simpósio Brasileiro de Química Teórica, nas dependências do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, em dezembro de 1981.

Desde então, a história destes simpósios registra um crescimento qualitativo e quantitativo no número de pesquisadores e trabalhos inscritos. No simpósio anterior, e pela primeira vez, os trabalhos completos apresentados foram publicados em uma revista de circulação internacional, no volume 282 do *Journal of Molecular Structure* (THEOCHEM). No presente encontro registramos a inscrição de 235 participantes e 190 trabalhos.

Agradecemos às agências de fomento **CNPq**, **FAPESP**, **FAPEMIG**, **FACEPE** e **CAPES** pelo apoio financeiro indispensável para a realização deste simpósio. Agradecemos também à **IBM Brasil**, **BIOSYM**, **SMI** e **Molecular Simulation** pelo patrocínio de eventos significativos.

Neste VII SBQT estamos homenageando o Prof. **Ricardo de Carvalho Ferreira**, em reconhecimento ao seu trabalho científico pioneiro nesta área, pela sua contribuição à formação de recursos humanos e demais atividades prestadas em prol do desenvolvimento da Química Teórica em nosso país.

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

A Comissão Organizadora

Ricardo Ferreira ...

Na realidade, meus caminhos não cruzaram muitas vezes com os caminhos de Ricardo Ferreira mas, sempre que o encontrava, deduzia algum fato marcante de sua personalidade e de seu caráter.

Um de nossos primeiros encontros foi no início dos anos sessenta, quando fazíamos um estágio na Universidade de Indiana, em Bloomington. Eu com o famoso químico orgânico A. Baker, que hoje está na Universidade da Califórnia e ele com Walter Moore, autor do mais importante livro didático de físico-química da época, distribuído em todo o mundo.

Moore gostava de viajar, tinha uma paixão toda especial por países latino-americanos e frequentemente se ausentava. Certa ocasião ele confiou um curso completo de graduação a Ricardo Ferreira sendo que eu tive a oportunidade de assistir às últimas aulas desse curso.

Logo no início da última aula senti uma atmosfera muito estranha na sala de aula. Aqueles americanos marmanjos, com vinte e poucos anos, estavam extremamente atentos, solícitos e quietos, muito diferentes do ambiente normal de aula. Quando a aula chegou ao fim, todos se levantaram como se tivesse sido combinado e começaram a aplaudir, com grande entusiasmo, demonstrando claramente que o esforço feito por Ricardo Ferreira, pelo ponto de vista didático, foi plenamente apreciado.

Este foi o primeiro impacto que eu recebi com relação às características de Ricardo pois, francamente, nunca, nem antes nem depois, eu havia presenciado uma turma de alunos jovens, ainda mais americanos, aplaudirem de pé um professor. Certamente, este foi um dos fenômenos mais interessantes que vivi.

Ainda para realçar o aspecto didático: trabalhei durante algum tempo na Universidade Federal de Pernambuco, em Recife e, certa vez, ao entrar na sala para dar uma aula de pós-graduação, a mesma já estava sendo ocupada por Ricardo e seus alunos. Já que a sala era de ambos (por um engano qualquer que não me lembro), combinamos dar a aula em conjunto. Ele começou explorando alguns fenômenos físicos, ligados principalmente à ressonância nuclear, dando em seguida a explicação do fenômeno. Eu entrei com a parte prática, mostrando a aplicação na química orgânica desses fenômenos físicos básicos.

Com o decorrer da aula ficávamos cada vez mais entusiasmados com aquela maneira de se dar informações. Foi uma aula extremamente divertida para nós e espero que tenha sido também para os alunos. Isto porque dois professores que não haviam combinado absolutamente nada anteriormente, em um encontro fortuito, conseguiram combinar seus conhecimentos, para transmitir facetas mais modernas, mais interessantes, mais diversificadas sobre o mesmo assunto.

Nestas idas a Recife, tive uma imagem diferente de Ricardo por várias outras razões, entré elas, a exclusividade de suas resoluções. Numa ocasião, saí do Recife em um final de semana. Ao voltar, na segunda-feira, encontrei Ricardo

no aeroporto de Guararapes cheio de malas. Perguntei:

“Ricardo, para onde você vai?”

“Ah! – disse ele – decidi ir para os Estados Unidos.”

E para lá se foi. Esta não foi a última vez que vi Ricardo mudar repentinamente de planos, de idéias, de situação, de possibilidades. Ele tinha rapidez. E a rapidez para encontrar soluções a respeito de sua vida sempre foi muito interessante.

Tive duas outras experiências de encontros com Ricardo também pelo lado científico. Uma delas, relacionou-se com uma questão que pessoalmente gosto muito, sobre evolução química, assunto que lecionava e continuo lecionando, evolução prebiótica.

Ricardo tem algumas idéias básicas muito interessantes sobre este assunto e uma delas eu apresentei durante anos em minhas aulas: Por quê as macromoléculas têm toda uma quiralidade única em organismos na face da terra? Ricardo explicava este fenômeno através da decomposição de um sistema no outro por luz polarizada, gerando preferencialmente uma situação contra a outra. Isto parecia naquele tempo – e ainda me parece – uma idéia extremamente plausível e muito bonita.

A outra experiência é uma situação mais praticamente Ricardiana em dramaticidade. Foi durante um exame que ele fez em um concurso para Professor Titular na Universidade Federal de Pernambuco (naquele tempo talvez não tivesse este nome). Ricardo foi interpelado por um dos examinadores a respeito de um pretenso plágio que teria cometido: teria copiado longas páginas de um livro. Eis a resposta de Ricardo:

“Eu escrevi este trabalho que o senhor alega ter sido copiado em minha tese. Se o senhor tivesse lido este livro até o fim, saberia que esse trabalho todo é meu e o livro citou o meu serviço. Eu sou o autor deste trabalho que está dentro de minha tese do concurso.”

Ricardo tem coisas deste tipo. Já publicou tanto que a ciência dele está toda distribuída. É difícil saber o que é feito por Ricardo, o que vem do Ricardo, o que é sugerido por Ricardo ou o que vem de seus alunos.

Ricardo é Ricardo, uma personalidade diferente, capaz de transmitir conhecimentos de uma maneira exemplar, capaz de gerar novos conhecimentos de maneira inédita e original.

Ricardo é sempre aquele homem de alma puríssima que quer sempre fazer o bem para todo mundo, coisa que me apercebi já no início de nossa amizade, há mais de 30 anos.

Otto Richard Gottlieb
Fundação Oswaldo Cruz

Excitação da molécula de CS₂ por impacto de elétrons (valência, Carbono 1s e Enxofre 2p)

Cássia C. Turci (PG) e Heloisa M. Boechat Roberty (PQ), Observatório do Valongo - UFRJ e G. Gerson B. de Souza (PQ), Instituto de Química - UFRJ

O estudo espectroscópico da molécula de dissulfeto de carbono tem se mostrado de grande interesse para muitos pesquisadores. Além de ser isoeletrônica com CO₂, N₂O e COS na camada de valência, é também uma molécula de interesse astrofísico¹.

Neste trabalho, transições eletrônicas do CS₂, compreendidas nas regiões do ultravioleta de vácuo e Raio-X mole, foram estudadas através da técnica de espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS). O espectrômetro utilizado neste experimento, descrito em detalhes previamente^{2,3}, possibilita a caracterização das transições eletrônicas analisando seus comportamentos em função do ângulo de espalhamento.

Para a região de valência (0-50 eV), foram obtidos espectros de perda de energia em diversos ângulos de espalhamento (1,5 a 10°), na energia de impacto de 1000 eV. Antes do primeiro potencial de ionização (10,08 eV) e para ângulos inferiores a 6°, uma banda muito intensa foi observada com máximo em 6,3 eV de perda de energia, correspondendo a uma transição permitida por dipolo elétrico com atribuição ($^1\Sigma_u^+ \leftarrow ^1\Sigma_g^+$)⁴. Para ângulos maiores, observa-se o surgimento de uma transição menos intensa com máximo em 6,8 eV de perda de energia e possível atribuição ($^1\Sigma_g \leftarrow ^1\Sigma_g^+$)⁵. Determinou-se a força do oscilador generalizada para a soma destas duas transições sendo observado um aumento significativo a partir de 7 graus, o que indica a contribuição efetiva de uma transição proibida; possivelmente a transição em 6,8 eV. Segundo a literatura, a comparação dos valores das forças do oscilador ópticas⁴ para estas transições confirma a pequena contribuição da segunda transição em pequenos ângulos.

Espectros de camada interna nas regiões do Enxofre 2p (160 - 210 eV) e Carbono 1s (280 - 330 eV) também foram adquiridos. O pico mais intenso observado no espectro do Carbono 1s deve estar associado à promoção de um elétron da camada K do carbono para o primeiro orbital molecular não preenchido $3\Pi_u$. No espectro do Enxofre 2p, os picos de mais baixa energia devem estar associados à promoção de um elétron 2p do enxofre para o mesmo orbital molecular de valência $3\Pi_u$ ⁶.

Referências:

1. Hudson, R.D. - Rev. Geophys. Space Phys. **9**, 305 (1970)
2. Boechat Roberty, H.M. - Tese de Doutorado, CBPF, 1990, RJ
3. Boechat Roberty, H.M., Bielschowsky, C.E., de Souza, G.G.B. - Physical Rev. A, **44**, 1694 (1991)
4. Rabalais, J.W., McDonald, J.M., Scherr, V., McGlynn, S.P. - Chemical Rev. **71**, **75** (1971)
5. Doering, J.P., McDiamid, R. - J. Phys. Chem., **87**, 1822, (1983)
6. Wight, G.R., Brion, C.E. - Journal of Electron Spec. and Rel. Phen., **4**, 335 (1974)

A Generalized Multistructural (GMS) description of the resonance-driven equivalency of non-equivalent bonds

*Marco Antonio Chaer Nascimento (PQ), Instituto de Química da U.F.R.J. -
Departamento de Físico-Química - Centro de Tecnologia - bloco A - sala 412 -
Cidade Universitária - Rio de Janeiro - RJ - 21949-900*

The molecular structure of the Co^+H_2 complex is investigated at different levels of calculation, using the standard (4s/2s) basis set for the hydrogen atom, a (7s8p6d/4s4p3d) valence basis set plus relativistic effective core potentials for the Co atom. At the GVB (2/4) level of calculation, correlating the two bonds, the complex exhibits symmetry breaking solutions, one bond involving the Co (4s) orbital and the other the Co (3d) orbital. Relaxing the C_{2v} symmetry leads to different CoH bond distances. However a two-structure (GMS-2S) wave function recovers the equivalency of the bonds and indicates a resonance stabilization of ~ 15 kcal/mol.

Apoio: CNPq, Finep

Investigação do estado fundamental e alguns estados excitados da molécula de MgC usando a função de onda "Generalized Valence Bond" (GVB)

Clarissa O. da Silva (PG), Edilson C. da Silva (PQ) e M. A. Chaer Nascimento (PQ),
 Instituto de Química - Departamento de Físico-Química - Universidade Federal do
 Rio de Janeiro - 21949-900 - Rio de Janeiro - RJ

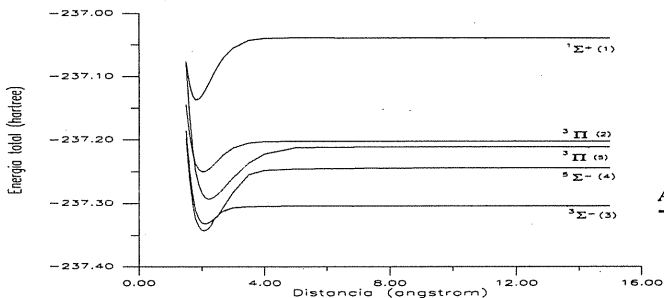
Neste trabalho, consideramos a molécula de monocarbeto de magnésio (MgC), cuja natureza do estado fundamental ainda não foi completamente explorada.

A distribuição dos seis elétrons de valência desta molécula gera cinco configurações eletrônicas plausíveis, originando vários estados distintos:

- 1: $5\sigma^2 2\pi_x^2 2\pi_y^2 \dots {}^1\Sigma^+$,
- 2: $5\sigma^2 2\pi_x^2 2\pi_y^1 6\sigma^1 \dots {}^3\Pi$,
- 3: $5\sigma^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 6\sigma^2 \dots {}^3\Pi^-$,
- 4: $5\sigma^2 2\pi_x^1 2\pi_y^1 6\sigma^1 7\sigma^1 \dots {}^5\Sigma^-$,
- 5: $5\sigma^2 2\pi_x^1 2\pi_y^0 6\sigma^2 7\sigma^1 \dots {}^3\Pi$.

Os estados de mais baixa energia de cada uma destas configurações foram investigados inicialmente em nível Hartree-Fock restrito. A seguir, efeitos de correlação eletrônica foram incluídos, utilizando-se a função de onda Generalized Valence Bond (GVB). Os cálculos foram realizados no VAX 8810 do Núcleo de Computação Eletrônica (NCE) da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

As curvas de potencial para os vários estados analisados são apresentadas a seguir:



Apoio: CNPq

A descrição dos estados excitados do Benzeno usando a função "Spin-Coupled Valence Bond" (SCVB)

Edilson C. da Silva (PQ), Instituto de Química - Departamento de Físico-Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro - 21949-900 - Rio de Janeiro - RJ; J. Gerratt (PQ), School of Chemistry - University of Bristol - Cantocks Close Bristol B58 1TS - UK; David L. Cooper (PQ), Department of Chemistry - University of Liverpool - P.O. Box 147 - Liverpool L69 3BX - UK e Mario Raimondi (PQ), Dipartimento di Chimica Fisica ed Elettrochimica - Università di Milano - Via Golgi 19 - 20133 Milano - Italia

Uma das críticas mais eloqüentes ao método da ligação valência (valence bond VB) para o tratamento da estrutura eletrônica, reside na dificuldade em obter resultados quantitativos acurados relativos aos estados excitados de moléculas. Neste aspecto, é desnecessário mencionar que as técnicas computacionais ligadas à metodologia dos orbitais moleculares - interação de configurações (MO-CI), ainda mantém a supremacia neste campo da química quântica.

Neste trabalho, investigamos sistematicamente os estados eletronicamente excitados, tanto de caráter de valência como os Rydberg, da molécula de benzeno, na metodologia VB. Para tanto, utilizamos a função Spin-Coupled (SC) para descrever o estado fundamental da molécula. Os orbitais virtuais gerados por esta função são utilizados como base para um cálculo completamente não ortogonal de interação de configurações.

Os resultados obtidos são de mesma qualidade que os melhores cálculos utilizando-se orbitais ortogonais, sendo que o número de configurações utilizadas é de, pelo menos, uma ordem de grandeza inferior ao necessário na metodologia MO-CI. Em particular, as energias de transição correspondentes aos estados de valência e Rydberg diferem de, no máximo, 0,1 eV dos melhores valores experimentais.

Apoio: CNPq

Centelhamento em vácuo: um problema de Físico-Química

C.F.C. de Castro (PG), C.R. Ponciano (PG), J.M.F. Jeronymo (PQ) e E.F. da Silveira, (PQ), Departamento de Física - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Estudando o início do processo de descargas elétricas entre eletrodos em vácuo, Van Atta, Van de Graaff e Barton¹ propuseram, em 1933, um mecanismo em que elétrons, íons e fótons são permutados regenerativamente entre eletrodos. Em 1985, dentro de um contexto de espectrometria de massa, o fenômeno foi re-descoberto por Della Negra et al² e recebeu o nome de dessorção espontânea. Um estudo mais aprofundado do mecanismo deste processo foi feito por Salehpour e Hunt³, que concluíram que ele se inicia pela emissão de íons complexos pelo anodo. Pelo fato da descrição deste processo ainda não ser satisfatória, o assunto tem sido objeto de investigações recentes^{4,5}, nas quais se analisa o papel do gás residual e de adsorbatos nos eletrodos.

Neste trabalho, são descritas novas experiências visando uma melhor compreensão do fenômeno. São efetuadas medidas de espectrometria de massa por tempo de voo de íons positivos e negativos emitidos na dessorção espontânea. São determinados os rendimentos de dessorção de fragmentos ionizados dos adsorbatos em função da geometria, do material e da tensão elétrica aplicada nos eletrodos. Observa-se que as taxas de produção de elétrons e de íons emitidos aumentam exponencialmente com o campo elétrico aplicado. A dessorção espontânea é discutida a partir dos processos básicos de emissão eletrônica induzida por campos elétricos, da dessorção iônica estimulada por feixes de elétrons, da emissão de elétrons secundários e do sputtering.

Referências:

1. L.C. Van Atta, R.J. Van de Graaff and H.A. Barton, *Phys. Rev.* 43 (1933) 158.
2. S. Della Negra, Y. Le Beyec and P. Hakansson, *Nucl. Inst. Meth.* B9 (1985) 103.
3. M. Salehpour and J.Hunt, *Int. J. Mass Spectrom.* 85 (1988) 99.
4. M.A. Park and E.A. Schweikert (1992).
5. Ch. Schoppmann, D. Brandl and H. Voit, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* 121 (1992) 87 and 124 (1993) 77.

Apoio: SCT, CNPq e Faperj

Formação de clusters por impacto de fragmentos de fissão do ^{252}Cf sobre amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e de alguns haletos alcalinos

C.R. Ponciano (PG), M. Matos (PQ) e E.F. da Silveira (PQ), Departamento de Física - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - Caixa Postal 38071 - 22452-970 - Rio de Janeiro - RJ

Identificamos, através da técnica Plasma Desorption Mass Spectrometry (PDMS), séries de clusters iônicos emitidos de amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, LiF , NaF , KCl e CsI durante o impacto de fragmentos de fissão do elemento radioativo ^{252}Cf . As amostras dos sais foram preparadas por evaporação em vácuo sobre suportes metálicos e a do supercondutor consistiu de uma pastilha do material também sobre suporte metálico. As séries identificadas são: $\text{Ba}(\text{BaO})_n^+$, $(\text{BaO})_{n+1}^+$ no espectro de íons positivos do supercondutor e $(\text{MX})\text{M}^+$ e $(\text{MX})\text{X}^-$ respectivamente nos espectros de íons positivos e negativos dos sais (M = metal alcalino e X = halogênio).

A interpretação destes resultados experimentais está em aberto. Apresentamos a seguir duas hipóteses simples: (i) os clusters se formam após o impacto, a partir de um centro carregado (Ba^+ , BaO^+ , M^+ , C^- ...), em torno do qual se distribuem de forma radial agrupamentos dipolares (BaO , KCl ...) e mantendo-se a estrutura estável por forças eletrostáticas, (ii) os clusters provêm de estruturas pré-formadas que são ionizadas e desorvidas.

Cálculos de otimização de geometria são necessários para determinar a estrutura mais estável para esta classe de agrupamentos de átomos desorvidos.

Determinação da energia de ligação molécula-superfície através do modelo de explosão coulombiana termalizada

R. R. Pinho (PQ), J. A. M. Pereira (PG), E. F. da Silveira (PQ), J. M. F. Jeronymo (PQ), G. B. Baptista (PQ) e C. V. B. Leite (PQ), Departamento de Física - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

Neste trabalho é proposto um método para a determinação da energia de ligação entre íons moleculares e superfícies de sólidos. O método baseia-se no modelo de Explosão Iônica Termalizada para erosão de superfícies pela colisão de íons de alta energia proposta por Seiberling et al.¹ e foi aplicado ao caso de um feixe de Carbono incidindo sobre um alvo orgânico.

Íons de Carbono, com energias entre 300 KeV e 4 MeV e com diversos estados de carga, foram utilizados para induzir a dessorção iônica (DI) em alvos de fenilalanina (um aminoácido com PM=165). A DI consiste na emissão de íons secundários, como H⁺ e espécies moleculares intactas, da superfície de um sólido.

Os íons dessorvidos foram separados por um espectrômetro de massa do tipo tempo-de-vôo. O rendimento de dessorção das espécies correspondentes aos picos principais foram estudados em função da velocidade e do estado de carga do projétil.

De acordo com o modelo de Seiberling et al¹, o rendimento de dessorção é proporcional à quarta potência da taxa de ionização primária $Y \propto (dJ/dx)^4$. A partir das curvas experimentais, parametrizadas por dJ/dx , pôde-se calcular a energia de ligação das espécies químicas com a superfície do sólido. É mostrado que essas energias de ligação aumentam com a massa das moléculas adsorvidas, possivelmente devido à maior área de contato que as moléculas mais massivas (que apresentam um número maior de átomos de Carbono) têm com a superfície.

Referência:

1. L. E. Seiberling, J. E. Griffith and T. A. Tombrello. Rad. Eff. 52 201 (1980)

Apoio: SCT, CNPq, Faperj

Estudo teórico dos mecanismos de redução por hidretos no (2-Acetamidofenil)Gloixalato de (-)-Mentila

João Otávio M.A. Lins (PG), Departamento de Físico-Química - Instituto de Química da U.F.R.J.; Ângelo da C. Pinto (PQ), Joaquim F. Mendes da Silva (PG) e Marcelo Sierpe Pedrosa (PG), Departamento de Química Orgânica - Instituto de Química da U.F.R.J.

Durante o estudo da redução do (2-acetamidofenil)gloixalato de (-)-mentila, obtido pela reação de 1-acetilacetato e (-)-mentol com NaBH_4 /metanol, obtivemos 2-acetamido-mandelato de (-)-mentila na forma de um par de diastereoisômeros, na proporção de 3,5:2,0, segundo dados de R.M.N. ^1H . A partir disso outros agentes redutores foram empregados, como triálquilboroidretos e triálcoxialuminoidretos, em diferentes condições de reação.

Os mecanismos propostos para o ataque do íon hidreto envolvem a complexação do agente redutor com o metal e posterior ataque do íon hidreto ao gloixalato ou a complexação do agente redutor com o gloixalato seguida da formação e ataque do íon hidreto. Com o objetivo de avaliarmos o grau de influência do impedimento estérico gerado pelo grupo isopropil e os aspectos estereoseletivos e mecanísticos do ataque nucleofílico do íon hidreto, propusemos uma abordagem a nível semi-empírico AM1 com a inclusão do efeito solvente através do modelo do campo de reação autoconsistente encontrado no programa GEOMOS. Neste programa a cavidade do solvente toma a forma de um elipsóide e a interação da molécula com o campo elétrico gerado pelo solvente expande-se através de multipolos.

Nossos resultados mostram que o solvente contribui para a estabilização do gloixalato e, no caso do metanol, para a estabilização ainda maior do orbital LUMO de energia negativa do gloixalato. Esse orbital LUMO por sua vez apresenta características direcionais propícias a entrada do íon hidreto. A barreira de rotação do grupamento isopropila (10-13 kcal) ratifica os dados obtidos por R.M.N. ^1H e a suposição de impedimento estérico por uma das possíveis faces de ataque.

Apoio: CNPq, Capes

Efeitos de deslocalização na especificidade catalítica de clusters metálicos

M. Matos (PQ) e R.F.P. Figueiredo (IC), Departamento de Física - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - Caixa Postal 38071 - 22452-970
Rio de Janeiro - RJ - Brasil

A especificidade de tamanho e forma na eficiência de catalisadores metálicos tem atraído a atenção de pesquisadores. Verificou-se que mecanismos dependentes de características muito locais do sítio de adsorção da molécula na superfície do catalisador, tal como o modo de coordenação, apresentam forte estabilidade quando se compara vários clusters com a superfície estendida. No entanto é bem conhecida a convergência lenta de outras grandezas, tal como o calor de adsorção, com respeito ao crescimento do cluster e variações na sua forma.

Através de cálculos *Ab-Initio* para a adsorção de hidrogênio em sítios simétricos de clusters de Ni, Panas e col.¹ explicaram as fortes oscilações na energia de ligação (calor de adsorção), ΔE , a partir de mudanças na simetria do orbital de cluster ocupado mais energético (HOMO).

Neste trabalho partimos das idéias daqueles autores para analisar sistematicamente a adsorção de um átomo hidrogenoide em clusters lineares metálicos (banda *d* semi-ocupada), utilizando a hamiltoniana de Hückel. O modelo é muito simples para previsões quantitativas mas descreve importantes características do sistema adsorbato-cluster metálico. Os parâmetros reproduzem a interação H atômico-tungstênio através da repartição iônico-covalente da energia de ligação, $E = \Delta E_{\text{ion}} + \Delta E_{\text{cov}}$, proposta por Zheng e col.², identificamos uma correlação direta entre ΔE_{ion} e a energia de ionização do cluster, por um lado, e ΔE_{cov} e a contribuição HOMO para a densidade de carga no sítio de adsorção, por outro. Nossos resultados sugerem que a especificidade catalítica da partícula metálica se deve à atuação de condições de contorno sobre a função de onda HOMO. Está, portanto, ligada ao cluster como um todo, e não às características puramente locais de um determinado sítio, de onde se explica o alto grau de especificidade de tamanho e forma desses sistemas.

Referências:

1. I. Panas, J. Schule, P. Siegbahn and U. Wahlgren, Chem. Phys. Lett. **149**(3), 265 (1988).
2. C. Zheng, Y. Apeloig and R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. **110**, 749 (1988).

Apoio MCT e CNPq

Polarização da rede na formação da interface K-Si no limite de baixas coberturas

M. Matos (PQ), Maria Augusta Davidovich (PQ) e Rui G. Silva (IC), Departamento de Física - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - Caixa Postal 38071 - 22452-970 - Rio de Janeiro - RJ - Brasil

A metalização de interfaces com material semiconductor pode ocorrer nos estágios iniciais de crescimento da camada metálica. Os primeiros estudos nesses sistemas visaram determinar a natureza (iônica ou covalente) da ligação do metal com a superfície semicondutora, buscando compreender como se processa a condução eletrônica na interface. A grande maioria dos cálculos teóricos confirma a hipótese de interação covalente; têm-se tratado a interface no limite de altas concentrações.

Recentemente verificou-se¹, através da técnica EELS, que os mecanismos de metalização estão também ligados às condições de crescimento da camada, sendo portanto necessário estudar a interface no limite de muito baixas concentrações. Num estudo recente² para a interface K-Si, onde se considerou a adsorção de apenas dois átomos de potássio, mostrou-se que a polarização eletrônica da rede, causada pela troca de carga K-Si, pode ser importante na determinação do sítio de adsorção. O substrato foi descrito por uma cadeia infinita representando a banda de superfície, e o formalismo das funções de Green foi utilizado para resolver autoconsistentemente a equação de Poisson.

Neste trabalho tratamos mais detalhadamente a superfície de silício, ainda num modelo unidimensional, levando-se em conta (i) as bandas do "bulk" e (ii) os orbitais de superfície ("dangling bonds") de forma localizada, permitindo descrever relaxações causadas pela presença de potássio (ainda no limite de muito baixas concentrações). Pretendemos verificar de que forma a polarização eletrônica da rede atua em diferentes sítios de adsorção ("top" e "bridge"), agora considerados explicitamente.

Referências:

1. C.A. Ventrice and N.J. Di Nardo, Phys. Rev. **B47**(11), 6470 (1993).
2. M. Matos, Maria A. Davidovich, E. Anda, J. Phys.: Cond. Matter, **5A**, A111 (1993)

Apoio MCT e CNPq

Ionização e fragmentação de adsorbatos durante a aproximação de projéteis iônicos

M. Matos, (PQ) e E.F. da Silveira (PQ), Departamento de Física - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - Caixa Postal 38071 - 22452-970 - Rio de Janeiro - RJ - Brasil

É apresentado um modelo que descreve a ionização de adsorbatos durante a aproximação de um projétil iônico rápido (keV ou MeV). A eventual fragmentação subsequente desses adsorbatos, sobre uma superfície isolante ou condutora, ocorre após a passagem do projétil pela superfície. Considera-se que a ionização ocorre quando a distância D elétron-ion incidente é tal que as energias de ligação desse elétron, com relação aos dois centros atrativos, sejam iguais. Após esse momento, trata-se classicamente o movimento do elétron em direção ao ion incidente. Este modelo prevê:

- 1 - que o número total de fragmentações é proporcional a q^3/v , onde q é o estado de carga do projétil e v sua velocidade incidente.
- 2 - o número de fragmentações não depende da massa do projétil.
- 3 - para $v \geq v_{\text{Bohr}}$, os elétrons atraídos pelo projétil transformam-se em elétrons livres, tendo cruzado com ele a uma distância da superfície $\leq D/3$.

A dependência com q^3 foi observada experimentalmente¹ e explicada anteriormente como sendo o resultado de processos ocorridos após o impacto². O modelo apresentado neste trabalho baseia-se, ao contrário, em processos ocorridos antes do impacto.

Referências:

1. S. Della Negra, J. Depauw, H. Joret, Y. de Beyec and E.A. Schweikert, Phys. Rev. Lett., 60
2. I. Bitensky, E. Parilis, S. Della Negra and Y. Le Beyec, Nucl. Instr. and Meth. B72 (1992) 380.

Apoio MCT e CNPq

Análise estrutural teórica de complexos Níquel-Fosfinas

Octavio A. C. Antunes (PQ), Sérgio de P. Machado (PQ) e
Rogério C. G. Pastro (IC) - DQI-IQ-UFRJ

Nos últimos anos, tem havido um grande desenvolvimento de processos em catálise homogênea. Diversos pesquisadores vêm usando-a com diferentes propósitos, tais como síntese de fármacos, aminoácidos, etc.

A maioria dos catalisadores utilizados baseia-se no sistema metal-fosfina, onde tanto a estrutura, como a estabilidade do complexo influenciam a atividade catalítica.

Em vista disto, decidimos investigar a estrutura de complexos metais-fosfinas por métodos computacionais. Nosso ataque inicial empírico foi baseado no conceito do "ângulo do cone", desenvolvido para explicar a estabilidade de complexos Ni-fosfinas.

Neste trabalho usamos, inicialmente, o programa de mecânica molecular MM2(87) (QCPE), de campo de força de valência simples. Comparamos nossos resultados de cálculos com resultados de cristalografia em difração de Raios-X para as estruturas dos complexos tris(trifenilfosfina)níquel (TTPPNi), uma estrutura trigonal planar e 1,4-difenil-2-tetrazenidobis(trietilfosfina)níquel (DTAPNi), de estrutura tetraédrica, com o objetivo de testar a capacidade do *software* com metais de transição. Outro ponto importante deste trabalho, é a parametrização, para mecânica molecular, do níquel e seus ligantes fosfinas.

Obtivemos como resultados principais:

	MM2	TTPPNi	MM2	DTAPNi
P-C (pm)	184	183	187	183
Ni-P (pm)	230	215	230	219
P-Ni-P (°)	120	120	121.43	106.0

Ângulo do Cone	MM2(TTPPNi)	MM2(DTAPNi)	Literatura
Ni-PEt ₃		99	132
Ni-PPh ₃	148		145

Agradecimentos: Juan O. Machuca-Herrera, CNPq e CEPG-UFRJ

Estudo da fotofragmentação da molécula de Hexametil Dissilazano na borda do Silício 2p

M. S. Pedrosa, Instituto de Matemática e Física - UFG - Goiânia - Go - Brasil; M. Simon e P. Morin, Laboratoire pour l'Utilisation de Rayonnement Electromagnetique (LURE), Orsay - Franca e G. G. B. de Souza, Instituto de Química - UFRJ - Rio de Janeiro - RJ - Brasil

O aprimoramento experimental de técnicas de coincidência e a elaboração de modelos físicos adequados tem possibilitado, recentemente, uma melhor investigação dos mecanismos de ionização e fragmentação de moléculas poliatômicas excitadas por fótons de alta energia^{1,2}. Processos físicos e químicos decorrentes dessas interações são de interesse tanto para problemas de natureza aplicada (interação com compostos de origem biológica, plasmas, técnicas analíticas); quanto fundamental (mecanismos de relaxação de estados superexcitados, natureza dos estados eletrônicos envolvidos, caracterização precisa de cátions de cargas múltiplas).

No presente trabalho, apresentamos o estudo da dinâmica de fragmentação da molécula de **Hexametil Dissilazano** ($\text{Me}_3\text{SiNHSiMe}_3$), excitada com luz síncrotron na borda do **Si 2p (106 eV)**. Para este fim, utilizamos um espectrômetro de massa por tempo de voo na identificação dos íons, a partir da razão massa/carga (espectro de massa convencional), colecionamos também em coincidência múltipla, através da técnica de **PEPIPICO** (photoelectron-photoion-photoion-coincidence)³.

Nossos resultados mostram ausência de seletividade da fragmentação em relação à energia dos fótons incidentes. É observado ainda, presença de íons duplamente ionizados com estabilidade de estado de carga na ordem de micro segundos. Os resultados PEPIPICO sugerem que a fragmentação molecular ocorra preferencialmente de forma sequencial.

Referências:

1. M.Simon, T.LeBrun, R.J.Martins, G.G.B. de Souza, I.Nenner, M.Lavollwe, P.Morin - *J. of Phys. Chem.*, 97 5228 (1993)
2. M.Simon, T.Lebrun, P.Morin, M.Lavollwe, J.L.Marwchal - *Nuc. Inst. and Meth. in Phys. Research*, B62 167 (1991)
3. J.H.D.Eland, F.S.Wort, R.N Roysds - *J. Elect. Spectr. and Relat. Phenomena*, 41 297 (1986)

Agradecemos ao CNPq pelo apoio financeiro recebido

Relativistic effects on the electronic structure of the Iridium Pentacoordinated Cyanide Complex

Suely R. Nogueira (PG), Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ - Instituto de Física e Diana Guenzburger (PQ), Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF/CNPq

We have performed fully relativistic and non-relativistic electronic structure calculations for the covalent paramagnetic complex $[\text{Ir}(\text{CN})_5]^{3-}$. We have employed the self-consistent first-principles Discrete Variational method and the Hedin-Lundqvist local exchange and correlation potential, within the framework of density functional theory. Relativistic effects are analysed by comparing the relativistic and non-relativistic results for the molecular orbitals, Mulliken - type populations and bond orders.

Core molecular orbitals show the expected contraction for the $s_{1/2}$ and $p_{1/2}$ orbitals of the metal increasing the nuclear screening and allowing the expansion of the $f_{5/2}$ and $f_{7/2}$ (as well as $d_{3/2}$ and $d_{5/2}$) orbitals. These indirect relativistic effects result in lower energies for the $s_{1/2}$ and $p_{1/2}$ orbitals and higher energies for the $f_{5/2}$ and $f_{7/2}$ (as for $d_{3/2}$ and $d_{5/2}$) orbitals. Valence molecular orbitals also present these contraction and expansion effects, although in a less intensive way due to the strong electronic delocalization from the metal to the ligands.

The bond order Ir - C, defined as the bond overlap population, represents the strength of chemical bonding between these atoms. It is found that the non - relativistic calculation gives + 0.30 for Ir - C bond order, and the relativistic calculation gives + 0.48. The increase in the Ir - C bond order indicates that relativistic effects contribute significantly to strengthen the bond between the metal and the ligands.

Agregados de Hidrogênio H_n^+

N.V. de Castro Faria (PQ), Departamento de Física - PUC - Rio de Janeiro

Aprende-se nos cursos elementares que existem três estados da matéria. Em cursos mais avançados, é apresentado um quarto estado, o plasma, que domina o universo mas é minoritário em nosso planeta. Recentemente, foi adicionado um outro estado a esta lista, o de agregados de átomos ("clusters"), que compreende desde alguns átomos até dezenas de milhares. Eles são uma ponte entre os gases e os líquidos e sólidos. Um agregado em particular é interessante por sua simplicidade, o de hidrogênio H_n^+ , onde n , fora os valores óbvios de um e dois, só toma valores ímpares. Serão apresentados resultados de cálculos *ab-initio* para a estrutura desses íons¹, para n pequenos, e da interação desses íons, quando rápidos, com a matéria^{2,3,4}.

Referências:

1. M. Farizon, B. Farizon-Mazuy, N.V. de Castro Faria e H. Chermette, Chem. Phys. Lett. **177**, 451 (1991).
2. M. Farizon, A. Clouvas, N.V. de Castro Faria, B. Farizon-Mazuy, M.J. Gaillard, E. Gerlic, A. Denis, J. Desesquelles e Y. Ouerdane, Phys. Rev. **A43**, 121 (1991).
3. M. Farizon, N.V. de Castro Faria, B. Farizon-Mazuy e M.J. Gaillard, Phys. Rev. **A45**, 179 (1992).
4. N.V. de Castro Faria, B. Farizon-Mazuy, M. Farizon, M.J. Gaillard, G. Jalbert, S. Ouaskit, A. Clouvas e A. Katsanos, Phys. Rev. **A46**, R3594 (1992).

Teoria do defeito quântico a multicanais-MQDT - e algumas aplicações

Ginette Jalbert (PQ), Instituto de Física - UFRJ; P. Labastie (PQ), Laboratoire de Collisions - Université Toulouse III - França; P.F., Brevet (PQ), M. Broyer (PQ) e C. Bordas (PQ) - Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire - Université Lyon I - França

Nós reformulamos a teoria do defeito quântico a multicanais (MQDT) numa forma operatorial completa, onde todas as informações espectrais são naturalmente incorporadas numa matriz densidade de estados¹. Os resultados gerais obtidos neste trabalho levam a uma importante unificação dos fenômenos que ocorrem em sistemas de Rydberg. São separados assim os efeitos da interação de curto alcance, por intermédio da matriz de reatância, e de qualquer interação externa com elétrons de Rydberg, por intermédio de uma função que contém todas as não analiticidades do hamiltoniano. O formalismo é aplicado ao estudo do efeito Stark molecular no limite de campo fraco. São apresentados resultados de cálculos numéricos no caso da molécula de Rydberg Na₂ e comparados com resultados experimentais.

Referência:

1. P. Labastie e Ginette Jalbert, Phys. Rev. **A46**, 2581 (1992).

Estudo teórico da formação estereosseletiva de enolatos de Lítio

*Bianca da C. Machado (PG), O.A.C. Antunes (PQ) e J.O.M. Herrera (PQ),
Departamento de Química Inorgânica - Instituto de Química - UFRJ*

A seletividade na formação de enanciômeros é fundamental em termos farmacológicos, pois um par de enanciômeros, normalmente, apresenta propriedades terapêuticas distintas.

Nosso grupo de pesquisa vem estudando o processo de α -hidroxilação de ésteres via enolatos de lítio quirais, a fim de dominar essa metodologia de síntese, importante para preparação de compostos biologicamente ativos.

As reações de obtenção de enolatos de lítio apresentam formação de isômeros E e Z em diferentes proporções dependendo da razão éster-base e do uso ou não de um solvente complexante.

No caso particular do propionato de (-)-mentila, utilizado como substrato em nosso estudo, verificou-se que não havia formação seletiva de enolatos. Diante dos resultados observados decidimos estudar o propionato de (-)-mentila, no contexto da Mecânica Molecular, utilizando o programa FORCES (Campo de Força de Boyd modificado) e a parametrização apresentada em trabalhos anteriores (VI SBQT, 14^a e 15^a Reunião Anual da SBQ). Nossos cálculos apontaram o isômero Z favorecido termodinamicamente por aproximadamente 2 kcal/mol. Os resultados experimentais encontrados na literatura para estudos dessa natureza, para diferentes enolatos de lítio, mostram o isômero Z favorecido termodinamicamente por aproximadamente 1 kcal/mol.

Apoio: CNPq

FOG e FOO para excitações de camada interna do Mg e NO₂

Leila M. M. Albuquerque Martins (PG) e Carlos E. Bielschowsky (PQ), Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Cidade Universitária - 21910 - Rio de Janeiro - RJ - Brasil

Determinamos valores teóricos para a Força de Oscilador Ótica e Força de Oscilador Generalizada de diversos processos de excitação de elétrons de camadas internas do átomo de Magnésio e da molécula de NO₂.

Utilizamos para o caso de excitações do átomo de Magnésio, funções de onda atômicas determinadas em cálculos *Ab-Initio* seguido de Interação de Configurações otimizadas de forma independente para cada um dos estados envolvidos. Desta forma os efeitos de correlação e relaxamento são considerados adequadamente.

No caso da molécula de NO₂, além dos efeitos de correlação e relaxamento acima mencionados, é necessário considerar o efeito de localização quando da excitação do elétron 1s do átomo de oxigênio. Para levar também este efeito em consideração utilizamos a função de onda Multiestrutural Generalizada, que consiste basicamente em considerar uma Interação de Configurações construída à partir de orbitais moleculares não ortogonais. Este procedimento foi utilizado anteriormente produzindo resultados em excelente acordo com os experimentais^{1,2}.

Os cálculos da Força de Oscilador Generalizada foram realizados no contexto da Primeira Aproximação de Born, sendo utilizado o método de biortogonalização para calcular elementos de matriz entre os estados fundamental e excitado, que por terem sido otimizados independentemente, não são ortogonais.

Os resultados são comparados com resultados experimentais e teóricos disponíveis.

Referências:

1. C.E. Bielschowsky, M.A.C. Nascimento and E. Hollauer; Phys. Rev. **A45**, 7942 (1992).
2. M.P. de Miranda and C.E. Bielschowsky; Journal of Molecular Structure (Theochem), **282**, 71 (1993).

Técnicas computacionais em química - Proposta de um curso

Carlos Eduardo Bielschowsky (PQ), Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Cidade Universitária - Rio de Janeiro - RJ - 21949-900 - Brasil

A área de computação vem se desenvolvendo com uma velocidade impressionante. Este avanço permitiu à Química Teórica trazer para o campo prático uma série de metodologias que eram utilizadas apenas de forma qualitativa.

Assim, dispomos hoje em dia de uma série de ferramentas teóricas em diversas áreas, tais como Química Quântica, Mecânica Molecular, Termodinâmica Estatística, Cinética Química, Espectroscopia, Dinâmica Química, Proteínas e Polímeros.

Dada a crescente aplicação prática destas técnicas, e pensando no futuro de nossos alunos enquanto profissionais do século XXI, resolvemos implantar uma disciplina que os familiarizasse com as principais técnicas em Química Teórica.

Nesta disciplina os alunos trabalham, por exemplo, com Métodos *Ab-Initio* e Semi-empírico de cálculo de estrutura eletrônica, com métodos de Mecânica e Dinâmica Molecular, com técnicas teóricas de Cinética Química, com cálculos de grandezas termodinâmicas de soluções e com cálculo de propriedades ligadas à espectroscopia por fótons e elétrons.

Trata-se de um curso eletivo, com pré-requisito de Físico-Química III (Química Quântica) e que conta com duas horas semanais de teoria e quatro de prática (computacional). Este curso já foi ministrado duas vezes no Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UFRJ, no segundo semestre de 1992 e no primeiro semestre de 1993.

Na elaboração desta disciplina contamos com a colaboração de dos alunos de iniciação científica Júlio Trevas e Sidney de Oliveira Filho, dos colegas de Departamento Graciela Arbillá, Márcio J. Estillac M. Cardoso e Marco A. Chaer Nascimento, bem como do Prof. Luis C. Gomide Freitas (DQ-UFSscar).

FOO para excitações eletrônico-vibracionais de elétrons de camada interna no N_2

Carlos E. Bielschowsky (PQ) e M. A. Chaer Nascimento (PQ), Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro - Cidade Universitária - 21910 - Rio de Janeiro - RJ - Brazil

Determinamos as intensidades vibracionais para a excitação $1\sigma_g \rightarrow 1\sigma_u$ do N_2 por fótons. Utilizamos o Método Multiestrutural Generalizado na determinação das curvas de potencial para os estados fundamental e excitado. Os orbitais moleculares de cada estado, para cada geometria, foram otimizados independentemente.

Para cada geometria realizamos inicialmente três cálculos Hartree-Fock, dois destes localizando o buraco $1s$ em cada um dos átomos de N , e um outro com o buraco deslocalizado. Em seguida determinamos a função de onda Multiestrutural Generalizada composta destas três configurações acrescidas de excitações simples e duplas que consideram outros efeitos de correlação.

Assim, para cada geometria e estado, um cálculo de Interação de Configurações não ortogonal é realizado. Com isto conseguimos descrever os importantes efeitos de relaxamento, correlação e localização do buraco $1s$, que ocorrem quando excitamos elétrons de camada interna de moléculas diatômicas homonucleares.

Os elementos de matriz entre as funções de onda dos estados fundamental e excitados, que são compostas de orbitais não ortogonais, são determinado utilizando o método de biortogonalização.

Electron impact multiple ionization cross section of Neon (σ_{n+} , $n=1-5$)

D.P.Almeida (PQ), A.C.Fontes and L.R.Silva, Espectrômetro de Massa por Colisão Eletrônica - Instituto de Física - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro - Brazil

Multiple ionization cross sections of neon (Ne-Neⁿ⁺ with $n=1-5$) by electron impact have been measured with energy ranging from threshold up to 2800eV, by a time-of-flight technique. A comparison with others experimental data is presented and discrepancies discussed. Obtaining absolute ionization cross section, of atomic and molecular species separated between its charge states, presents a serious experimental challenge. In addition, these data are of fundamental application in many different scientific areas. Nevertheless accurate measurements of σ_{n+} for formation of n times ionized neon is still scarce in the literature and the discrepancies, very often, exceed the combined uncertainties.

The experimental setup used in this work follows the usual time of flight measurement chain. Briefly, a pulsed electron beam in the 90-3000eV energy range was obtained from an electrostatically focused gun. After the reaction the ions present in the target are extracted and transmitted through a time of flight Willey-McLaren type to a set of μ channel plate. In order to optimize the TOF focusing properties, the ionic trajectories were performed with aid of the SIMION program.

During all experiment the pressure inside the collision chamber was kept so low that the probability that an incident electron undergoes more than one collision during its journey across the target is negligible. We adopted the growth rate method in order to calculate the ionization cross section.

Integrated oscillator strength for multi-ionization process following the Bethe-Born formulation

D. P. Almeida and C. L. Godinho, Espectrômetro de Massa por Colisões Eletrônica - Instituto de Física - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro - Brazil

This work presents an expression that determine the integrated oscillator strength, for multi-ionization reaction by electron impact, as a function of the target final charge state. The individual ionization process is considered as a transition into continuum and estimated through the Bethe formula. The results are compared to experimental data for noble gases.

Multiple ionization can be produced mainly by two processes: inner-shell ionization with subsequent secondary electron ejection; and outer-shell ionization with simultaneous electron ejection. The reaction channel can be instigated with aid of the photo-ionization data. The matrix-element squared M_n^2 is obtained by integrating the generalized oscillator strength for the processes considered.

In present work we introduce the following expression for M_n^2

$$M_n^2 = \frac{\varepsilon \beta}{4\pi\alpha_0^2} \exp(\alpha n)$$

where α , β , ε and σ are constants that depending on the target atom, which can be determined by fitting the experimental data. The results obtained by the present formula has been shown a good agreement with values available in the literature.

Modelado numérico aplicado à química ambiental: a química da atmosfera e a combustão do metano

Marcelo A. Campinho (IC), Angélica de A. Fonseca (IC), Aníbal de Souza Galvão Neto (IC) e Graciela Arbilla (PQ), Dptº Físico-Química - Instituto de Química - UFRJ

As reações atmosféricas e os processos de combustão e pirólise de hidrocarbonetos envolvem um grande número de espécies e interações simultâneas, tornando impossível a solução analítica do modelo. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um programa de computação para a solução numérica do sistema de equações diferenciais ordinárias acopladas resultantes do modelo proposto e organizar uma base de dados cinéticos para reações fotoquímicas e de combustão de interesse na físico-química do meio ambiente.

O programa escrito em FORTRAN usa o método de Gear para integração de sistemas rígidos e fornece a evolução temporal das concentrações das diferentes espécies químicas a partir das condições iniciais (concentrações e constantes de velocidade para as etapas elementares) e do modelo cinético.

Nesta primeira etapa de realização, os sistemas são modelados em condições estáticas, assim sendo, são considerados só os aspectos químicos. Os processos físicos de transporte serão incorporados numa segunda etapa do projeto.

Como uma primeira aproximação ao problema da atmosfera, foi construído um modelo simples na base do mecanismo de Chapman e os ciclos autocatalíticos dos NO_x , ClO_x e HO_x . Foram calculadas as concentrações de equilíbrio do ozônio em diferentes altitudes e as contribuições dos diferentes ciclos aos processos de consumo das espécies O-O_3 . Como exemplo de reação de combustão escolhemos o sistema metano-oxigênio que envolve no mínimo 23 etapas elementares e 12 espécies químicas, dependendo da pressão e temperatura. O sistema foi analisado entre 300 e 2000 K, estudada a importância relativa das diferentes etapas e da escolha dos parâmetros e analisado o efeito da temperatura na velocidade da reação.

Em ambos os casos os resultados numéricos foram comparados com valores experimentais e da bibliografia, mostrando a potencialidade do programa para a modelagem destes tipos de processos.

Estudos energéticos para as moléculas NH_3 , NiNH_3 e FeNH_3

Joice Terra (PQ), Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/CBPF e Diana Guenzburger (PQ), Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF

Estudos Mössbauer no ^{57}Fe altamente diluído em amônia sólida¹ motivaram-nos a calcular a estrutura eletrônica e as interações hiperfinas Mössbauer, deslocamento isomérico e interações quadrupolar e magnética, na molécula FeNH_3 .

Em nossos cálculos, empregamos o método DVM - Discrete Variational Method. O DVM é um método variacional autoconsistente de primeiros princípios, desenvolvido no contexto da teoria do funcional da densidade, usando a teoria da densidade local para definir os potenciais de troca e de troca e de correlação. As funções de onda monoelétrônicas da molécula são aproximadas por combinações lineares de orbitais atômicos (LCAO). Fizemos cálculos em sete diferentes configurações eletrônicas, considerando os potenciais de troca e de troca e correlação.

A ausência de medidas experimentais da distância interatômica Fe-N, levou-nos a calcular a energia total para diferentes valores de Fe-N a fim de determinar a distância de equilíbrio. Determinamos também as distâncias de equilíbrio para as moléculas NH_3 e NiNH_3 a fim de compararmos nossos resultados com aqueles existentes na literatura² obtidos por outros métodos.

Referências:

- 1 E.B.Saitovitch, J.Terra e F.J.Litterst, Phys. Rev.B **39**, 6403 (1989).
- 2 K.Hermann e P.s.Bagus, Phys,Rev.B **28**, 560 (1983).

Desenvolvimento de um algoritmo simples para a simulação de dinâmica molecular na interface membrana-água

Paulo M. Bisch (PQ), Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas; Kleber C. Mundim (PQ), Instituto de Física - UFBA e CBPF e Pedro G. Pascutti (PQ), Instituto de Física - USP

É amplamente conhecido que a ação biológica de fármacos, hormônios e enzimas de membranas, depende essencialmente da organização molecular do meio não homogêneo formado pela membrana celular e suas vizinhanças. As possíveis conformações espaciais destas moléculas, condicionadas pelas propriedades físico-químicas do meio, estão intimamente correlacionadas com sua atividade biológica. O desenvolvimento da modelagem de moléculas biológicas tem permitido um grande avanço na proposta de novas arquiteturas moleculares capazes de satisfazer propriedades específicas, permitindo assim, através de síntese química ou por engenharia genética, a obtenção de produtos com alta eficiência biológica. Entretanto, a maior parte dos desenvolvimentos de modelagem molecular estão restritos apenas a simulação de uma única molécula independente do meio solvente. Para evitarmos esta limitação, estamos desenvolvendo um código computacional, baseado no método de mecânica molecular, com o objetivo de simular, entre outras aplicações, a membrana biológica e a inserção, neste meio não homogêneo, de moléculas de interesse tais como fármacos, hormônios e proteínas de membranas. Atualmente, o programa permite simular a interface membrana-água através da descontinuidade da constante dielétrica. A interação eletrostática molécula-membrana é tratada usando o método da carga-imagem.

Este programa permite ainda realizar cálculos de minimização de energia, localização dos mínimos conformacionais, tanto de moléculas isoladas quanto de um conjunto complexo de moléculas.

Modelagem de propriedades termodinâmicas de soluções aquosas contendo K_2SO_4 , Na_2SO_4 e $MgSO_4$

Rosana J. Martins (PQ), Instituto de Química - UFF - Morro do Valonguinho - Niterói
e Márcio J. E. de M. Cardoso (PQ), Departamento de Físico-Química - IQ/UFRJ -
Cidade Universitária - Rio de Janeiro

Foram estimados os parâmetros de interação binária necessários para a utilização do modelo EUNI ("EXTENDED UNIQUAC", Cardoso, 1989) para o cálculo, de coeficientes de atividade para sistemas aquosos contendo os íons Mg^{2+} e SO_4^{2-} .

Foram empregados dados experimentais de pressão de vapor para sistemas binários (sal+água), a diferentes temperaturas e concentrações do eletrólito. O modelo correlaciona adequadamente os dados experimentais, e fornece resultados comparáveis aos obtidos pela correlação empírica de Cisternas e Lam (1991).

Referências:

- 1 Cardoso, M. J. E. de M.. Calculation of Phase and Chemical Equilibria in Electrolyte Systems. Tese de Doutorado, Danmarks Tekniske Højskole (1989).
- 2 Cisternas, L. A. e Lam, E. J.. An Analytic Correlation for Vapor Pressure Of Aqueous and Non-Aqueous Solutions of Single and Mixed Electrolytes. Part II. Application and Extension. *Fluid Phase Equil.*, **62**: 11 (1991).

Apoio: CNPq

Ligação química de três centros e x elétrons

Jorge Herrera R. (PG), Centro Latinoamericano de Física e Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CNPq; Myriam Segre de Giambiagi e Mario Giambiagi (PQ), Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CNPq

Em um trabalho anterior¹ foi introduzido um índice de ligação para três centros atômicos I_{ABC} . Na literatura aparece uma distinção entre ligações de três centros e dois elétrons ($3c - 2e$) e ligações de três centros e quatro elétrons ($3c - 4e$)². Mostramos aqui que o número de elétrons envolvidos em uma ligação de três centros pode variar entre aproximadamente 1 e mais de 4, podendo ter I_{ABC} valores positivos e negativos; discute-se esse ponto. Mostramos também que a teoria de orbitais moleculares pode entrar em contradição com o modelo clássico de Lewis. Analisamos o comportamento de I_{ABC} , I_{AB} e I_{AC} em função dos parâmetros geométricos, para vários compostos de elementos do primeiro período com átomos de hidrogênio.

Referências:

1. M. Giambiagi, M.S. de Giambiagi, K.C. Mundim, *Struct. Chem.* **1**, 423 (1990).
2. R.L. Dekock, W. Bosma, *J. Chem. Educ.* **65**, 194 (1988).

Estudo da estabilidade de Metaloporfirinas

*S. de P. Machado (PQ), J.O.M. Herrera (PQ) e J.N. Cardoso (PQ)
Departamento de Química Inorgânica - Instituto de Química - UFRJ*

As geoporfirinas possuem importância significativa na geoquímica por poderem ser utilizadas como biomarcadores, possibilitando a correlação óleo - óleo / óleo - rocha geradora, extremamente importante em trabalhos de exploração de reservas fósseis. Estes compostos apresentam uma grande facilidade de complexar metais da terceira série da tabela periódica, já tendo sido encontrado complexos de V, Mn, Fe, Ni, Cu e Ga. Entretanto, cerca de 90% dos complexos encontrados em óleos e xistos se apresentam sob a forma de Ni-Porfirinas ou V-Porfirinas, este último sob a forma de complexos de vanadila.

Com o objetivo de compreender as variações das concentrações e da estabilidade relativa de diversas classes de porfirinas, que apresentam interesse em geoquímica (Aetio, DPEP, Benzo, di-DPEP), foi feito um estudo de Mecânica Molecular utilizando o campo de força de Boyd modificado para aceitar termos cruzados do tipo estiramento-estiramento. Os resultados obtidos com a aplicação desta metodologia de cálculo mostram a maior estabilidade dos complexos formados com as porfirinas da classe Aetio em relação as demais, concordando com as distribuições obtidas para várias amostras geológicas (Xisto de Serpiano, Gilsonite, Julia Creek e Petróleo de Boscan), relatadas na literatura.

O efeito do solvente no comportamento fotofísico da Harmana, um derivado do Indol(2,3-Benzopirrol) a 77K

Alberto dos Santos Marques (PQ), Depto. de Química - CCEN - UFPb - João Pessoa - Pb e Depto. de Química Fundamental, CCEN, UFPe - Recife - Pe; Walter M. de Azevedo (PQ), Depto. de Química Fundamental, CCEN, UFPe - Recife - Pe; Gianna de S. S. Marques (PQ), Depto. de Ciências Exatas e da Natureza, CFP - UFPb - Cajazeiras - Pb e Hermes F. de Souza (PG), Depto. de Química - CCEN - UFPb - João Pessoa - Pb

Os efeitos dos solventes e da concentração nas propriedades fotofísicas do alucinógeno Harmana, foram estudados com a espectroscopia de emissão no estado estacionário e resolvida pelo tempo, a 77K e confirmados teoricamente com os métodos semi-empíricos AM1, PM3 DO MOPAC/6 E HAM/3. Para a base livre em metilciclohexano(1), observou-se uma emissão da fosforescência com banda 0-0 em ≈ 403.2 nm. Calculou-se os estados eletrônicos excitados singlete $S1(n, \pi^*)$, que mostrou caráter de transferência de carga e triplete $T1(n, \pi^*)$. A fosforescência é proveniente de um acoplamento spin-orbital-vibrônico de segunda ordem, $S1(n, \pi^*) \leftrightarrow T2(\pi, \pi^*) \leftrightarrow T1(n, \pi^*)$. A base livre em etanol(2), mostrou um espectro de emissão com a fosforescência (π, π^*) muito mais intensa que a fluorescência (n, π^*) . A fosforescência tem estrutura vibracional, sua banda 0-0 é deslocada para o vermelho em relação a (1), cerca de ≈ 16.8 nm, seu tempo de vida monitorado na banda 0-0 é $t = 4,8$ s e é derivada de um acoplamento spin-orbital direto, de primeira ordem, do tipo: $S1(n, \pi^*) \leftrightarrow T1(\pi, \pi^*)$. A Harmana.HCl em água(3); H_2SO_4 (4) têm espectros de emissão diferentes entre si e de (1) e (2), os $S1$ calculados de (3) e (4) são (π, π^*) . A Harmana.HCl em etanol tem espectro semelhante ao (2) evidenciando a desprotonação da espécie monoprotonada. Estas observações podem ser úteis para o entendimento a nível molecular, do modo de ação dos alucinógenos.

Apoio: CNPq

Estudo teórico e espectroscópico da Primaquina, um anti-malárico análogo da Quinolina

Alberto dos Santos Marques (PQ), Depto. de Química - CCEN - UFPB - João Pessoa - Pb e Depto. de Química Fundamental - CCEN - UFPe - Recife - Pe; Gianna de S. S. Marques (PQ), Depto. de Ciências Exatas e da Natureza - CFP - UFPe - Cajazeiras - Pb e Rui O. de Carvalho Junior (IC), Depto. de Química - CCEN - UFPB - João Pessoa - Pb

A primaquina [6-metoxi-8-(4-amino-metil butil) amino quinolina], foi estudada em água (1), H_2SO_4 (2), etanol (3), na concentração 1×10^{-5} M com a espectroscopia de absorção a 298 K. A análise do contorno das bandas e o deslocamento espectral indicaram que os espectros (1) e (2) são de espécies protonadas com propriedades ópticas diferentes entre si e o (3) da espécie ligada por ponte de hidrogênio, o que foi confirmado teoricamente com os cálculos semiempíricos AM1, PM3 do MOPAC/6 e HAM/3. Para a realização dos cálculos, a geometria da molécula foi otimizada comparativamente com o AM1 e PM3, os ΔH de formação encontrados foram (-4,0153 Kcal) e (-9,6399 Kcal), respectivamente. Os cálculos de energia de excitação, dos estados eletrônicos excitados singlete (S), indicaram que a forma neutra tem $S_1(n, \Pi^*)$, ligada por ponte de hidrogênio, $S_1(n, \Pi^*)$, a forma protonada, $S_1(\Pi, \Pi^*)$ e que essas transições originam-se inteiramente do cromóforo análogo da Quinolina.

Apoio: CNPq

Estudo teórico da estabilidade do estado TICT em p, p'- Difetil-Polienos, Di-Substituídos

Alberto dos Santos Marques (PQ), Depto. de Química Fundamental - CCEN - UFPe, Recife - PE e Depto. de Química - CCEN - UFPb - João Pessoa - Pb; Gianna de S. S. Marques (PQ), Depto. de Ciências Exatas e da Natureza - CFP - UFPb, Cajazeiras - Pb e Juracy Regis de Lucena Júnior (IC), Depto. de Química - CCEN - UFPb - João Pessoa - Pb

Os polímeros condutores do tipo, D-Fenil-(CH=CH)_n-Fenil-A, onde D e A são *para* substituintes doadores e receptores de elétrons, com o comprimento da cadeia linear do hidrocarboneto, variando de n = 2, 3 e 4, foram estudados com os métodos semiempíricos AM1, MOPAC/6 e HAM/3. Na série I, D = -N(CH₃)₂ e A = -NO₂ e na série II, D = -OCH₃ e A = -NO₂, são substituintes com rotação interna restrita e em II só o -OCH₃ tem rotação livre. A série I demonstrou que alguns rotâmeros produzidos pela torsão molecular, diminuem a retenção da conjugação Π , deslocando o balanceamento eletrônico e dando origem a um estado de transferência de carga devido a torsão intramolecular (TICT). Por exemplo, para n = 3, da série I, o estado eletrônico excitado singlete de menor energia S₁, foi assinalado como um forte TICT de $\approx 2,36$ eV, envolvendo uma transição do orbital n do -N(CH₃)₂ para o orbital Π^* do grupo -NO₂. O ângulo entre o plano do grupo fenil e o plano da cadeia do hexatrieno foi ≈ 25 . Observou-se também que a retenção da conjugação Π diminui na ordem n = 2 > 3 > 4. A não linearidade óptica das moléculas dessas séries, pode ser aumentada pelo aumento do comprimento da conjugação (deslocalização eletrônica) ou pela força dos grupos doadores e receptores de elétrons.

Apoio: CNPq

Determinação das espécies dos alucinógenos derivados do Indol 2,3-Benzopirrol usando espectroscopia de absorção e cálculos semi-empíricos

Alberto dos Santos Marques (PQ), Depto. de Química, CCEN - UFPb, João Pessoa - Pb e Depto. de Química Fundamental - CCEN - UFPe - Recife, Pe; Gianna de S. S. Marques (PQ), Depto. de Ciências Exatas e da Natureza - CFP - UFPb - Cajazeiras - e Hermes F. de Souza (PG) e Juracy R. L. Junior (IC), Depto. de Química, CCEN - UFPb, João Pessoa - Pb

Foram estudados os alucinógenos Harmana e Harmina, em metilciclohexano (1); etanol (2); água(3) e ácido sulfúrico (4) e o Harmol em água (3) e etanol (2), todos na concentração 1×10^{-4} M. Os espectros de absorção a 298K indicam a existência das seguintes espécies para Harmana e Harmina: base livre (1), ligado por ponte de hidrogênio (2), monoprotonada (3) e diprotonada (4). Para o Harmol observou-se as espécies monoprotonadas (3) e ligada por ponte de hidrogênio (2). Todas as espécies têm características espectrais distintas entre si, o que foi confirmado teoricamente com os métodos semiempíricos AM1, PM3-MOPAC/6 e HAM/3. Estas características espectrais foram usadas para provar as dinâmicas de desprotonação da Harmana.HCl em água/meio hidrofóbico. Encontrou-se que a Harmana monoprotonada em uma solução aquosa, é desprotonada e/ou forma Harmana ligada por ponte de hidrogênio, quando entra em contato com o etanol. Os cálculos teóricos previram: a região molecular fotoativa de cada espécie; o estado eletrônico excitado de menor energia, $S1,(n, \pi^*)$ para a base livre, com caráter de transferência de carga entra o orbital n do nitrogênio do 2,3-Benzopirrol e o orbital π^* do nitrogênio da piridina e para as espécies monoprotonadas e diprotonadas, $S1,(\pi, \pi^*)$.

Apoio: CNPq

On the electronic structure of Carcinogenic Aromatic Hydrocarbons

A. Camilo, Jr (PG), Instituto de Física e Química de São Carlos - Departamento de Física-Química Universidade de São Paulo e D.S. Galvão (PQ), Instituto de Física "Gleb Wataghin" - Departamento de Física Aplicada - UNICAMP

Certain polycyclic hydrocarbons (PH) have the property of inducing chemical carcinogenesis. Many models have been proposed trying to correlate electronic indices and carcinogenic power. In this work we propose a new approach to this problem based on the analysis of the Local Density of States (LDOS). We have carried out a comparative study (at the Huckel level) over dozens of PH molecules. Our results show the existence of a correlation between critical LDOS values for specific molecules sites with carcinogenic power.

Apoio: CAPES, FAPESP

Curvas de energia potencial da molécula H₄ por cálculos SCF VB CI

F. E. Jorge, PQ - Dpto. de Física e Química, Universidade Federal do Espírito Santo

Através da teoria de ligação de valência, utilizando resultados de cálculos *ab initio* com uma base mínima (STO-3G) e com uma base estendida (4-31G), realizaram-se cálculos de interação de configurações para determinar a energia de alguns estados eletrônicos de diversas geometrias da molécula de H₄. Nossos resultados (com ambas as bases STO-3G e 4-31G) mostram um estado eletrônico de singlete excitado ligado quando a molécula tem a geometria de um losango. Esses resultados dão uma energia mínima para determinadas distâncias nucleares que estão em satisfatório acordo com as distâncias determinadas experimentalmente. Além disso, encontramos também que os três estados de singlete de mais baixa energia são ligados quando a molécula de H₄ tem a forma de um losango.

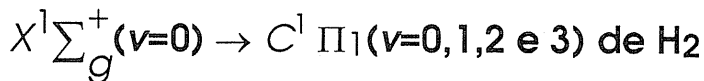
Seções de choque de espalhamento elástico de elétrons por moléculas polares. II. $e^- \text{H}_2\text{S}$

*Amália L. Monzani (PG), Emerson P. Leal (PQ) e Luiz E. Machado (PQ)
Departamento de Física - UFSCar; Lee Mu-Tao (PQ) - Departamento de Química -
UFSCar e Luiz M. Brescansin (PQ) - Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP*

O estudo teórico do espalhamento elástico de elétrons por moléculas de H_2S é um problema de muito interesse devido à presença de um forte dipolo elétrico na molécula em seu estado fundamental. Sabe-se que o longo alcance do potencial dipolar torna difícil a convergência das expansões em ondas parciais usualmente utilizadas no estudo daquelas colisões. Neste trabalho utilizamos o Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM) para obter os elementos de matriz do operador de transição T , que é expandido em ondas parciais até um $l_{\text{max}} = 9$. Esta expansão é completada até infinito com a adição de ondas parciais do operador T obtidas na Primeira Aproximação de Born, através do Método Variacional Iterativo de Schwinger com Born-Closure (BCSVIM). Foram obtidas seções de choque diferenciais (DCS) e de transferência de momentum (MTCS) na faixa de energia de elétron incidente entre 1 e 50 eV. Nossos resultados mostram a importância do procedimento de Born-Closure para a descrição das DCS a pequenos ângulos de espalhamento.

Apoio: CNPq, CAPES, FAPESP E FINEP / PADCT

Seções de choque da transição vibrônica



por impacto de elétrons

Ana M. A. Taveira (PG) e Luiz E. Machado (PQ) - Departamento de Física - UFSCar;
 Lee Mu-Tao (PQ) - Departamento de Química - UFSCar e Luiz M. Brescansin (PQ) -
 Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP

Recentemente, o Método de Ondas Distorcidas (MOD) em primeira ordem tem sido aplicado com sucesso a estudos de certas transições vibrônicas e rovibrônicas associadas às excitações $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c,d^3\Pi_u$ da molécula de H_2 por impacto de elétrons. Como estas transições são proibidas por spin, apenas as partes de troca dos elementos de matriz de transição (matriz-T) contribuem para o processo. Como consequência a expansão em ondas parciais dos elementos de matriz-T convergem rapidamente. No entanto, para uma transição que é permitida por dipolo como é o caso da transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c^1\Pi_u$ do H_2 , o potencial de interação elétron- H_2 é de longo alcance ($\propto 1/r^2$). Desta forma, a expansão em ondas parciais converge muito lentamente e portanto o esforço computacional se torna muito grande. Para evitar isso vamos utilizar o método de completeza que foi desenvolvido por nos nos para cálculo de seções de choque de colisões elásticas de elétrons por moléculas. A idéia deste método se baseia no fato de que os elementos de matriz-T da expansão em ondas parciais, para l grandes, podem ser aproximados pela primeira aproximação de Born. Desta forma a expansão pode ser corrigida até o infinito. Serão mostrados no Simpósio nossos resultados para seções de choque de excitação vibrônica na faixa de energia do elétron incidente entre 15 e 40 eV.

Apoio: CNPq, CAPES, FAPESP E FINEP/PADCT

Seções de choque de espalhamento elástico de elétrons por moléculas polares. III. e^- - CH_2O

Andréa M. Machado (PG) e Luiz E. Machado (PQ) - Departamento de Física - UFSCar; Lee Mu-Tao (PQ) - Departamento de Química - UFSCar e Luiz M. Brescansin (PQ) - Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP

O estudo teórico do espalhamento elástico de elétrons por moléculas de formaldeído (CH_2O) é um problema de muito interesse devido presença de um forte dipolo elétrico na molécula em seu estado fundamental. Sabe-se que o longo alcance do potencial dipolar torna difícil a convergência das expansões em ondas parciais usualmente utilizadas no estudo daquelas colisões. Neste trabalho utilizamos o Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM) para obter os elementos de matriz do operador de transição T, que é expandido em ondas parciais até um $l_{\text{max}} = 9$. Esta expansão é completada até infinito com a adição de ondas parciais do operador T obtidas na Primeira Aproximação de Born, através do Método Variacional Iterativo de Schwinger com Born-Closure (BCSVIM). Foram obtidas seções de choque diferenciais (DCS) e de transferência de momentum (MTCS) na faixa de energia do elétron incidente entre 1.5 e 50 eV. Nossos resultados confirmam a importância do procedimento de Born-Closure para a descrição das DCS a pequenos ângulos de espalhamento.

Apoio: CNPq, CAPES, FAPESP E FINEP/PADCT

Espalhamento elástico de elétrons de baixas energias por moléculas de oxigênio

Evandro M. S. Ribeiro (PG) e Luiz E. Machado (PQ) - Departamento de Física - UFSCar; Lee Mu-Tao (PQ) - Departamento de Química - UFSCar e Luiz M. Brescansin (PQ) - Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP

O estudo teórico do espalhamento elástico de elétrons por moléculas de Oxigênio é muito interessante por se tratar de um sistema molecular de camada aberta em seu estado fundamental $X^3\Sigma_g^-$. A interação elétron-molécula pode se dar via dois canais de spin total \vec{S} do sistema, a saber, $S = 1/2$ (dublete) e $S = 3/2$ (quarteto). A seção de choque diferencial (DCS) elástica pode ser escrita como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{3} \left| f^{1/2} \right|^2 + \frac{2}{3} \left| f^{3/2} \right|^2$$

onde $f^{(S)}$ é a amplitude de espalhamento para o canal de spin total S . Neste trabalho utilizamos o Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM) para a determinação das DCSs, bem como das seções de choque integrais (SCI) para elétrons incidentes com energias na faixa de 10 a 50 eV. Nossos resultados são comparados com vários resultados teóricos e experimentais disponíveis na literatura. Mais detalhes da teoria e dos resultados serão apresentados no Simpósio.

Apoio: CNPq, CAPES, FAPESP E FINEP / PADCT

Aplicação do método de Ondas Distorcidas em Segunda Ordem (DWSO) para espalhamento elástico e inelástico de elétrons por He

Otil Lara (PG), Instituto de Física e Química de São Carlos - USP e Departamento de Física - UnB; Lee Mu-Tao (PQ) - Departamento de Química - UFSCar; Luiz E. Machado (PQ) - Departamento de Física - UFSCar e Luiz M. Brescansin (PQ) - Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP

Recentemente, o Método de Ondas Distorcidas (MOD) tem sido largamente empregado para o cálculo de seções de choque das transições eletrônicas, vibrônicas e rovibrônicas de moléculas por impacto de elétrons na faixa de energias baixas e intermediárias. Apesar de ser um método computacionalmente muito mais simples que os métodos multicanais usuais, o MOD demonstrou ser um método teórico bastante eficaz para a obtenção de seções de choque a energias incidentes acima de 30 eV. Para energias menores, os efeitos multicanais resultantes dos acoplamentos entre os diversos canais da reação são importantes. Estes efeitos não eram levados em consideração na aplicação do MOD em primeira ordem.

Recentemente desenvolvemos o formalismo e os correspondentes programas computacionais para o cálculo de seções de choque de espalhamento elástico e inelástico de elétrons por He, utilizando o DWSO. Nestes cálculos foram incluídos 14 canais abertos. Detalhes do formalismo e resultados destas aplicações serão mostrados durante o SBQT.

Apoio: CNPq, CAPES, FAPESP E FINEP / PADCT

Seções de choque de espalhamento elástico de elétrons por moléculas polares. I. e^- - H₂O

Luiz E. Machado (PQ) - Departamento de Física - UFSCar; Lee Mu-Tao (PQ) - Departamento de Química - UFSCar; Luiz M. Brescansin (PQ) e Marco A. P. Lima - Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP

Colisões de elétrons com moléculas de água são de interesse para áreas de pesquisa como Biofísica, Física da Atmosfera, Física de Plasmas e várias outras. O estudo teórico destes processos é um tema de interesse atual, porque a presença de um forte dipolo elétrico na molécula em seu estado fundamental torna difícil a convergência das expansões em ondas parciais usualmente utilizadas no estudo daquelas colisões. Neste trabalho utilizamos o Método Variacional Iterativo de Schwinger com Born-Closure (BCSVIM) para a determinação de seções de choque diferenciais (DCS) e de transferência de momentum (MTCS) para elétrons com energias de impacto entre 4 e 50 eV. O BCSVIM é um aperfeiçoamento do Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM) original e difere deste por incluir termos da expansão em ondas parciais até infinito, com os termos de momentum angular mais altos sendo obtidos na Primeira Aproximação de Born. Nossos resultados mostram a importância do procedimento de Born-Closure para a descrição das DCS a pequenos ângulos de espalhamento.

Apoio: CNPq, CAPES, FAPESP E FINEP/PADCT

The study of network formation as cluster-cluster diffusion-limited aggregation processes: the modeling of the curing of an epoxy-resin using the Monte Carlo method

Paulo Augusto Netz (PG) and Dimitrios Samios (PQ), Instituto de Química - Departamento de Físico-Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

The study of network formation processes in the curing of an epoxy-resin with anhydride and amine has been carried out by the use the Monte Carlo method. Both dynamical and structural properties are studied. Results of two-dimensional simulations with periodic boundary conditions are presented and discussed with respect to the proposed mechanism of the curing reaction and the scope and limitations of such two-dimensional simulations.

Apoio: FAPERGS, CNPq

Modelo aproximado da teoria do orbital molecular aplicado ao espectro de EPR do sistema SiL-CuCl₂

Dias Filho, N.L. (PQ), Departamento de Ciências - UNESP - Ilha Solteira (SP) e Pelegrini, F. (PQ), Departamento de Física - Universidade Federal de Goiás (GO)

A adsorção de CuCl₂ sobre sílica gel funcionalizada por grupos 3-benzimidazol-propil (SiL-CuCl₂) em meio etanólico foi controlada para se obter uma relação de grupos benzimidazol para Cu(II) de ~ 15:1. Os parâmetros magnéticos medidos do espectro de EPR do SiL-CuCl₂ foram $g_{\parallel} = 2,287$, $g_{\perp} = 2,062$, $A_{\parallel} = 153$ G e $A_N = 15$ G. Uma aproximação do orbital molecular devido a Kivelson e Neiman interpretou com sucesso a estrutura hiperfina do complexo SiL-CuCl₂. Para a simetria D_{4h} o estado fundamental pode ser expresso pelo orbital molecular

$$B_{1g} = \alpha dx^2 - y^2 - \frac{\alpha'}{2} (-\sigma_x^1 + \sigma_y^2 + \sigma_x^3 - \sigma_y^4)$$

onde α e α' são as contribuições do orbital $dx^2 - y^2$ do íon metálico e dos orbitais híbridos (σ) dos ligantes à ligação sigma no plano equatorial.

O espectro foi analisado usando o Hamiltoniano de spin

$$H = \beta_0 \{g_{\parallel} H_z S_z + g_{\perp} [H_x S_x + H_y S_y]\} + A I_z S_z + B [I_x S_x + I_y S_y] + W_L$$

onde o último termo representa a interação super-hiperfina do ligante.

Estudo de EPR de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ adsorvido sobre superfície de sílica gel modificada com grupos Benzimidazol

Dias Filho, N. L. (PQ), Departamento de Ciências - UNESP - Ilha Solteira-SP; Gushikem, Y. (PQ), Instituto de Química - UNICAMP - Campinas-SP; Polito, W. L. (PQ), Instituto de Física e Química - USP - São Carlos - SP; Moreira, J. C. (PQ), Instituto de Química - UNESP - Araraquara-SP

A sílica gel, com área superficial específica de $486 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ e diâmetro de poros de 60 \AA , foi organofuncionalizada com 3-cloropropiltrimetoxissilano e grupos benzimidazol, obtendo-se o 3-benzimidazolpropil sílica gel (BPSG), com um grau de funcionalização de $0,486 \text{ mmol g}^{-1}$. Esse novo material (BPSG) foi utilizado para a adsorção de $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ em meio cetônico e etanólico.

O espectro de EPR do $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ adsorvido sobre o BPSG indicou que o complexo na superfície tem simetria octaédrica com distorção tetragonal.

A aplicação do modelo teórico do orbital molecular para o $\text{Cu}(\text{II})$ de Kivelson e Neiman mostrou-se compatível com a simetria D_{4h} para o sistema BPSG- $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$. Foram calculados: o parâmetro do efeito de covalência, a constante de acoplamento spin-órbita e a diferença de energia entre $E_x^2 - y^2$ e E_{xz} , E_{yz} . Ajustando o valor de λ para 70% do parâmetro de acoplamento spin-órbita do íon livre, o valor de ΔE calculado (14285 cm^{-1}) coincide com a transição observada em $\sim 14285 \text{ cm}^{-1}$ no espectro eletrônico do sistema BPSG- $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$. O valor calculado de λ é compatível com os valores de λ observados para complexos comuns de $\text{Cu}(\text{II})$.

Modelo da teoria do campo cristalino aplicado aos espectros de EPR de complexos de Cu(II) adsorvidos na superfície de sílica gel

*Dias Filho, N. L. (PQ), Departamento de Ciências - UNESP - Ilha Solteira - SP;
Rodrigues, E. (PQ), Polito, W. L. (PQ) e Nascimento,
O. R. (PQ), Instituto de Física e Química - USP - São Carlos - SP e
Gushikem, Y. (PQ), Instituto de Química - UNICAMP - Campinas - SP*

Neste trabalho são apresentadas as medidas de EPR e dos espectros eletrônicos de diversos complexos de Cu(II) adsorvidos sobre a superfície de sílica gel modificada por grupos 3-benzimidazol-propil e a análise dos dados obtidos.

Para interpretar os valores experimentais dos parâmetros de EPR e dos espectros eletrônicos foi utilizada a teoria do campo cristalino aplicada ao Cu(II) devido a Abragam e Pryce. Como resultado foram derivadas diversas conclusões com respeito a estereoquímica das espécies ancoradas e caracterizadas quantitativamente as distorções da simetria do íon cobre com diferentes ligantes.

Os valores de g obtidos ($g_{\parallel} > g_{\perp}$) mostraram-se típicos do estado fundamental $x^2 - y^2$ quando o orbital d , cinco vezes degenerado, é desdobrado assumindo um campo octaédrico regular com distorção tetragonal. O excelente ajuste das expressões teóricas com relação aos dados experimentais foram obtidos com uma dispersão de uma parte em 10^7 considerando uma constante de acoplamento spin-órbita efetiva, reduzida para 60% do valor normal do íon livre. Esta redução do parâmetro de acoplamento spin-órbita é normal no estado sólido e em soluções congeladas de complexos.

Modelo teórico para o varistor à base de Óxido de Zinco e os mecanismos de degradação

José Divino dos Santos (PG) e Elson Longo, Departamento de Química - UFSCar e José Arana Varela, Departamento de Físico-Química - UNESP - Araraquara

A presença do oxigênio é fundamental para as propriedades varistoras do óxido de zinco. Foram simuladas interações do oxigênio O_2 , O_2^- , O_2^{2-} e O^- na superfície do $(ZnO)_{10}$. Para o estudo das propriedades do ZnO foi construído um modelo que mantém as características do cristal de ZnO, onde são estruturas na forma de barco e cadeiras, sendo utilizado o método MNDO. A energia de adsorção da molécula de oxigênio na rede é de 0,78 eV e o resultado experimental de 0,80 eV (Biwest). A superfície pode absorver simultaneamente oxigênio e elétrons aumentando a densidade de carga negativa na superfície como decorrência as propriedades varistoras.

Modelagem da interação de Ácido Cítrico e Etileno Glicol com íons Zinco

Augusto Celso Antunes (PG), José Divino dos Santos (PG) e Elson Longo, Departamento de Química - UFSCar e José Arana Varela, Departamento de Físico-Química - UNESP - Araraquara

O método Pechini é muito importante para síntese de óxidos com distribuição granulométrica homogênea e alto poder de reatividade. No entanto, pouco se conhece sobre as interações entre o ácido cítrico, etileno glicol e o metal para a formação do quelato com a resina polimérica. Foram realizados cálculos mecânico-quânticos com o método MNDO, em que otimizou as conformações do ácido cítrico e depois analisou-se a interação dos sistemas etileno glicol, ácido cítrico; íon metálico-ácido e etileno glicol e a estrutura provável da macromolécula. Observou-se que existe posições preferências para interação do polímero com o íon metálico variando de 0,716 eV e ácido-etileno glicol de 0,163 eV.

Simulação computacional de Argônio puro

Fábio Luiz Laurenti Garbujo (PG), Departamento de Química - UFSCar e Léo Degreve (PQ), Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP - Ribeirão Preto - SP

O comportamento de fluidos confinados em concavidades esféricas é de grande importância em sistemas vivos, catálise heterogênea, tecnologia química, etc. Algumas características desses sistemas como entalpia de transição de fase, distribuição de calor específico e adsorção de fluidos nas concavidades podem ser obtidas usando um modelo esférico para a cela e um potencial contínuo para o fluido. Neste trabalho, foram feitas simulações por Monte Carlo de sistemas formados por argônio a uma temperatura de 94,4K e densidade de 1,374 g/cm³. O fluido foi confinado em uma cela esférica, com o raio variável de acordo com a concentração e densidade. A parede interage com o fluido de acordo com o potencial 6-12. A adsorção do fluido cresce com a concavidade da parede da cela tornando sistemas confinados ou pseudo-confinados mais eficientes para catálise. O sistema foi testado inicialmente em uma configuração homogênea, o qual apresenta uma boa concordância com os dados experimentais.

Apoio: CNPq, CAPES e FAPESP

Automatic Generation of Structural Isomers

Edgardo García (PG) e Luis M. Reyes (PQ), Laboratório de Química Computacional
Departamento de Química - Universidade de Brasília

An exhaustive isomer generator algorithm (GENESIS) is described. The algorithm constructs all possible structures consistent with a given chemical formula and with structural restrictions specified by the user. A depth-first technique is employed to expand a given substructure (seed) by inclusion of new atoms until all atoms had been used. This process is recursive and gives multiple solutions by back-tracking. During the generation process all partial structures (protoisomers) are stored in memory. Atomic maximum valence restrictions are employed within the generator. A graph isomorphism algorithm detects and deletes redundant protoisomers as soon as they are created improving the program performance. Structural restrictions, like avoiding the presence of rings or any other unwanted substructures, can be employed to limit the number of isomers. Most of this restrictions are verified during the structure expansion and not *a posteriori*. The algorithm has been implemented in a PROLOG interpreter, running in a 386PC. It was tested with many structural formulas ranging from C_4 to C_3O_2N for the generation of cyclic and acyclic isomers, with and without restrictions.

An algorithm for calculating high excited vibrational states of triatomic molecules. Application to the water molecule

*F.V.Prudente (IC) and J.J. Soares Neto(PQ), Departamento de Física
Universidade de Brasília - Brasília - DF - Brasil*

We are interested in developing a new algorithm for doing fully three-dimensional calculation for the vibrational spectrum of triatomic molecules. This new implementation utilized hyperspherical coordinates and the p-version of the finite element method. We were able to calculate high lying levels of the water molecule up to 16000 cm^{-1} . In this way, we demonstrated that the finite element method may be applied for describing vibrationally excited molecules.

Apoio: RHAE\ CNPq (FVP) e CNPq (JJSN)

Evaluation of basis sets quality through principal component analysis in the determination of spectroscopic properties of cis-, trans- $C_2H_2X_2$ (X = F, Cl)

*Carlos F. S. Castro (PG), Elisabete S. Krämer (PQ) and Luis M. Reyes (PQ),
Laboratório de Química Computacional - Departamento de Química -
Universidade de Brasília - Brasília - DF - Brasil*

A systematic survey of the available basis sets in the Gaussian 88 program was carried out, in order to evaluate the influence of the basis sets in the determination of vibrational frequencies and infrared intensities of cis-, trans- $C_2H_2X_2$ (X = F, Cl). A total of 23 different basis sets was used, including diffuse and/or polarization functions for light and heavy atoms, the AM1 semi-empirical procedure and 2nd order Moller-Plesset perturbation theory to include electronic correlation effects. All the considered properties were obtained with the experimental and optimized equilibrium geometry giving rise to 50 different data sets. A principal component analysis was performed to provide the closest theoretical result to the experimental one. The closest results for vibrational frequencies were given by the AM1 and MP2/4-31G. For infrared intensities the closest results were given by MP2/4-31G. Also we were able to observe some regularities: The inclusion of diffuse and polarization function of both, heavy and light atoms, does not produce significant changes, with the disadvantage of increased computational time.

Support: CNPq, CAPES

Cálculos químico quânticos de modelos de complexos de Ftalocianina com elementos da primeira série dos metais de transição

*Luciano de A. Soares Neto (PG), Ricardo Celeste (PG) e Milan Trsic (PQ),
Departamento de Química e Física Molecular -
Instituto de Física e Química de São Carlos - USP*

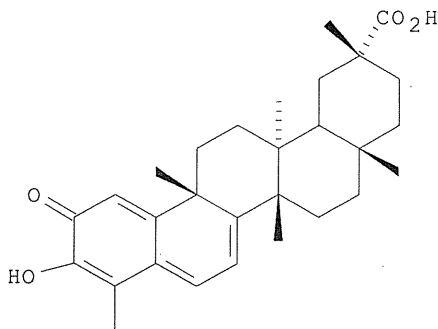
Os complexos de metais de transição (M) com ftalocianina (Pc), derivados ou análogos têm aplicação como semicondutores, fotocondutores, detectores de gases, quimioterapêuticos e catalisadores. Nosso grupo tem iniciado o estudo de complexos M-Pc e Pc-M-Pc e estruturas simplificadas dos anteriores. A primeira série dos metais de transição M é estudada neste etapa. O método de cálculo utilizado é o programa ZINDO que implementa parametrização dos metais de transição em nível semiempírico INDO. Para a série de M-Pc os HOMO's são orbitais p da Pc, sendo exceção Ti-Pc, no qual tanto HOMO como LUMO são orbitais 3d do metal. Forma-se entre 1/2 e 3/4 de uma ligação entre M e os nitrogênios pirrólicos (4) da Pc ou seus modelos. No caso do modelo para o dímero Pc-M-Pc, tanto HOMO como LUMO são orbitais p da Pc. Tanto para M-Pc como para Pc-M-Pc, existe polarização de carga, com transferência de elétrons do metal para os anéis, em particular para os átomos de carbono.

Apoio: CNPq, CAPES, FINEP

Aplicação de métodos semiempíricos na obtenção da conformação estrutural e distribuição de cargas do Celastrol

Luciano M. Lião (PG), José D. dos Santos (PG), Edson Rodrigues F. (PQ), Elson Longo (PQ), Paulo C. Vieira (PQ), João B. Fernandes (PQ) e M. F. das G. Fernandes (PQ), Departamento de Química - UFSCar

As hippocrateacea são árvores trepadeiras ou arbustos das zonas tropicais e quente temperadas. A investigação de espécies dessa família tem levado à identificação de inúmeros compostos com as mais variadas atividades farmacológicas. O celastrol, além de ser um agente antileucêmico, atua também como antibiótico e antimalárico. Tendo-se em vista o grande potencial farmacológico desta substância, tem-se grande interesse em descobrir qual região desta molécula é responsável por sua atividade biológica. Os cálculos semiempíricos foram então utilizados com o objetivo de se prever a conformação espacial mais estável, bem como a distribuição de carga da molécula, o que leva ao conhecimento dos centros ativos susceptíveis a ataques nucleófilos ou eletrófilos. Os cálculos foram feitos utilizando-se o método MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap) implementado no pacote de programas semiempíricos MOPAC (versão 5.0), compilado em uma work station sun 16 MHz. Após a otimização da geometria da molécula chegou-se a uma conformação espacial mais estável, que é condizente com a estrutura proposta através da espectroscopia de RMN. Os resultados teóricos comparados com os dados experimentais mostraram que o método MNDO, constitui uma boa opção de cálculos para se chegar às conformações mais estáveis de uma molécula, bem como a distribuição de carga para cada átomo, o que possibilita conhecer *a priori* os prováveis sítios ativos da molécula. Após a confirmação da atividade biológica destes centros, pode-se planejar a síntese de fármacos de uma maneira mais racional e comercialmente viável.



A paralel program for calculating the nuclear motion of triatomic molecules

*L.G.Araujo (IC) and J.J.Souares Neto (PQ), Departamento de Física
Universidade de Brasília - Brasília - DF - Brasil*

We have seen an intense discussion about parallel computers in the recent years. These machines may be divided into several categories and each of them deserves special attention when developing algorithms. The shared memory parallel computers have a common memory used by all processors (Cray X-MP, Cray 2, Cray Y-MP, Alliant FX, Convex, among others) while each processor of a distributed memory machine has its own memory (TM Connection Machine, Intel iPSC, NCUBE, etc). We may also have Multiple Instructions Multiple Data (MIMD) and Single Instruction and Multiple Data (SIMD) computers.

At the Department of Physics, University of Brasilia, we have a Multiple Instructions Multiple Data of distributed memory machine. A program for studying the dynamics of triatomic molecules is being developed and we will present the algorithm as well as results for the H₂O molecule.

Apoio: CNPq

Numerically optimized basis functions for fully three dimensional dynamical problems

*L.S.Costa (IC) and J.J.Souares Neto (PQ), Departamento de Física
Universidade de Brasília - UnB - Brasília - DF - Brasil*

We develop a numerical procedure for optimizing basis functions and gaussian quadrature points and weights for calculating vibrational states of triatomic molecules. The procedure is applied for the ion H_3^+ . We show that high excited levels may be described with this algorithm.

Apoio: CNPq

Time Dependent approach for the reactive H+H₂ scattering in the interaction picture

*Tarcísio Marciano da Rocha Filho (PQ), Adellane Araújo Sousa (PG)
e Joaquim José Soares Neto (PQ), Departamento de Física -
Universidade de Brasília - Brasília - DF - Brazil*

We compute transition probabilities between vibrational nuclear states for the collinear H+H₂ scattering using a generalization in the interaction picture of the split operator approach for different energies. We show that our approach is more precise and more efficient than other time dependent methods that rely in the Schrödinger picture and therefore is expected to be better suited for higher dimensional computations as in the computation of scattering cross-sections and photo dissociation spectra.

Apoio: CNPq (A.A.S. e J.J.S.N.)

Bonding description in the BF molecule

*Carlos F. S. Castro (PG) and Luis M. Reyes (PG), Laboratório de Química
Computacional - Departamento de Química - UniB - Brasília - DF - Brasil*

Extensive calculations of potential energy curves for the ground and low-lying excited states of BF and BF⁺ molecules are presented. The effects of the basis sets on the minima and dipole inversion, the adequacy of the nodal and HF description of the vibronic relaxation following excitation and ionization process are discussed by including electronic correlation using fourth-order Moller-Plesset perturbation theory. It is concluded that the diverse approximations lead to opposite bonding descriptions of the studied states, where 1-particle orbital picture is not in agreement with available experimental data.

Support: CNPq, CAPES

IR algebra in permutation groups applied to chemical reactions

Raquel F. Santos (PG) and Luis M. Reyes (PQ), Laboratório de Química Computacional - Departamento de Química - UnB - Brasília - DF

We have developed a technique for the determination of direct product of irreducible representations ($\Gamma_a \otimes \Gamma_b$) of permutation groups. The direct product can be obtained only by knowledge of the dimensions of the Γ 's involved, and generic expressions are proposed. Our method has been implemented as a computer program for PC in Prolog language, it is based on equations, which give us the product in permutation groups of any order, computationally feasible at the microcomputer level. Furthermore, correlations and an unified symbology for the Γ 's are established in a systematic form. The applications of this work are discussed in the treatment of the several coupling terms that arise in the rovibronic description of reactivities molecular states.

Support: CAPES

Estudo Semi-Empírico da Indometacina em fase gasosa e fase aquosa utilizando os métodos AM1, AM1-SM1 e AM1-SM1a

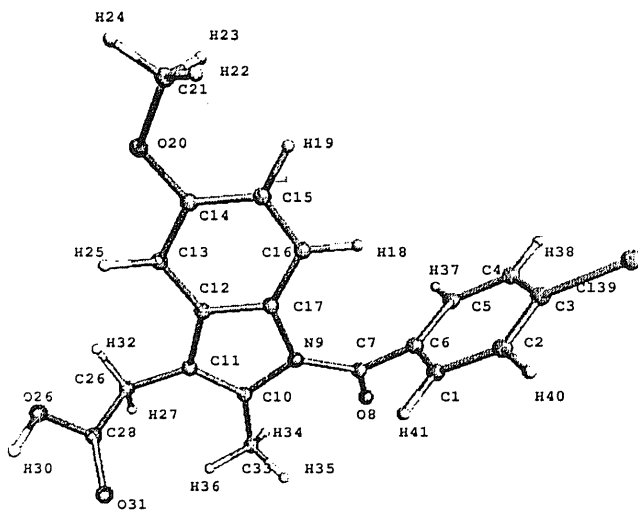
Paulo F. B. Gonçalves(IC) e R. Guaragna(PQ),
Departamento de Bioquímica e Centro Nacional de Supercomputação UFRGS

A molécula da Indometacina possui alta atividade como inibidora da síntese de prostaglandinas e participa efetivamente no processo de diferenciação celular de hepatócitos e lipócitos.

A análise conformacional, distribuição eletrônica e superfície de potencial eletrostático desta molécula foram calculados com o objetivo de auxiliar o entendimento de tais mecanismos. O estudo desta molécula em fase gasosa foi feito com base no método semiempírico AM1 e em fase aquosa foram feitos calculos para a forma salina da molécula utilizando os métodos AM1-SM1 e AM1-SM1a.

A geometria da molécula da Indometacina pode ser especificada em termos de quatro diedros (C28-C26), (C26-C11), (N9-C7), (C7-C6), sendo a principal diferença encontrada entre as conformações em fase aquosa e gasosa foi a rotação da ligação (N9-C7) de 41,32 graus, sendo que esta conformação tem um ΔH_f° bem inferior ao do conformero em fase gasosa. A diferença de magnitude do momento de dipolo entre estas conformações foi de 4,701 Debye.

Com estes cálculos obteve-se dados importantes para o estudo do mecanismo de ação da Indometacina, novamente mostrando a utilidade dos métodos semiempíricos incorporando o efeito do solvente.



INDOMETACINA

Estrutura de fluidos de moléculas diméricas homonucleares por simulações Monte Carlo reverso

A.R. de Souza (PQ) e F.L.B. da Silva (IC), Departamento de Química - UNESP - Baurú - SP; C. Quintale Jr. (PG), Instituto de Física e Química de São Carlos - USP - São Carlos - SP e Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP - Ribeirão Preto - SP e L. Degreve (PQ), Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP - Ribeirão Preto - SP

A técnica de Monte Carlo Reverso permite gerar conjuntos de pontos no espaço que determinam funções de distribuição radial (FDR) idênticas a FDR experimentais do sistema físico-químico de interesse. Essas informações são portanto suficientes para realizar a determinação das propriedades estruturais do sistema. Neste trabalho, procuramos testar esta técnica em um fluido formado por moléculas diméricas rígidas. As FDR experimentais foram geradas por simulações Monte Carlo diretas e utilizadas na procura do mínimo da variância na técnica de Monte Carlo reverso. Os resultados indicam que a técnica é favorável a determinação de modo satisfatória da estrutura local, dependendo entretanto da aplicação precisa do método.

Apoio: CNPq, CAPES e FAPESP

On the electronic structure of carcinogenic aromatic hydrocarbons

A. Camilo, Jr (PG), Instituto de Física e Química de São Carlos - Departamento de Físico-Química - Universidade de São Paulo e D.S. Galvão (PQ) Instituto de Física "Gleb Wataghin" - Departamento de Física Aplicada - UNICAMP

Certain polycyclic hydrocarbons (PH) have the property of inducing chemical carcinogenesis. Many models have been proposed trying to correlate electronic indices and carcinogenic power. In this work we propose a new approach to this problem based on the analysis of the Local Density of States (LDOS). We have carried out a comparative study (at the Huckel level) over dozens of PH molecules. Our results show the existence of a correlation between critical LDOS values for specific molecules sites with carcinogenic power.

Apoio: CAPES

Intensidades Vibracionais absolutas: um estudo comparativo com os espectros de infravermelho

*Eichler, M. L. (IC), Trapp, A. F. (IC) e Gonçalves, P. F. B. (IC),
Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul*

A espectrometria no infravermelho é utilizada, através de análises comparativas, na determinação da estrutura molecular de compostos orgânicos. Certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma faixa de frequência, independente da estrutura da molécula. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos.

Por outro lado, pode-se obter modelos de moléculas através de otimizações geométricas e de minimizações de energia, utilizando-se cálculos computacionais. Utilizou-se cálculos de padrões semiempíricos (MNDO90 no pacote Unichem) e de diferentes hamiltonianos, MNDO, AM1 e PM3. Estes modelos de moléculas fornecem espectros de intensidade vibracional absoluta, algo semelhante aos espectros de infravermelho.

No presente trabalho se faz uma análise comparativa entre os diferentes espectros obtidos para um grupo de moléculas de controle, que utiliza com referência bibliográfica básica o Silverstein¹. A comparação é feita a partir de gráficos, onde constam as bandas obtidas experimentalmente no infravermelho e as intensidades vibracionais absolutas.

Referência:

1. Silverstein et alii. Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Guanabara, Koogan. Rio de Janeiro, 1979. 300 p.

Os autores agradecem o apoio do Centro Nacional de Supercomputação

Influência de vínculos geométricos nas propriedades configuracionais de cadeias poliméricas

*Leo Dégrève (PQ), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP
e Antonio Caliri (PQ), Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - USP*

Neste trabalho estudamos o comportamento de uma cadeia polimérica, a qual cada monomero interage com os demais através do potencial de esfera rígida. Nosso objetivo é mostrar o efeito de volume excluído em função de vínculos nas disposições dos N monomeros que formam a cadeia polimérica. Para isso usamos como modelo uma sequência de esferas rígidas dispostas de tal maneira que o ângulo formado pelo segmento que une duas esferas consecutivas, $i-1$ e i , forma um ângulo A com o segmento i , $i+1$. Os vínculos do modelo são: o ângulo A constante, distância entre qualquer i e $i+1$ constante, e ângulos diédricos formados pelas ligações $(i-1, i)$, $(i, i+1)$ e $(i, i+1)$, $(i+1, i+2)$ quaisquer.

Este modelo foi simulado para vários valores de A e N , por um método em que cada nova configuração de tamanho N , é obtida pela construção sistemática da molécula polimérica, do primeiro ao último monomero.

Este procedimento garante independência estatística, o que resulta em médias com significado estatístico, mesmo para relativamente poucas configurações consideradas.

Os resultados mostram que para valores de A e N suficientemente pequenos, a distância ponta-a-ponta, assim como o raio de giração médios, concordam com os valores fornecidos pelo modelo da cadeia com rotação livre. Portanto, para os polímeros com as cadeias mais rígidas (A pequeno), as sobreposições são tais que os efeitos de volume excluído não afetam significativamente as propriedades configuracionais.

Apoio: CNPq, FAPESP

Estudo mecânico-quântico da cinética de decomposição do etanol na superfície de SnO₂

Sandra Regina Masetto Antunes (PG), José Divino dos Santos (PG) e Elson Longo, Departamento de Química - UFSCar e José Arana Varela, Departamento de Físico-Química - UNESP - Araraquara

O dióxido de estanho funciona como catalisador de etanol. Esta catálise também é utilizada com este óxido como sensor. Os resultados experimentais indicam a formação de acetaldeído e água na superfície do óxido. Cálculos mecânico-quânticos foram efetuados com o método MNDO para analisar-se a cinética desta reação. Os resultados mostraram uma barreira de energia de 1,6 eV e no estado de transição coexiste a estrutura com a transferência de um próton do carbono e a interação entre a hidroxila do álcool com dois oxigênios do óxido.

Um novo método matemático para o estudo de átomos e moléculas: I - TEORIA

P.G. Logrado (PG) e J.D.M.Vianna (PQ) - Departamento de Física -UnB - Brasília - DF

Apresenta-se um novo método matemático geral desenvolvido pelos autores para o tratamento da equação de Schrödinger independente do tempo. Utilizando-se técnicas de projeção e o conceito de operador de onda transforma-se a equação de Schrödinger em um sistema de equações algébricas não lineares. Compara-se o método com outras formulações existentes como a teoria de perturbação e indica-se suas vantagens tais como a possibilidade do uso de bases arbitrárias do espaço de Hilbert e o não conter outras aproximação que a denominada algébrica.

Um novo método matemático para o estudo de átomos e moléculas: II - APLICAÇÕES

P.G. Logrado (PG) e J.D.M. Vianna (PQ), Departamento de Física - UniB - Brasília - DF

Explora-se o fato do método matemático desenvolvido pelos autores para resolver a equação de Schrödinger ser aplicável com uma base arbitrária do espaço de Hilbert. Propõe-se, então, um conjunto novo de funções-base que se mostra apropriada para o estudo de sistemas atômicos em presença de campos elétricos e magnéticos. Obtém-se resultados para os íons do tipo Hélio (i.e., H^- , Li^+ , Be^{++} , ...) em interação com campos elétricos e magnéticos e compara-se com os resultados existentes na literatura.

Múltiplas soluções - CI não ortogonal

A.S. Werneck, A.C. Moreira, L.A.C. Malbouisson e J.D.M. Vianna, Departamento de Física - Universidade de Brasília - Brasília - DF

Neste trabalho apresentamos um novo Método de Interação de Configurações (CI) não ortogonal, baseado em múltiplas soluções Hartree-Fock (HF). Neste método, a base da expansão CI é construída de diversas soluções HF (oriundas da não linearidade da equação HF) e suas configurações excitadas, devidamente adaptadas à simetria de ponto e spin do estado, eletrônico do sistema molecular.

Ensaio preliminares indicam a potencialidade do novo método já que observa-se uma considerável redução do número de configurações necessárias para a obtenção de bons resultados comparativamente ao cálculo SDCI ortogonal. Assim o procedimento proposto apresenta-se como uma alternativa promissora para o cálculo de energia de correlação.

Caracterização eletroquímica da interface C/KAg₄I₅

V. B. da Silva (IC), G. P. Souza (PQ), L.F.C. Botelho (PQ) e C. M. Garcia (PQ), LAC - DPFQ Laboratório Central de Eletrônica e Eletrotécnica - Departamento de Físico-Química - Convênio UFPR - COPEL

As propriedades elétricas da interface entre um condutor eletrônico e um condutor iônico é um problema importante na eletroquímica e na tecnologia. No caso de um eletrodo idealmente polarizável a teoria clássica indica que deveria esperar-se uma capacitância interfacial em série com uma resistência ôhmica (resistência do eletrólito). A dependência da frequência desta impedância é muito simples: uma parte real independente da frequência e uma parte imaginária inversamente proporcional à mesma, ou seja, uma linha vertical (90°) com o eixo real. No entanto, a resposta dos sistemas reais apresenta um ângulo de fase constante, diferente de 90°.

O KAg₄I₅ é, junto com seu isoestrutural RbAg₄I₅, um dos melhores condutores iônicos à temperatura ambiente e pode ser usado para a construção de capacitores em conjunto com eletrodos idealmente polarizáveis (bloqueantes), como o grafite. Neste trabalho é estudada a resposta em frequência da célula C/KAg₄I₅/C e comparada com uma simulação de um circuito equivalente que contém um elemento de fase constante (CPE)¹.

As medições foram realizadas com um sistema de impedância PARC 378 e as simulações foram executadas com um microcomputador 486 DX.

O CPE é na forma $A(j\omega)^n$, com $j = (-1)^{1/2}$ e $0 < n < 1$, com o n relacionado com a rugosidade da superfície. O comportamento experimental observado pode ser dividido em duas partes: a) baixas frequências ($f < 10\text{Hz}$) e b) altas frequências ($f > 10\text{Hz}$). A primeira parte (a) apresenta um CPE e o $n = 0,93$ semelhante ao obtido por outros autores com outros eletrólitos². Na parte (b), é um semi-círculo, possivelmente gerado por degradação do eletrólito.

Referências:

1. S.H. Liu, T.Kaplan & L.J.Gray; FRACTALS IN PHYSICS, L.Pietronero; E.Tosatti (editores); Elsevier Science Publishers B.V. pag. 383 (1986).
2. C.M. Garcia, Tese de Doutorado, Universidade de Buenos Aires, 1988.

Aplicação da série Born-Eikonal ao espalhamento de elétrons por átomos

*Irineu Luiz de Carvalho (PQ), Departamento de Física -
Universidade de Brasília - Brasília - DF*

A aproximação denominada série Born-Eikonal (SBE) foi introduzida por Byron e Joachain¹. Ela combina as séries de Born e Glauber, visando obter uma expansão consistente da amplitude de espalhamento f em potências do número de onda k da partícula incidente. Neste trabalho, tomamos $f_{SBE} = f_{B1} + f_{B2} + f_{G3}$. O principal argumento para o uso de tal aproximação é a terrível complexidade do cálculo das amplitudes de Born f_{Bn} para $n \geq 3$.

O método SBE tem sido usado no cálculo de seções de choque diferenciais e totais, nos espalhamentos elástico e inelástico de elétrons por átomos de hidrogênio e hélio.

Neste trabalho, usamos a SBE na análise de alguns parâmetros de correlação angular elétron-fóton, referentes a excitação (devida ao impacto de elétrons) $1^1S \rightarrow 2^1P$ do átomo de hélio. Nossos resultados são comparados a alguns dados experimentais disponíveis na literatura e a resultados fornecidos por outros métodos teóricos. Constatamos que nossos referidos resultados em SBE são, geralmente, de melhor qualidade que os correspondentes obtidos através do método da segunda aproximação de Born. Escolhemos a faixa de energia (dos elétrons incidentes) compreendida entre 80 eV e 500 eV.

Referência:

1. Phys. Rev. **A8**, 1267-82 (1973)

Modelo de interações entre Cálcia, Magnésia e Água

Waldir de Sousa Resende (PG), Departamento de Engenharia de Materiais - UFSCar; José Divino dos Santos (PG) e Elson Longo, Departamento de Química - UFSCar e José Arana Varela, Departamento de Físico-Química - UNESP - Araraquara

O sistema magnésia-cálcia tem a sua utilização limitada devido a hidratação. A cálcia reage preferencialmente com a água. Daí, a necessidade de conhecer a cinética de hidratação desses sistema.

Realizou-se cálculos mecânico-quânticos utilizando o método INDO com os modelos das estruturas cristalinas de cálcia e magnésia. Os resultados mostraram a fisissorção da cálcia é de -9,02 kcal/mol e da magnésia -3,81 kcal/mol, por outro lado, a quimissorção com a decomposição da água deu o valor de -11,42 kcal/mol para cálcia e de -4,60 kcal/mol da magnésia em acordo com os dados experimentais.

Modelo para transferência de carga em oligômeros de Anilina

*E. C. Pereira (PG), L. O. S. Bulhões (PQ) e E. Longo (PQ),
Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica
Departamento Química - Universidade Federal de São Carlos*

Foram realizados cálculos mecânicos quânticos, utilizando o método MNDO, de oligômeros de anilina com 2, 3 e 4 unidades monoméricas. Os resultados mostraram dois efeitos importantes: a) interação de uma molécula de água com o oligômero; b) influência da energia de rotação interna havendo uma transferência de carga.

Na presença da molécula de água foi observado, para todos os oligômeros, uma transferência de carga de aproximadamente 150 milielectrons da água para o oligômero. Para o dímero e para o trímero obteve-se uma forte descontinuidade na energia total para a rotação interna de 60° para 70° . Esta descontinuidade é acompanhada da transferência de carga de uma unidade monomérica para outra, caracterizando a condução elétrica no polímero. Por outro lado na ausência da molécula de água não foi observada a transferência de carga entre as unidades monoméricas.

O efeito da transferência de carga é também acompanhado pela variação do momento dipolar das moléculas, como é ilustrado na tabela abaixo:

Tabela 1: Momento dipolar para os oligômeros de anilina com diferentes ângulos de rotação interna

	70°	60°
dímero	10,85 D	3,17 D
trímero	11,09 D	2,17 D
tetrâmero	24,16 D	23,74 D

Para o tetrâmero não foi observado nenhuma variação importante no momento dipolar durante a rotação interna e nenhum efeito de transferência de carga.

Apoio: FAPESP e FINEP / PADCT

Comparison between discrete variable representations

*Walton R. Lima and J.J.Souares Neto, Departamento de Física
Universidade de Brasília - Brasília - DF - Brasil*

We study several “Discrete Variable Representations” applied to time independent problems. Their features are discussed and compare using the H_2 molecule as a test case.

Apoio: CNPq

Simulação computacional de Argônio Puro

Fábio Luiz Laurenti Garbujo (PG), Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos e Léo Degrève (PQ), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP - Ribeirão Preto - SP

O comportamento de fluidos confinados em concavidades esféricas e de grande importância em sistemas vivos, catálise heterogênea, tecnologia química, etc. Algumas características desses sistemas como entalpia de transição de fase, distribuição de calor específico e adsorção de fluidos nas concavidades podem ser obtidas usando um modelo esférico para a cela e um potencial contínuo para o fluido. Neste trabalho, foram feitas simulações por Monte Carlo de sistemas formados por argônio a uma temperatura de 94,4K e densidade de 1,374 g/cm³. O fluido foi confinado em uma cela esférica, com o raio variável de acordo com a concentração e densidade. A parede interage com o fluido de acordo com o potencial 6-12. A adsorção do fluido cresce com a concavidade da parede da cela tornando sistemas confinados ou pseudo-confinados mais eficientes para catálise. O sistema foi testado em um sistema homogêneo, o qual apresenta uma boa concordância com os dados experimentais.

Apoio: CNPq, CAPES e FAPESP

Efeitos da distribuição de cargas em N-Fenil-(substituído)-Guanina sobre sua atividade anti-Herpes

Anderson Coser Gaudio (PQ), Departamento de Física e Química - CCEX - UFES
Yuji Takahata (PQ), Instituto de Química - UNICAMP

O vírus herpes simplex dos tipos 1 (VHS-1) e 2 (VHS-2) encontra-se largamente distribuído entre a população humana, sendo responsáveis por uma série de distúrbios clínicos. VHS-1 não é usualmente transmitido sexualmente e é causador de ceratoconjuntivites, gengivostomatites e herpes labial recorrente, enquanto VHS-2, que é frequentemente transmitido sexualmente, é responsável pelo herpes genital primário e recorrente e infecções herpéticas generalizadas em recém-nascidos. O combate às infecções viróticas baseia-se na interferência e obstrução de seu ciclo replicativo. HSV-1 e HSV-2 são capazes de codificar duas enzimas que lhe são essenciais: DNA polimerase e timidina quinase (TQ). O hospedeiro humano também é capaz de sintetizar estas enzimas, porém existem grandes diferenças estruturais e catalíticas entre as enzimas codificadas pelo HSV e pelo homem. Desta forma, torna-se possível o desenvolvimento de substâncias capazes de inibir a ação das enzimas viróticas sem que haja considerável inibição das mesmas enzimas do hospedeiro.

No presente trabalho, verificamos a influência das cargas elétricas líquidas dos átomos não hidrogenóides da guanina, influenciadas pela presença de um anel benzênico substituído ligado a N10, sobre sua capacidade de inibir competitivamente a TQ de HSV-1 e HSV-2. As cargas líquidas foram determinadas a partir da expansão monopolar do potencial eletrostático molecular, obtido a partir da função de onda PM3/MOPAC 6.0 de cada derivado. Diversos grupos substituintes foram testados. A atividade inibitória desses compostos sobre TQ-HSV-1/2 foi publicada recentemente¹.

Foram notadas diferenças significativas na influência das cargas líquidas sobre a inibição da TQ de HSV-1 e HSV-2. Isto reforça a hipótese de que o sítio ativo da guanina nas duas enzimas não são perfeitamente homólogos. As cargas líquidas sobre os átomos de N e O da guanina parecem influenciar mais o processo de inibição do que as cargas sobre os átomos de C.

Referência:

1. Gambino, J. e colaboradores; *J. Med. Chem.* **35**, 2979, 1992.

Apoio: CNPq e CAPES

Influência da energia de correlação na estrutura e energia de ligação de complexos de ânions e água

P. Roberto Livotto (PQ), Instituto de Química - Departamento de Físico-Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Estudos teóricos e experimentais da associação em fase gasosa de moléculas de típicos solventes com ânions tem recebido crescente atenção pela sua contribuição à compreensão do efeito do solvente nas reações químicas.

Neste estudo procuramos avaliar a influência da correlação eletrônica na estrutura e energia de associação de uma molécula de água aos ânions F^- , Cl^- , CN^- e OH^- . Foram determinadas as estruturas otimizadas das espécies ao nível Hartree-Fock e ao nível MP2, utilizando uma base Dunning-Huzinaga (9s5p/4s)/[4s2p/2s] suplementada por funções de polarização e difusas. As energias de associação dos ânions à molécula de água foram calculadas com inclusão de correlação eletrônica até quarta ordem.

As geometrias otimizadas no nível MP2 apresentam um significativo decréscimo na distância entre o ânion e a molécula de água (da ordem de 0,1-0,2 angstroms) com relação aos resultados HF.

As energias de associação da água aos ânions são significativamente aumentadas com a introdução da energia de correlação (de 10 a 30 kJ/mol). A da maior parte dos efeitos energéticos da correlação eletrônica já é incorporado no nível MP2.

Apoio: FAPERGS, CESUP

Estudo teórico da competição dos mecanismos de transferência de próton e S_N2 em reações do CH_3F com ânions

P. Roberto Livotto (PQ), Instituto de Química - Departamento de Físico-Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Várias reações de substituição nucleofílica em fase gasosa apresentam subprodutos provenientes de reações competitivas de transferência de próton. As coordenadas de reação de ambos mecanismos apresentam um duplo poço de potencial onde a formação de complexos íon-molécula (CIMs) é responsável pela existência dos mínimos anteriores ao estado de transição.

Realizamos a caracterização estrutural e energética das reações S_N2 e de transferência de próton dos ânions X^- (onde $X = F, OH, NH_2, CN$ e CCH) com o CH_3F através de cálculos *ab initio* com uma base de qualidade DZ complementada por funções de polarização e difusas (9s6p1d/4s1p)/(4s3p1d/2s1p). Para determinação dos parâmetros energéticos das coordenadas de reação foram considerados os efeitos de correlação eletrônica por teoria de perturbação de Møller-Plesset até quarta ordem.

Os CIMs no mecanismo S_N2 apresentam o ânion orientado no centro do plano formado pelos hidrogênios da metila enquanto que os CIMs do mecanismo de transferência de próton tem o ânion orientado na direção de uma das ligações CH do CH_3F . Foram obtidos CIMs associados a transferência de próton nos sistemas dos ânions F^- , OH^- e NH_2^- com o CH_3F . Estes complexos tem energias muito próximas aos CIMs das reações S_N2 , influenciando a cinética global do sistema. Foram também obtidos estados de transição de alta energia para a transferência de próton nas reações com os ânions NH_2^- e OH^- .

Apoio: FAPERGS, CESUP

Dinâmica molecular em líquidos associativos: relaxação dielétrica e dinâmica de solvatação

Munir S. Skaf (PQ), Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP - Ribeirão Preto - SP

Métodos espectroscópicos com laser de pulsos ultra-rápidos têm tornado possível a medição experimental da evolução temporal do desvio de Stokes ("time-dependent Stokes shift") na emissão fluorescente decorrente da excitação eletrônica de moléculas de prova dissolvidas em solventes polares. Dentre os líquidos polares, aqueles capazes de formar pontes de hidrogênio, em particular água e metanol, são extremamente importantes como meio de reações químicas. Por outro lado, a compreensão teórica a nível microscópico dos efeitos destes solventes em várias reações químicas, incluindo aquelas de transferência eletrônica, tem sido relativamente limitada devido a complexidade das interações inter-moleculares inerentes a estes sistemas. Simulações numéricas de dinâmica molecular (MD), entretanto, constituem uma ferramenta poderosa para o estudo de líquidos associativos e tem contribuído de maneira única para o progresso deste campo de pesquisa.

Neste trabalho apresentamos resultados de extensas simulações de MD em metanol líquido e soluções aquosas de metanol. São discutidas propriedades de relaxação dielétrica, incluindo correlações dinâmicas do momento dipolar coletivo, com ênfase na inter-relação da dinâmica associada as moléculas de água e metanol, bem como o papel desempenhado pelas forças restauradoras provenientes das pontes de hidrogênio. Discutimos o espectro de absorção de radiação sub infra-vermelho obtido via MD e também correções quânticas ao espectro clássico na região de frequências libracionais. Apresentamos também funções-resposta de equilíbrio e de não-equilíbrio associadas ao processo de solvatação de um soluto diatômico que sofre uma redistribuição instantânea nas cargas parciais de seus sítios atômicos. A dinâmica de solvatação obtida se assemelha em vários aspectos aquela medida via espectroscopia de pulsos rápidos.

São analisados os efeitos de composição da mistura de solventes na dinâmica de solvatação e sua relação com a rede de pontes de hidrogênio. Finalmente, traçamos um paralelo entre a dinâmica de solvatação e algumas propriedades de relaxação dielétrica nestes sistemas.

Interação de duas partículas coloidais esféricas carregadas

Léo Degrève (PQ), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP e
Marcelo Lozada-Cassou (PQ) - Universidad Autónoma Metropolitana -
Cidade do México

A estabilidade de suspensões coloidais liofóbicas é devida as interações diretas e indiretas entre as partículas coloidais. O meio dispersante tem um papel fundamental nessas interações. A fim de analisar a estrutura das duplas camadas elétricas formadas na vizinhança de partículas coloidais eletricamente carregadas dispersas em uma solução eletrolítica, sistemas de duas macropartículas rígidas, esféricas e com uma carga elétrica no centro e um eletrólito 1:1 no modelo primitivo restrito a 298K e concentração 1 molar foram simulados pelo método de Monte Carlo. Os perfis de concentração do eletrólito se comparam favoravelmente com os obtidos pela solução numérica, sem aproximações, da versão integral da equação de Poisson-Boltzmann. Estes perfis mostram uma alta concentração de contra-íons ao contato e um decréscimo para um mínimo muito acima da concentração da solução homogênea na região intermediária entre as macropartículas. As concentrações de contato dos contra-íons decrescem regularmente a partir do eixo que liga os centros das macropartículas até a região oposta. A alta concentração de contra-íons na região inter-particular é a chave da estabilidade deste tipo de suspensão coloidal porque resulta em repulsão eletrostática entre as partículas coloidais.

Apoio: FAPESP e CNPq

Influência da geometria do catalisador sólido sobre a eficiência da catálise heterogênea

Marcelo Lozada-Cassou (PQ) e Jose Alejandro, Universidad Autonoma Metropolitana - Cidade do Mexico e Léo Degrève (PQ), Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP

Alguns catalisadores sólidos apresentam frequentemente uma eficiência muito maior na forma de zeólita que sob qualquer outra forma. A eficiência dos catalisadores heterogêneos depende da quantidade de material adsorvido. É bem conhecido que a adsorção é função da geometria da superfície do adsorvente. Não é bem desconhecido o mecanismo de adsorção de fluídos moleculares a ser adsorvido em poros ou em superfícies planares confinadas. Neste caso, o material adsorvido está em equilíbrio com o material não adsorvido, inclusive com a sua fase homogênea. Isto resulta numa igualdade do potencial químico em todas as regiões. Com o objetivo de se determinar as propriedades das fases adsorvidas em geometrias confinadas, simulou-se, por simulações de Monte Carlo grand canônico, um fluído de moléculas esféricas e rígidas com um potencial químico igual a 12.75 kJ/mol a 298K, resultando, na fase homogênea, numa densidade reduzida de 0.59. Em meios confinados por paredes cilíndricas ou planares, os perfis de densidades foram também determinados em função do raio do cilindro ou da distância entre as placas. Os resultados foram sempre confirmados por simulações de Monte Carlo canônico e comparados com os resultados obtidos com equações integrais nos modelos hyper-netted chain/mean spherical approximation. As densidades de contato são sempre maiores nos sistemas cilíndricos que nos sistemas limitados por planos enquanto que as densidades nas regiões afastadas da interface decrescem para a densidade do fluído homogêneo quando o raio do cilindro ou a distância entre os planos aumentam. De maneira geral, a densidade do fluído é, longe da superfície de adsorção, muito menor que na fase homogênea resultando numa quantidade expressiva de material adsorvido. Os perfis de densidades, entretanto, dependem pouco da curvatura da superfície adsorvente. Entretanto, é necessário lembrar que pequenas modificações nos perfis de densidade em função de quantidades termodinâmicas definidas, podem provocar grandes mudanças nas propriedades macroscópicas que podem ser calculadas. Portanto o confinamento do fluído aumenta muito a adsorção e consequente a concentração do material reagente e a eficiência da catalise.

Apoio: FAPESP, CNPq e CONACYT

Propriedades de vesículas de Argônio

A.R. de Souza (PQ) e F.L.B. da Silva (IC), Departamento de Química - UNESP - Bauru - SP; C. Quintale Jr. (PQ), Instituto de Física e Química de São Carlos - USP - São Carlos - SP e Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP - Ribeirão Preto - SP; L. Degrève (PQ) e L.M. dos Reis, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP - Ribeirão Preto - SP

Os fluídos confinados são de interesse tanto experimental como teórico no entendimento de sistemas vivos, da catálise heterogênea, no estudo de sistemas agregados anfífilos, etc. Algumas propriedades destes sistemas podem ser obtidas usando modelos simples para o fluído e a cela de confinamento. Neste trabalho, simulações por dinâmica molecular de sistemas formados por argônio a 94.4K e densidade de 1.374g/cm^3 foram realizadas com o fluído confinado em vesículas esféricas de raios variáveis limitadas por paredes rígidas. As densidades do fluído foram determinadas em função da distância até a parede. A adsorção do fluído cresce com a concavidade da parede da cela demonstrando que os procedimentos, por exemplo de catálise, são mais eficientes quando realizados em sistemas confinados ou pseudo-confinados.

Apoio: CNPq, CAPES

Efeito da estrutura da camada de hidratação sobre o campo elétrico de um íon

C. Quintale Jr.(PG), Instituto de Física e Química de São Carlos - USP - São Carlos - SP e Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP - Ribeirão Preto - SP e L. Degrève (PQ), Departamento de Química - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP - Ribeirão Preto - SP

Em soluções eletrolíticas as interações íon-solvente desempenham papel relevante nas propriedades físico-químicas destes sistemas em grande parte devido as alterações no campo eletrostático dos íons causados pela presença de moléculas do solvente. O propósito desta comunicação é investigar o efeito da estrutura da camada de hidratação no alcance do campo elétrico de um íon fluoreto. Por simulação de Monte Carlo de um sistema de 124 moléculas de água TIP4P e um íon F⁻, em um ensemble NpT a 298K e pressão normal, obteve-se para a camada de hidratação uma configuração com 4 moléculas de água de hidratação. A partir desta configuração foram feitos cálculos de potencial de força média e energia de uma molécula de água extra e uma carga prova positiva se aproximando normalmente ao plano do íon solvatado. Os resultados permitem concluir que a blindagem do campo elétrico do íon não é devido a camada de solvatação visto que, a grande distância, qualquer carga observa que o íon e sua camada de solvatação apresentam-se como uma única carga cujas interações são descritas pelo potencial coulombiano com permissividade unitária. A blindagem das interações eletrostáticas deve portanto ser devida ao conjunto de interações diretas entre duas cargas e indiretas através das outras cargas do meio. Trata-se portanto de um problema de interações de muitos corpos e não de blindagem devida a presença de cargas eletrostáticas no meio intermediário.

Apoio: FAPESP e CNPq

A principal component analysis of the CH₂Cl₂ polar tensors

Harley P. Martins F^o (PG), Departamento de Química - Universidade Federal do Paraná - Curitiba - Paraná; João Bosco L. de Oliveira (PG) and Roy E. Bruns (PQ), Instituto de Química - UNICAMP - Campinas - SP

Polar tensors values for CH₂Cl₂ and CD₂Cl₂ are obtained from experimental infrared intensities by comparison with *ab initio* molecular orbital results and isotopic invariance criterion. The principal component method is used to simplify the comparisons required in the analysis of the different values for each polar tensor element. Møller-Plesset second order corrected wavefunction results allow the secure choice of the set of polar tensors corresponding to the dipole moment derivatives sign combination $(- \pm -)^{H \text{ and } D}$ for A₁ symmetry species, $(0)^{H}$ for B₁ symmetry species and $(++)^{H \text{ and } D}$ for B₂ symmetry species. Isotopic invariance criterion indicates a unique set of polar tensors only in the case of B₁ symmetry species, while more than one set is acceptable in the other species. Mean dipole moments and effective charges from the set of polar tensors chosen here are found to fit very well previously established statistic relationships between polar tensors invariants and electronegativities for substituted methanes atoms.

Reatividade dos aminoácidos na forma Ziteriônica. Correlação linear entre pK_a e a dureza

José M. Pires (PQ) e Eloi A. Silva Filho (PG) - Departamento de Física e Química da Universidade Federal do Espírito Santo - Vitória - ES - Brasil

O princípio HSAB, é usualmente aplicado em reações de troca do tipo $A : B' + A' : B \rightleftharpoons A : B + A' : B'$, onde A, A' e :B, :B' são respectivamente os ácidos e bases envolvidos na reação. Uma maneira de tratar o processo descrito acima é usar uma equação a quatro variáveis do seguinte tipo:

$$\log K_a = (S_{A'} , S_{B'}) + (S_A, S_B)$$

sendo $(S_{A'} , S_{B'})$ e (S_A, S_B) a força e dureza dos respectivos ácidos e bases.

Neste trabalho, analisamos a correlação linear existente entre $-\log K_a$ e a dureza dos 20 aminoácidos fundamentais na sua forma ziteriônica. Para os grupos neutro apolar e básico obtemos um bom coeficiente de correlação. Para o grupo neutro polar esse coeficiente foi muito baixo. Acreditamos que essa correlação poderá ser melhorada, quando se considerar outros fatores que influenciam o pK_a , como por exemplo, a polarizabilidade e os efeitos estéricos.

An AM1 study of 1-Phenylpyrazole 4-Alkenyl Carboxylic Acid derivatives of biological interest

M. G. Albuquerque (PG) and R. B. de Alencastro (PQ), Depto Química Orgânica, Instituto de Química, UFRJ; A. C. C. Freitas (PQ) and E. J. Barreiro (PQ), Depto de Tecnologia Farmacêutica, Faculdade de Farmácia, UFRJ

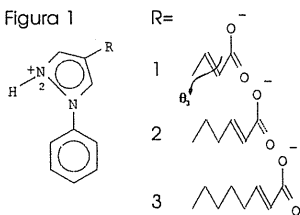
The 1, 2 e 3 derivatives have shown a low platelet antiaggregating activity, with 2 and 3 showing better activities than 1¹. The Thromboxane synthetase A₂ inhibition is observed on imidazolic and piridinic acid compounds, with a distance between the aromatic N atom and the carboxilate group of 8-10Å². Crystallographic analysis of 2 has shown an extended conformation with an aromatic N atom - carboxilate group distance of 8.56-8.85Å³. In order to analyse the compounds activities profile, quantum mechanical semiempirical calculations of their structures profile, quantum mechanical semiempirical calculations of their structures have been developed by the AM1 method⁴, using the 6.00 version of the MOPAC program⁵, on a Risc/6000 system.

Table 1. Summary of AM1 results.

Derivatives	ΔH_f (kJ/mol)	E_{tot} (Hartree)	μ (Debye)	N ₂ ... O(Å)
1(b)	458.3	-100.04767	25.97	6.44 - 7.09
2(a)	347.1	-111.52153	16.42	4.89 - 6.39
2(b*)	476.3	-111.47233	38.64	8.66 - 9.27
3(a)	144.7	-123.03017	4.70	3.36 - 3.43
3(b)	456.8	-122.91128	50.14	10.91 - 11.34

a)folded conformation b)extended conformation *fixed angle θ_3 at 180

Figura 1



The necessary distance is not observed on the more stable folded structures of 2 and 3 derivatives, although it is so on the extended ones. The low activity observed is probably a result of the derivatives high conformational freedom varying from completely extended conformations to fully folded ones.

References:

- Freitas, A.C.C. (1991) Tese de Doutorado. Instituto de Química - UFRJ.
- Kato, K. et al. (1985) J. Med. Chem. 28 (3), 287-294.
- Caracelli, I. et al. (1993) Acta Cryst. C49, 633-635.
- Dewar, M.J.S. (1985) JACS, 107(13), 3902.
- Stewart, J.J.P. et al. (1990) MOPAC version 6.00, F.J. Seiller Research Lab., US Air Force Acad., Colorado Springs, CO 80840-6528.

Acknowledgements: CNPq/CEPG-UFRJ/Prof. Cláudio Costa Neto DQO-IQ-UFRJ

An AM1 calculation of the structure of a simple dendrimer

C. M. R. de Sant'Anna (PG) e R. B. de Alencastro (PQ), Instituto de Química - DQO - CCMN - UFRJ e E. J. Barreiro (PQ), Faculdade de Farmácia - DIF - CCS - UFRJ

Dendrimers are highly organized branched oligomeric molecules. The control of these oligomers architecture is a result of special synthesis techniques that utilize species bearing a reaction active site and a potentially active site: the polymerization reaction can only go on after the latter group is chemically modified to an active one (repetitive synthesis technique¹). Each propagation and chemical modification sequence step creates a new structure "generation". The greater the number of generations, the greater the complexity of the three dimensional structure that is characterized by an ever-growing number of cavities within the molecule². The cavities can be constructed for hosting specific "guests". Besides, it was shown that dendrimers surface displayed fractal features².

The objective of the present study is to determine the three dimensional structure of a 2nd generation branched polyamine dendrimer¹, specially the presence and structural features of a supposed cavity, using the quantum mechanical semiempirical molecular orbital method AM1.

Because of the structure complexity (C₂₅H₅₁N₇) with a great number of important dihedral angles (26), the molecule was initially constructed and minimized by means of a molecular mechanics approach (PCMODEL version 3.0). The dihedral angles were systematically varied (10° in 360°) within the same approach. Two new structures were found with energies similar to the parent structure which were minimized by molecular mechanics in a second step.

The molecular mechanics data were employed as input data to the semiempirical AM1 calculations using the 6.00 version of the MOPAC³ program on the IBM AIX version 3 computer for RISC System/6000. Each structure was allowed for a complete geometry relaxation during the minimization process:

Structure	ΔH_f (kJ/mol)	E_{tot} (Hartree)	μ (Debye)
1	-22.5	-196.73219	4.1610
2	-26.9	-196.73385	2.7273
3	-29.7	-196.73491	2.3416

It was found and characterized a cavity within all three structures.

References:

1. F. Vögtle et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1979, **18**, 753.
2. F. Vögtle et al. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, **31**, 1571-1576.
3. J. J. P. Stewart, F. S. Seiler Research Laboratory, USAF Academy, Colorado Springs, CO 80840-6528, 1990.

Acknowledgements: CNPq/CEPG-UFRJ/Prof. Cláudio Costa Neto DQO - IQ - UFRJ

An AM1 study of 5-Hydrazonepyrazole derivatives of biological interest

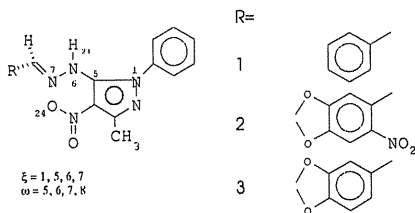
C.R. Rodrigues(PG) e R. B. de Alencastro(PQ), Instituto de Química - CCMN; A. C. C. Freitas(PQ) e E. J. Barreiro(PQ), Faculdade de Farmácia - CCS - UFRJ

In a previous study it has been shown the importance of Ar-NH=N-Ar group for antiinflammatory activity. A family of 5-hydrazonepyrazole derivatives (I) has been synthesized and pharmacologically evaluated¹. They have shown antiinflammatory activity and this is probably due to the blocking of cyclooxygenase and 5-lipoxygenase enzymes of arachidonic acid path. Following studies developed in a previous work², the 1, 2 and 3 derivatives have been analysed in order to find their lowest energy conformations by means of the quantum mechanical semiempirical AM1 method³ using the 6.00 version of MOPAC program⁴ on a IBM AIX version 3 for RISC/6000 system.

Table - Summary of AM1 results.

Derivative	μ (D)	H ₂₃ ...O ₂₄ (Å)	$\zeta^{(0)}$	$\omega^{(0)}$	$\Delta H_f(\text{kJ/mol})$	$E_{\text{tot}}(\text{Hartree})$
1(a)	5.37	2.65	-109.3	-168.9	715.0	-148.87427
1(b)	5.23	2.58	-111.0	179.9	731.7	-148.86794
2(a)	10.09	2.66	-118.5	178.6	516.6	-207.62268
2(b)	5.56	2.70	-117.2	177.9	1,058.9	-207.43543
3(a)	5.55	2.70	-118.7	178.2	476.4	-177.09942
3(b)	7.59	2.45	-98.8	174.1	728.2	-177.01923

(a) Z isomer (b) E isomer



Systematic search of ζ and ω angles has demonstrated that the Z isomers are the most stable for all derivatives. It was not found any evidence of hydrogen bond between the N₆ atom and the nitro group O atom. It must be noted that the more active derivative (2a) has not shown the lowest energy structure.

References:

1. FREITAS, A. C. C., Tese de Doutorado, I.Q., UFRJ, 1991.
2. RODRIGUES, C. R. et al. Resumos da 16ª Reunião Anual SBQ, SA-1-1993.
3. DEWAR, M. J. S.; J. Am. Chem. Soc., 107(13), 3902, 1985.
4. STEWART, J. J. P. et al. MOPAC versão 6.00, F. J. Seiler Research Laboratory, US Air Force Academy, Colorado Springs, CO 80840-6528, 1990.

Acknowledgements: CNPq/CEPG-UFRJ/Prof. Cláudio C. Neto IQ-DQO-UFRJ.

Cálculo teórico, quântico e WKB, do espectro discreto e contínuo do sistema NeAr

J.R.Pliêgo Jr. e J.P.Braga, Departamento de Química - UFMG - Belo Horizonte - MG

Usando um potencial preciso para a interação NeAr estudamos os estados vibro-rotacionais, os estados meta-estáveis e os estados virtuais para este sistema. Na parte discreta do espectro foram localizados quatro estados vibracionais com uma estrutura rotacional de 18, 13, 8 e 3 estados respectivamente. Na parte contínua do espectro foram detectados 16 estados ressonantes entre estados meta-estáveis e virtuais. Métodos exatos (quânticos) e o método WKB, usando uma aproximação para o cálculo de ressonâncias na presença de três pontos de retorno, foram utilizados. A correspondência entre a estrutura da seção de choque diferencial e total, isto é, a estrutura dos picos, e o espectro discreto e contínuo será também discutida.

Referências:

1. C.J.Joachain, *Quantum Collision Theory*, North Holland, 1983
2. J.N.L.Connor, *Molec.Phys.*, **15**(1968)621.
3. R.B. Bernstein, *J.Chem.Phys.*, **44**(1966)4072
4. P.Huxley, D.B.Knowles, J.N.Murrell e J.D.Waats, *J.Chem.Soc.Farad. Trans.*, **80**(1984)1349

Suporte Financeiro: CNPq

Análise conformacional de cadeias polipeptídicas que coexistem em meios aquoso e lipídico

Saul Jacchieri, PQ, Universidade Federal de Minas Gerais - Instituto de Ciências Biológicas - Departamento de Bioquímica e Imunologia e Amando Ito (PQ), Universidade de São Paulo - Instituto de Física

Um procedimento para fazer análises conformacionais de cadeias polipeptídicas em diferentes meios esta sendo desenvolvido com base na determinação de famílias estruturais através de gráficos de densidade de estados versus energia. A densidade de estados é calculada com o algoritmo do programa PEPTIDE21 e as conformações mais estáveis de cada família são posteriormente modeladas com o programa INSIGHTII e otimizadas com o programa DISCOVER3. Cada representante de cada família estrutural é então estudado quanto as suas interações com os meios aquoso e lipídico.

Uma melanotropina, peptídeo que faz parte do processo de pigmentação, conhecida pela sua interação com membranas biológicas foi estudada com este procedimento. Obteve-se uma família de conformações que tem várias características que favorecem a interação com um meio lipídico, i.e., uma segregação das regiões hidrofílicas e hidrofóbicas e uma distribuição de cargas que faz com que a interação com a membrana não se deva apenas a interações hidrofóbicas mas também a interações eletrostáticas.

Three-body ABA coulomb systems: atoms or molecules?

José Rachid Mohallem (PQ), Departamento de Física - ICEx - Universidade Federal de Minas Gerais - Belo Horizonte - MG - E-mail: FISMOL@BRUFMG

In a recent letter¹, Rost and Wintgen showed that the resonance spectrum of the positronium negative ion Ps^- is dominated by the same quasiseparable motion as H_2^+ , with the interelectronic axis being used as the “nuclear” axis for the traditional adiabatic approximation.

We now show that this behaviour is kept for the single bound state of Ps^- and also for the bound states of some other ABA Coulomb systems. The role played by the A-A vibrations on the construction of both the adiabatic and nonadiabatic wavefunctions is studied. For this we have used the generator coordinate method (GCM) for collective motion in molecules, developed by Lathouwers and van Leuven² and Tostes and Toledo Pisa³, in a modified version that makes explicit the significance of the A-A vibrations.

References:

1. Positronium Negative Ion: Molecule or Atom?, PRL **69** (1992) 2499
2. [CPL **52** (1977) 439
3. PRA **28** (1983) 538

Apoio: CNPq

Exploring an integral transform relating Gaussians to 0s basis functions

Érika de C. Bastone (PG), Andréa D. Quintão (IC), Hélio Chacham (PQ) and José Rachid Mohallem (PQ), Departamento de Física - ICEx - Universidade Federal de Minas Gerais - Belo Horizonte - MG - E-mail: FISMOL@BRUFMG

The use of linear combinations of Gaussian basis functions to represent Slater basis functions is fundamented in an well known integral transform between them. Now we have found another integral transform that relates Gaussians to 0s basis functions.

We intend to explore this relationship in the calculation of atomic and molecular integrals over 0s functions and also to represent the later as contractions of Gaussians.

Apoio: CNPq

Optimization of the molecular structure by simulated dynamics: the Hartree-Fock and valence bond approaches

*Reinaldo O. Vianna (PG), Hélio Chacham (PQ), and José R. Mohallem (PQ),
Departamento de Física - ICEx - Universidade Federal de Minas Gerais - Belo
Horizonte, MG, E-mail: FISMOL@BRUFMG, and
Roy McWeeny (PQ), Dipartimento di Chimica, Università di Pisa, Italy*

We have developed [JCP **98** (1993) 6395] an algorithm and the corresponding computational routine for the simultaneous optimization of the molecular electronic structure and geometry by the Car and Parrinello's simulated dynamics method [PRL **55** (1985) 2471], within the Hartree-Fock approximation. It shows to be stable, accurate and faster than the traditional SCF approach. The electronic wavefunction adapts simultaneously to the nuclear "motion", which is driven by reliable Hellmann-Feynman forces, calculated with appropriate Gaussian basis sets [IJQCSymp **26** (1992) 311].

Now we are developing an analogous approach for the multireference Valence Bond (VB) method, with both orthogonal and nonorthogonal orbitals, aiming at the complete description of the atomic and molecular dynamical processes, since the VB method is good at all breaking bonds.

This work was supported by CNPq

Periodic cluster calculations on Diamond, Si, Ge, ZnS, ZnSe, SiC, and native defects

W. V. M. Machado (PQ) and J. A. Kintop (PQ), Instituto de Física - USP - São Paulo - Brazil; M. L. De Siqueira (PQ), Departamento de Física - IEX - Universidade Federal de Minas Gerais - Belo Horizonte - MG - Brazil and L. G. Ferreira (PQ), Instituto de Física - UNICAMP - Campinas - Brazil

We present the results of band calculations and of native defects on Diamond, Si, Ge, ZnSe, ZnS, and SiC by means of periodic clusters. For clusters as small as 8 atoms, eigenvalues and eigenfunctions seem already converged. The periodic cluster calculation is useful when a spectrum “discretization” is desired, for instance in the calculation of defects. We illustrate this point by presenting results of calculations on native defects in these semiconductors. Our results for the valence states are in excellent agreement with experiments.

This work was supported by CNPq and CAPES

Atoms in Carbon nanotubes

*F. V. Laper (PG), J. L. A. Alves (PQ), J. R. Mohallem (PQ) and H. Chacham (PQ),
Departamento de Física - ICEx - Universidade Federal de Minas Gerais - Belo
Horizonte - MG - Brazil*

We perform electronic structure calculations for carbon nanotubes interacting with different kinds of atoms. The calculations are performed within the extended Hückel formalism. We use a cluster model for the nanotubes in which the dangling bonds at the tube edges are saturated by hydrogen atoms. The model is tested for graphite sheets as well as for tubes of different sizes. In the study, we search for chemical trends for atoms nearby and inside the tubes.

This work was supported by CNPq

Variational calculations for the bound-unbound transition of the Yukawa Potential

O. A. Gomes (PG), J. R. Mohallem (PQ) and H. Chacham (PQ), Departamento de Física - ICEX - Universidade Federal de Minas Gerais - Belo Horizonte - MG - Brazil

Variational calculations are performed for the ground state of the Yukawa potential, $V(r)=\exp(-qr)/r$, as a function of the screening parameter q . We search for functions, with few variational parameters, that can give good estimates for the critical q above which $V(r)$ does not have bound states. At first, we perform very precise LCAO calculations for this problem with the generator-coordinate method (GCM). These calculations result in the best result so far for the critical q . Besides that, the GCM weight functions are used as a guide to create few-parameters variational wavefunctions.

This work was supported by CNPq

Análise conformacional do tripeptídeo gly-ala-ile

Síldea C. Siqueira(IC) e Carlos Alberto P. Almeida(PQ), Faculdade de Engenharia de Varginha - FENVA - Departamento de Engenharia Química e Saul Gdanski Jacchieri(PQ), Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG - Departamento de Bioquímica e Imunologia - ICB

Estudos cristalográficos do tripeptídeo gly-ala-ile revelaram uma tendência deste peptídeo à formação de α -hélice, quando duas sequências estão próximas, devido à presença de moléculas de água. Este trabalho tem por objetivo realizar um estudo teórico desta molécula, através da classificação das energias de uma população de 2300 conformações. Estes isômeros são gerados, combinando-se estados isoméricos rotacionais das cadeias principal e lateral dos resíduos de aminoácidos. As conformações mais significativas são escolhidas e suas estruturas desenhadas.

Aquela mais estável encontrada tem um valor de 6,9 kcal/mol para a energia e se assemelha, em parte, àquela encontrada na literatura.

Análise conformacional do tripeptídeo gly-ala-va

Sirlei Fernandes(IC) e Carlos Alberto P. Almeida(PQ), Faculdade de Engenharia de Varginha - FENVA - Departamento de Engenharia Química e Saul Gdanski Jacchieri (PQ), Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG - Departamento de Bioquímica e Imunologia - ICB

Estudos cristalográficos de tripeptídeos com estrutura gly-ala-x, e grupos terminais carregados, têm revelado que estas moléculas assumem uma determinada conformação devido às interações com moléculas de água. Neste trabalho o tripeptídeo gly-ala-va foi pesquisado empregando um método que se baseia na combinação de estados isoméricos rotacionais das cadeias principais e laterais dos resíduos para gerar uma população de 2400 conformações.

As energias conformacionais foram calculadas, considerando as moléculas isoladas, portanto, somente as interações intramoleculares são levadas em consideração. Os ângulos diedros empregados correspondem a mínimos locais, comumente usados em cálculos teóricos. As conformações foram classificadas através de suas energias. A estrutura mais estável encontrada, $\gamma\alpha\beta 113$, tem uma energia de 6 kcal/mol e apresenta semelhanças, em sua cadeia principal, quando comparada com outros tripeptídeos.

MNDO/AM1/PM3 Quantum-mechanical semiempirical and molecular mechanics barriers to internal rotation: a comparative study

Hélio F. dos Santos and Wagner B. de Almeida, Departamento de Química - ICEx - UFMG - Pampulha - MG - Brazil

Barriers to internal rotation have been calculated for a series of molecules using the molecular mechanics (MM) and quantum-mechanical semiempirical methods (MNDO, AM1, PM3). The molecular geometries were fully optimized in the semiempirical study and partially optimized by the MM treatment. Both rigid and non-rigid rotor approaches were used by the MM method. Semiempirical harmonic frequency calculations were performed in order to characterize the stationary points located on the potential energy surface, as minimum or maximum.

Comparison between theoretical and experimental results revealed a good agreement for the MM barriers. The semiempirical rotational barriers are consistently underestimated when compared with experiment. This may be attributed to a possible inadequacy of the MNDO/AM1/PM3 nuclear repulsion empirical functions for describing transition state structures.

Support: CNPq

Espectrômetro de perda de energia de elétrons de alta resolução

*I. Iga (PQ), Departamento de Química - UFSCar; M. C. A. Lopes (PG),
Departamento de Física - UFJF e DFCM - IFQSC - USP; J. C. Nogueira (PQ),
Departamento de Química - UFSCar e Lee M.T. (PQ),
Departamento de Química - UFSCar*

Neste trabalho relatamos a construção de um Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons (EPEE) de Alta Resolução. Este é o primeiro aparelho do gênero inteiramente desenvolvido e construído no país.

Basicamente o aparelho é constituído de um canhão de elétrons que opera na faixa de energia de impacto de 15 a 500 eV, acoplado a um analisador do tipo dispensador cilíndrico (ADC) de 127° para a geração de feixe monocromático. Os elétrons, após o espalhamento, são captados por lentes eletrostáticas apropriadas e analisados por outro ADC de 127° .

O sistema de detecção localiza-se sobre uma mesa rotatória de tal forma que é possível a coleta de espectro de Perda de Energia de Elétrons para ângulos de espalhamento até 50° . A melhor resolução já obtida foi de 77 meV que permitiu a resolução de bandas vibrônicas na molécula de N_2 . As possíveis aplicações desse instrumento serão discutidas e ilustradas com alguns exemplos.

Apoio : CNPq e FINEP - PADCT

Estudos de excitações eletrônicas por impacto de elétrons em nitrogênio

M. C. A. Lopes (PG), Departamento de Física - UFJF e DFCM - IFQSC - USP e I. Iga (PQ), Departamento de Química - UFSCar

Com o aparelho Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons desenvolvido no DQ - UFSCar realizaram-se estudos de excitação eletrônica da molécula de N_2 para baixas energias de impacto (20 - 100) eV. Essa molécula foi escolhida como um caso teste pelo fato de ter sido a espécie molecular mais extensivamente estudada até o presente. A comparação com estes estudos prévios é importante para definir pontos a serem aperfeiçoados no instrumento.

Os resultados serão apresentados e discutidos.

Apoio: CNPQ e FINEP - PADCT

Ressonâncias promovidas por impacto de elétrons na molécula de OCS

I. Iga (PQ), Departamento de Química - UFSCar

Estudos anteriores mostraram que a molécula de OCS se fragmenta ressonantemente formando íons S^- por processo de captura eletrônica dissociativa a energias de impacto de elétrons muito baixas (máximo em 1.35 eV). O mecanismo envolve a formação de um estado composto por ressonância de forma onde o elétron incidente é momentaneamente capturado pela molécula no estado eletrônico fundamental.

Nestes estudos mostramos pela primeira vez três novas ressonâncias com máximos em 4.7, 7.0 e 10.2 eV e além disso uma estrutura larga no intervalo de 30 a 40 eV.

Com base nas evidências de diversas técnicas experimentais atribuímos que as ressonâncias com máximos em 4.7 e 7.0 eV formam os mesmos produtos da ressonância em 1.35 eV. A ressonância a 10.2 eV forma produtos no estado excitado enquanto que a estrutura larga observada no intervalo de 30 a 40 eV envolve a formação de estado composto com excitação do orbital de valência interna 6σ .

Detalhes serão discutidos no simpósio.

Apoio: FAPESP, CNPq e FINEP - PADCT

Fragmentação de íons moleculares por impacto de elétrons em moléculas diversas em fase gasosa

*I. Iga (PQ), Ivana P. Sanches (IC) e Luciano A. Xavier (IC),
Departamento de Química - UFSCar*

Neste estudo relatamos processos de fragmentação promovidos pela interação de elétrons com espécies moleculares diversas em fase gasosa, utilizando-se um Espectrômetro de Massas por Tempo de Voo. Em particular nota-se que os prótons resultantes da fragmentação apresentam um conteúdo de energia cinética elevado graças a sua pequena massa. Observou-se também que o conteúdo de energia cinética apresentado pelos prótons oriundos de diversas moléculas tem uma distribuição diferenciada. Uma comparação dessas distribuições resultantes de diversas moléculas será apresentada no simpósio.

Apoio: CNPq e FINEP-PADCT

Ab Initio molecular structure and internal rotation in Van der Waals complexes

Stella M. Resende and Wagner B. de Almeida, Departamento de Química - ICEx - UFMG - Belo Horizonte - M.G

The phenomenon of tunneling in van der Waals complexes has been studied at the *Ab-Initio* Hartree-Fock level of theory, employing the 4-31G and 6-31G** basis sets. The geometry of the equilibrium and transition state structures were fully optimised, leading to the calculation of the potential barrier for internal rotation.

A simple model for treating the problem in one dimension was utilized, where coupling of molecular vibration and rotation has been neglected. The energy levels has been calculated using the variational method, and transition frequencies have been compared with experimental results available.

Financial Support: CNPq

Efeito de troca de Spin no espalhamento elástico de elétrons por NO

Milton Massumi Fujimoto (PG) e Lee Mu-Tao (PQ), Departamento de Química da UFSCar; Sergio Eduardo Michelin (PQ), Departamento de Física da UFSC; Luiz Eugênio Machado (PQ), Departamento de Física da UFSCar e Luiz M. Brescansin (PQ), Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP

O processo de troca de spin influencia fortemente o espalhamento de elétrons de baixa energia por átomos, moléculas e superfícies. Recentemente, Hegemann et al. mediram as secções de choque diferencial desses processos no espalhamento elástico de elétrons por átomos de Na e Hg e moléculas de camada abertas: NO e O₂. Estes autores constataram que os efeitos de troca de spin para as moléculas são bem menores do que para os alvos atômicos. Paixão e cols. efetuaram um estudo teórico sobre a influência de troca de spin em O₂ e atribuíram a média orientacional da molécula em fase gasosa como sendo a principal causa que levou o efeito observado para alvos moleculares serem bem menores que para alvos atômicos.

Neste trabalho, apresentaremos um estudo teórico realizado pelo nosso grupo sobre o efeito de troca de spin nas colisões elásticas de elétrons de baixa energia com NO. Utilizamos o **Método Variacional de Schwinger Completado pela aproximação de Born**. O potencial utilizado é do tipo estático-troca. Os nossos resultados calculados mostra que os efeitos de troca de spin são realmente pequenos e estão em boa concordância com as médias experimentais. Detalhes serão apresentados durante a conferência.

Apoio: FAPESP, CNPq, FINEP-PADCT

Formalismo de “two-potential” multicanal para espalhamento de elétrons por átomos e moléculas

Lee Mu-Tao (PQ), Departamento de Química da UFSCar - Luiz Eugênio Machado (PQ), Departamento de Física da UFSCar e Luiz M. Brescansin (PQ), Instituto de Física “Gleb Wataghin” - UNICAMP

Estudos teóricos e experimentais recentes de espalhamento de elétrons por átomos e moléculas têm revelado a importância de efeitos multicanais na dinâmica de interação, particularmente nas faixas de energias baixas e intermediárias. Estes efeitos, resultados dos acoplamentos de vários canais de reação durante a colisão, não são levados em consideração na aplicação do **Método de Ondas Distorcidas** (MOD) de primeira ordem, ordens superiores (2^a, 3^a etc) serão necessárias. No entanto, quaisquer aplicações superiores a segunda ordem são extremamente complexas tanto no formalismo quanto computacionalmente.

Recentemente, derivamos um novo formalismo teórico denominado como **Formalismo de “Two-Potencial” Multicanal**. Este novo formalismo pode, em princípio, incluir todas as ordens da expansão de ondas distorcidas e a dificuldade da sua aplicação prática é a mesma do MOD de segunda ordem. Detalhes serão apresentados durante o simpósio.

Trabalho apoiado pela FAPESP, FINEP-PADCT e CNPq

Estudo da fotodissociação molecular utilizando pulsos ultracurtos de laser com varredura em frequência

Isaac M. Xavier Jr. (PQ), Departamento de Química Fundamental - Universidade Federal de Pernambuco; Francisco C. M. da Silva (PG) e Heloiza H. R. Schor (PQ), Departamento de Química - Universidade Federal de Minas Gerais

Com o advento dos lasers e seus pulsos ultracurtos (fentosegundos) tornou-se possível o estudo da cronometragem e do controle do processo de fotodissociação a nível molecular. Teoricamente métodos quânticos dependentes do tempo como a propagação de pacotes de ondas utilizando a técnica da Transformada de Fourier Rápida (FFT) permite a simulação da dissociação controlada por laser de moléculas diatômicas¹. Recentemente uma nova estratégia de controle molecular que emprega pulsos ultracurtos de laser com varredura na sua frequência óptica (chirping) foi implementada pelo grupo do Bandrauk². No presente trabalho é feito o estudo do controle da fotodissociação da molécula do bromo através da aplicação de pulsos ultracurtos no infravermelho com chirping que agem na região do cruzamento das curvas de energia potencial de estados excitados ligado e dissociativo. A monotonicidade e forma do chirping depende da topologia das curvas de potencial. A taxa na qual o chirping é aplicado depende da velocidade de propagação do pacote de onda ou de parâmetros ópticos que garantem a transferência coerente de população entre os níveis vibracionais envolvidos. No caso de não haver nível vibracional de energia coincidente com a energia do cruzamento das curvas de potencial, a transferência coerente de população dos pulsos com área apropriada favorecerá a propagação do pacote de onda na curva de potencial do estado excitado ligado.

Referências:

1. B. Hartke, E. Kolba e H.H.R. Schor, Ber. Bunsenges Phys. Chem. 94, 1318 (1990)
2. S. Chelkowski, A.D. Bandrauk e P.B. Corkum, Phys. Rev. Let. 65, 2355 (1990)

Apoio: FAPESP

Seções de choque resolvidas rotovibracionalmente para excitação eletrônica de H_2 por impacto de elétrons

Mu-Tao Lee e S.E. Michelin, Departamento de Química - UFSCar - São Carlos, SP;
L.M. Brescansin e G.D. Meneses, Instituto de Física - "Gleb Wataghin" - UNICAMP -
Campinas - SP e L.E. Machado, Departamento de Física - UFSCar - São Carlos - SP

Apresentamos neste trabalho os resultados de um cálculo de seções de choque resolvidas rotovibracionalmente para a excitação da molécula de H_2 por impacto eletrônico na faixa de energia incidente de 13 a 45 eV. Mais especificamente, estudamos as transições $X^1 \Sigma_g^+ (v_0 = 0; N_0) \rightarrow e^3 \pi_u (v' = 0, 1, 2, 3; N' = 2)$ a fim de comparar os resultados de nossas seções de choque integrais com os recentes dados experimentais de Ottinger e Rox, que estudaram esta excitação usando a técnica LIF (fluorescência induzida a laser). Resultados de seções de choque diferenciais para algumas energias são também apresentados, embora não haja resultados experimentais para comparação.

As amplitudes de espalhamento a núcleos fixos são calculadas pelo Método das Ondas Distorcidas e as funções de onda do elétron espalhado são obtidas usando o Método Variacional de Schwinger Iterativo. Embora computacionalmente mais simples que os métodos multicanais disponíveis, a aproximação de Ondas Distorcidas tem produzido resultados essencialmente equivalentes aos do método de Schwinger multicanal ao nível de aproximação de dois estados. Nos nossos cálculos foram levadas em conta as contribuições dos vários níveis rotacionais iniciais do alvo; acima de $N_0 = 4$ a contribuição é desprezível.

Uso do modelo de eletronegatividade na determinação das intensidades vibracionais dos Clorofluorcarbonos (CFC)

João Bosco Lucena de Oliveira, Depto de Química - CCEN/UFPB - João Pessoa - PB, e Roy Edward Bruns, Instituto de Química - Unicamp - Campinas - SP

A partir dos dados experimentais de intensidades vibracionais no IV, determinamos os tensores polares atômicos (TPA) para o diclorometano e os clorofluorcarbonos, CH_2Cl_2 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl e CFCl_3 . A redução dos dados de intensidades vibracionais em parâmetros moleculares nos leva à ambigüidade de sinais das derivadas do momento dipolar. Para determinação correta dos TPAs utilizamos tres procedimentos na determinação desses sinais: invariância isotópica, cálculos de orbitais moleculares e o modelo de eletronegatividade.

O modelo de eletronegatividade nos permite que sejam estimadas as cargas efetivas e derivadas dipolares médias dos compostos, em estudo, como função da eletronegatividade dos átomos nas moléculas. Utilizando funções de eletronegatividade para os átomos e a equação de conservação de cargas, calculamos as cargas parciais e as eletronegatividades para todos os átomos nas moléculas. Relacionamos as invariantes dos TPAs aos valores de eletronegatividades obtidas da relação. Usamos cálculos semi-empíricos e *ab initio* (as funções de base STO-3G, 4-31G, 6-31G, 6-31G e D-95) para melhor determinar os sinais dos elementos dos TPAs e comparar com valores determinados de intensidades experimentais. Podemos concluir que o modelo de eletronegatividade permite estimativas de somas de intensidades vibracionais com uma precisão similar aquele obtido dos cálculos de orbitais moleculares.

Estudo da molécula-íon H_2^+ no domínio da dinâmica não-linear

*Castillo, A.L. (PQ), de Aguiar, M.A.M. (PQ) e Ozorio de Almeida, A.M. (PQ),
Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP - SP*

Um estudo comparativo entre a Mecânica Clássica e a Semiclássica foi realizado para o sistema H_2^+ . O estado eletrônico fundamental da molécula H_2^+ é ligado ($D_e = 0,1026$ u.a.) e portanto estável. A estabilidade pode ser afetada pela não linearidade intrínseca ao problema de três corpos. A idéia básica consistiu em perturbar o movimento do elétron pelo deslocamento periódico dos núcleos. Tal perturbação tornará o movimento não-integrável. Neste estudo mostra-se as condições nas quais existe perda de estabilidade da molécula, levando à dissociação.

Para movimentos não integráveis é ainda possível encontrar vestígios de comportamento regular, como p.e. toros e órbitas periódicas, no espaço de fase ou na Seção de Poincaré (mapa estroboscópico). Com as órbitas periódicas constrói-se o traço da função de Green semiclássica (Fórmula do Traço de Gutzwiller), obtendo-se a partir desta os níveis de energia e as funções de onda.

Apoio: FAPESP

Hiperconjugação e distribuição de carga nos isômeros Exo- e Endo-2-Norbornanol

J. Glauco R. Tostes (PQ), Departamento de Físico-Química e J. Walkimar de M. Carneiro (PQ), Departamento de Química Geral e Inorgânica - Universidade Federal Fluminense; C. A. Taft (PQ) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e P. R. Seidl (PQ), Centro de Tecnologia Mineral

Cálculos *ab initio* STO-3G são usados para investigar distribuição de carga nos isômeros exo e endo do 2-norbornanol, um sistema orgânico tensionado. Os cálculos envolvem os três mínimos exo e os três mínimos endo daquele sistema, com geometrias otimizadas MM2. Estes mínimos correspondem a diferentes conformações do grupo OH. Numa linha análoga à de recente trabalho de nosso grupo [JWMC et al., Chem. Phys. Lett. **202**, 278 (1993)], conclui-se que com a rotação do grupo hidroxila em torno da ligação C-O, as cargas dos outros três átomos ligados ao carbono da hidroxila (C-2) variam sistematicamente de acordo com a orientação de um dos pares livres do oxigênio. Dos três átomos ligados a C-2, dois são carbonos (C-1, terciário, e C-3, secundário) e outro hidrogênio (H-2). Também sensíveis à rotação e à correspondente orientação do par livre são as distâncias de ligação C₁ - C₂, C₂ - C₃ e C₂ - H₂, bem como os pesos dos orbitais 2p de C-1 e C-3 e 1s de H-2 na composição do HOMO, largamente dominado pela contribuição do par livre 2p do oxigênio. As variações - com a rotação do grupo OH - nas três distâncias de ligação mencionadas e as variações na composição do HOMO e nas cargas líquidas referentes a C-1, C-3 e H-2 são racionalizadas em termos do modelo de hiperconjugação. Os orbitais antiligantes de C₁ - C₂, C₂ - C₃ e C₂ - H₂ podem hiperconjugar com o par livre 2p, uma vez que este se apresenta em orientação apropriada. Tome-se o caso dos três mínimos do isômero endo, diferenciados pelo valor do ângulo diedro C1C2OH: mínimo I ($\alpha = -60^\circ$), II ($\alpha = +60^\circ$) e III ($\alpha = 180^\circ$). Nossos resultados combinados de geometria, carga e HOMO indicam que em I são orbitais antiligantes de C₁ - C₂ e C₂ - C₃ que hiperconjugam com o par livre 2p, em II, C₁ - C₂ e C₂ - H₂ e em III, C₂ - C₃ e C₂ - H₂. O mesmo padrão se repete no caso do isômero exo.

Trabalho realizado com auxílio do CNPq e FINEP

Equilíbrio equatorial/axial em sistemas monoterpênicos

V. R. A. de Magalhães (PG) e C. L. P. Silveira (PQ), Departamento de Química Orgânica e José Walkimar de M. Carneiro (PQ), Departamento de Química Geral e Inorgânica - Universidade Federal Fluminense

Como parte de um estudo envolvendo síntese e análise conformacional de sistemas monoterpênicos decidimos realizar uma avaliação sistemática do equilíbrio entre conformações axiais e equatoriais nestes sistemas. Embora conformêmeros equatoriais sejam normalmente mais estáveis do que os respectivos conformêmeros axiais, interações específicas, como pontes de hidrogênio, por exemplo, podem contribuir para estabilidade adicional de uma ou de outra forma. Alguns dos sistemas que investigamos apresentam estas características. O objetivo do presente trabalho é, portanto, investigar até que ponto pontes de hidrogênio ou outros fatores podem estabilizar conformações axiais, frente a conformações equatoriais. Para tanto empregou-se o método semi-empírico AM1 para otimizar geometrias e determinar calores de formação das várias espécies investigadas. De uma maneira geral a diferença de estabilidade entre conformêmeros pode ser estimada a partir da contribuição de grupos funcionais presentes no sistema¹. Baseados nesta premissa, determinou-se inicialmente as contribuições individuais de alguns grupos substituintes. A partir das contribuições de cada grupo as diferenças de energia em sistemas mais complexos pode ser determinada pela soma destas contribuições. Em muitos casos, os valores de $\Delta\Delta H$ determinados desta forma praticamente coincidem com os valores determinados por cálculo direto. Entretanto, em alguns casos, por exemplo quando se tem os substituintes $R=CO_2H$ e $R=OH$ simultaneamente em posição axial, pontes de hidrogênio intramoleculares² estabilizam a conformação axial, fazendo com que a diferença de energia axial/equatorial seja menor do que o valor previsto com base nas contribuições de cada grupo.

Referências:

1. Carneiro, J. W. de M., Livro de Resumos do VI SBQT, 1991, pg-18.
2. Woods, R. J.; Szarek, W. A.; Smith Jr., V. H., J. Am. Chem. Soc., **112**, 4732-4741 (1990).

Apoio: CNPq

Cálculos de propriedades moleculares de derivados da 2-Fenilimidazo(1,2-a)Pirimidina

Martha T. de Araujo (PG) - Departamento de Físico-Química e José Walkimar de M. Carneiro (PQ), Depto de Química Geral e Inorgânica - UFF

Derivados do sal quaternário da 2-fenilimidazo[1,2-a]pirimidina possuem atividade contra a Tripanossomíase Africana, cujo parasita *T. Rhodesiense* é transmitido pela mosca tsé-tsé. Sabe-se que a atividade biológica destes compostos está relacionada ao caráter catiônico do anel heteroaromático e do grupo ligado ao anel fenílico. Além disso, fatores estruturais podem determinar a interação da droga com o DNA, em um dos possíveis mecanismos de ação.

No presente trabalho o método de orbital molecular AM1 é empregado para otimização de geometrias de 34 derivados do sal acima, cujas atividades são relatadas na literatura. A partir das conformações mais estáveis foram determinados os valores de 12 descritores moleculares, procurando-se reproduzir as propriedades estéricas, eletrônicas e de transporte destes derivados. O conjunto de descritores foi analisado pelo método de Análise de Componentes Principais (PCA), tendo revelado quatro componentes principais significativas, que explicam 89% da variância total dos dados.

As relações entre os descritores moleculares foram avaliadas a partir dos autovetores ou dos seus "loadings", refletindo a contribuição dos descritores em cada componente principal. Verifica-se que o descritor atividade biológica forma um grupo bem definido com as propriedades LUMO, basicidade, polarizabilidade, carga sobre um nitrogênio do grupo amidínico e distância entre os dois átomos carregados. A partir destes resultados foram exploradas relações quantitativas entre a atividade biológica e as demais propriedades.

Estudo do efeito do par isolado Trans nos Rotâmeros S-Cis e S-Trans do Ácido Nitroso (hono) através de cargas atômicas obtidas dos tensores polares atômicos

Alexandre A. Souza (PG) e Márcia M.C. Ferreira (PQ),
Instituto de Química - Unicamp - Campinas - SP

O tensor polar atômico foi partido em tensores de carga e de fluxo de carga e, a partir da contribuição de carga, foi definida uma nova carga atômica¹. Foram feitos cálculos HF/6-31G(d,p) e HF/D95 para os rotâmeros s-cis e s-trans do ácido nitroso (HONO), usando o software GAMESS, de domínio público. Com os resultados obtidos foi possível calcular as cargas nos átomos de hidrogênio dos rotâmeros, pelo presente modelo e compará-las com as cargas de Mulliken.

Em todos os cálculos, a carga (de Mulliken e do presente modelo) se apresenta positiva (para o hidrogênio) e menor, em valor, para o hidrogênio do rotâmero s-cis.

Cálculos Hartree-Fock mostram que, ao se variar o ângulo de torsão H-O-N-O, de zero a 180 graus, a carga de Mulliken, positiva, diminui no átomo de nitrogênio e aumenta no átomo de hidrogênio. A população eletrônica sobre a ligação O-H aumenta, o que concorda com o espectro iv do HONO gasoso, o qual apresenta bandas atribuídas ao estiramento O-H em 3426cm^{-1} para o s-cis e em 3590cm^{-1} para o s-trans.

Sugere-se que no s-cis-HONO ocorra uma migração dos elétrons do par isolado do nitrogênio para o átomo de hidrogênio, o que estaria associado com o efeito do par isolado trans².

Referências:

1. J.Molec.Struct., **266**,223-228,(1992).
2. Chem.Soc.Rev., **7**,399-422,(1978).

Apoio: CAPES, CNPq

Efeitos de modificações na função de onda no cálculo *Ab Initio* de frequências e intensidades vibracionais do CH₂F₂

Paulo H. Guadagnini (PG) e Roy E. Bruns (PQ), Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - Campinas - SP; Benício B. Neto (PQ), Departamento de Química Fundamental - Universidade Federal de Pernambuco - Recife - PE e Ieda S. Scarmínio (PQ), Departamento de Química - Universidade Estadual de Londrina - Londrina - PR

A técnica de análise fatorial foi aplicada para a análise de resultados derivados de cálculos *ab initio* das frequências fundamentais e intensidades vibracionais do CH₂F₂. São apresentadas estimativas quantitativas dos efeitos de extensão do conjunto de base de *double zeta* para *triple zeta*, de inclusão de funções difusas e de polarização no conjunto de base e do uso do procedimento MP2 para correção de correlação eletrônica.

Os valores dos efeitos de modificação na função de onda nos valores das frequências são muito mais sistemáticos do que aqueles observados para os valores das intensidades. Sendo assim, as modificações na função de onda que resultam em estimativas mais exatas para uma frequência fundamental provavelmente resultará em melhores estimativas para outras frequências, especialmente se estas frequências fundamentais corresponderem a vibrações normais que são similares. Por outro lado, modificações na função de onda resultam em efeitos mais variados nos valores das intensidades das bandas fundamentais.

Para frequências e intensidades modelos fatoriais simples são deduzidos. Por esta razão, relações aditivas para valores das frequências e intensidades calculadas com diferentes funções de onda fornecem estimativas acuradas de frequências e intensidades que são calculadas utilizando funções de onda mais sofisticadas.

Apoio: FAPESP, CNPq

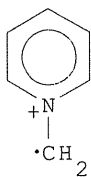
Um estudo teórico e experimental sobre as estabilidades relativas de íons distônicos e seus isômeros de estrutura convencional

Marcos N. Eberlin (PQ) e Fábio Cesar Gozzo (IC) - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) - Instituto de Química - Campinas - SP

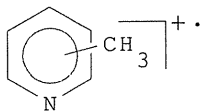
Íons distônicos são espécies interessantes pois apresentam os sítios de carga e radical separados espacialmente, ou seja, localizados formalmente sobre átomos diferentes. Estes íons são em muitos casos mais estáveis que seus isômeros de estrutura convencional, representando espécies relativamente comuns em fase gasosa. Íons distônicos não podem ser formados diretamente através de processos de ionização de moléculas neutras estáveis, sendo gerados por outros meios tais como fragmentações unimoleculares, isomerizações ou reações íon/molécula. A química destes íons é bastante diversificada podendo ser dirigida por ambos os sítios ativos.

Através de espectrometria de massas de estágios múltiplos (MS^2 e MS^3),¹ estudamos a química em fase gasosa do íon distônico ${}^+\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\bullet$ (**1**) por intermédio de reações íon/molécula e investigamos as estruturas dos produtos iônicos formados através de dissociação induzida por colisão (CID). Foram observados vários produtos iônicos formados através de reações de transferência de metileno ionizado (CH_2^+) ou (ciclo)adições e que em muitos casos parecem apresentar estruturas distônicas (íons **a**). Para estudar a formação competitiva destes íons e seus processos de isomerização para íons positivos radicalares de estruturas convencionais (íons **b**), cálculos ab initio foram realizados para se prever as estabilidades relativas dos isômeros envolvidos e seus processos de interconversão.

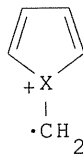
Por exemplo, os resultados mostram que o íon distônico **2a** é consideravelmente mais estável que as três metil piridinas isômeras ionizadas **2b**, enquanto o inverso é observado para os isômeros do furano (**3**, $\text{X}=\text{O}$). Este resultado está de acordo com a observação experimental que mostra a formação preferencial de **2a** na reação de piridina com **1**, enquanto furano reage formando principalmente **3b** ($\text{X}=\text{O}$).



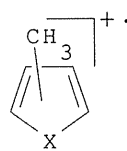
2a



2b



3a



3b

Referência:

1. Eberlin, M.N.; Majumdar, T.K.; Cooks, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2884

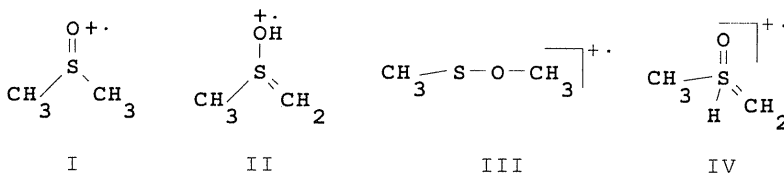
Um estudo teórico e experimental sobre os processos de isomerização e fragmentação do Dimetil Sulfóxido Ionizado e seu fragmento CH_3OS^+

Fábio Cesar Gozzo (IC) e Marcos N. Eberlin (PQ) - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) - Instituto de Química - Campinas - SP

A fragmentação por perda de metila a partir do dimetil sulfóxido (DMSO) ionizado pode gerar um íon de composição CH_3OS^+ (m/z 63) através de quatro caminhos competitivos (íons **I-IV**). A fragmentação do íon não-rearranjado (**I**) ou a perda do grupo metila ligado ao oxigênio a partir do íon (**III**) deveriam levar a formação do cátion metil sulfenila, $\text{CH}_3\text{-S} \equiv \text{O}^+$ (**1**), um análogo de enxôfre do cátion acetila que ainda não foi caracterizado como uma espécie estável em fase gasosa. Acredita-se, porém, que o isômero $\text{CH}_2=\text{S}=\text{OH}^+$ (**2**) é o íon formado devido à isomerização de **I** através de uma migração [1,2-H] formando **II** e sua consequente fragmentação. O fato do íon de m/z 63 se fragmentar por perda de água tem servido para corroborar à formação de **2**. Uma interpretação alternativa para esta fragmentação poderia ser que o íon **1** é gerado, mas a sua instabilidade leva a ocorrência da isomerização **1**→**2**.

Neste trabalho estudamos as reações íon/molécula com 2-metil-1,3-dioxano do íon de composição CH_3OS^+ gerado a partir do DMSO ionizado. A ocorrência da reação de adição de oxirano¹ indica que ao contrário do que tem sido proposto, **1** é realmente o íon gerado. Cálculos teóricos *ab initio* foram então realizados para se estudar os processos de fragmentação e isomerização do DMSO ionizado. As estabilidades relativas dos quatro isômeros (**I-IV**) foram determinadas e as barreiras de interconversão entre eles estimadas através de cálculos de estados de transição. Os processos de interconversão de onze isômeros de fórmula CH_3OS^+ foram também estudados.

Os cálculos confirmam os resultados experimentais pois mostram que o íon **1** deve ser formado diretamente a partir de **I** ou pela perda da metila ligada ao oxigênio de **III**, o íon rearranjado mais estável. O íon **1** se constitui uma espécie iônica estável e sua isomerização para **2** é dificultada por uma barreira relativamente alta de energia (52.4 Kcal/mol). As estabilidades relativas do cátion fenil sulfenila $\text{Ph-S} \equiv \text{O}^+$ e seu isômero $\text{S}=\text{O}^+\text{-Ph}$ foram também investigadas por cálculos *ab initio*.



Referência:

1. Eberlin, M.N. ; Cooks, R.G *Org. Mass Spectrom.* 1993, 28, 679

Aplicação de modelos de eletronegatividade e do método de equilibração de cargas para interpretação de intensidades vibracionais

Paulo H. Guadagnini (PG) e Roy E. Bruns (PQ),
Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - Campinas - SP

O método de equilibração de cargas, proposto recentemente¹, é um método de cálculo de cargas atômicas pontuais. As cargas atômicas $q_1, q_2 \dots q_N$, numa molécula de N átomos, são calculadas com base nas eletronegatividades atômicas definidas como

$$\chi_a(q_1, q_2, \dots, q_n) = \chi_A^0 + J_{AA}^0 q_a + \sum_{A, B} J_{AB} q_B$$

onde χ_{AO} , J_{AAO} e J_{AB} são, respectivamente, a eletronegatividade de Mulliken, a dureza definida por Parr² e o potencial repulsivo de Coulomb entre as densidades de carga centradas nos átomos A e B. As cargas atômicas calculadas utilizando-se este método reproduzem satisfatoriamente o momento dipolar de uma grande variedade de moléculas. Neste trabalho, foi estudada a viabilidade da utilização deste método para o cálculo de tensores polares e da derivada do momento dipolar em relação à coordenada normal s , a qual é diretamente proporcional à raiz quadrada da intensidade vibracional da $s^{\text{ésima}}$ banda fundamental.

Os termos J_{AB} são calculados através da integral de Coulomb $\langle \phi_{nsA} \phi_{nsA} | \phi_{nsB} \phi_{nsB} \rangle$, onde ϕ_{nsA} é uma função de Slater ns centrada no átomo A que possui o orbital de valência mais externo sendo ns , np ou nd . O cálculo de cargas atômicas, momentos dipolares e tensores polares atômicos foram implementados num programa computacional que lê como entrada a matriz Z da molécula a ser estudada.

Foram efetuados cálculos para um grupo de halometanos e moléculas diatômicas que possuem dados experimentais disponíveis. Para a grande maioria dos casos estudados os sinais das derivadas calculadas pelo método concordam com o sinal experimental. Além disso, a tendência dos valores numéricos calculados estão de acordo com a observada experimentalmente.

Conclui-se que o método de equilibração de cargas pode fornecer valores qualitativamente consistentes de cargas atômicas e derivadas dipolares, podendo-se portanto interpretar as intensidades vibracionais em termos das eletronegatividades atômicas definidas na equação acima.

Referências:

1. Rappé, A.K.; Goddard, W.A.III, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 3358.
2. Parr, R.G.; Pearson, R.G., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 7512.

O critério de mínima energia no aprimoramento de Funções de Base (GTO Centradas nos Núcleos) modeladas segundo o Teorema de Hellmann-Feynman

Julio M. Trevas dos Santos(PG), Paulo H. Guadagnini(PG) e Rogério Custodio(PG)
Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, UNICAMP - SP

A utilização do método da coordenada geradora, permite que funções de base GTO conhecidas sejam modificadas de modo que o teorema de Hellmann-Feynman seja satisfeito e que a função de onda apresente um comportamento assintótico bem descrito na região de valência¹. Porém, esse processo pode gerar uma perda de energia eletrônica em relação a função de base original. O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito da inclusão de um parâmetro variacional, de modo a minimizar a perda de energia total e não interferir negativamente nos critérios descritos acima. Um único parâmetro de escalonamento (η) foi utilizado para todos os expoentes da função de base, exceto para a primitiva mais difusa, que foi mantida fixa no espaço de expoentes. O parâmetro foi ajustado em átomos isolados e em moléculas na geometria de equilíbrio.

O método foi aplicado em funções de base modificadas provenientes das bases de Huzinaga-Dunning (HD) dos seguintes elementos: H, C, N, O, Cl. Todos os cálculos foram efetuados utilizando-se os programas Gamess e Gaussian/92. Na Tabela 1 encontra-se um exemplo para o cloro.

Tabela 1. Energias totais (E), comprimentos de ligação de equilíbrio e campo elétrico (F) para a molécula de Cl₂ no estado fundamental calculadas com a função de base de Huzinaga-Dunning (D95) e adaptações desta a nível Hartree-Fock.

base	E(ua)	R _e (#)	F(ua)
HD original	-918.86122	2.18526	0.086355
HD descontraida	-918.86722	2.18526	0.061236
HD modificada	-918.80866	1.97774	0.003629
HD modificada + $\eta = 1.08363$	-918.82568	1.97359	0.002903

Verificou-se que, para os sistemas estudados, o parâmetro variacional, além de melhorar a energia total em relação a base D95 modificada, proporcionou um campo elétrico melhor do que o calculado com a base modificada sem ajuste deste fator de flexibilização. Fixando-se a gaussiana mais difusa, pode-se preservar uma descrição assintótica correta da função de onda na região de valência.

Referência:

1. R. Vianna, R. Custodio, H. Chacham e J. R. Mohallen, *Int. J. Quantum. Chem. Sym.* **26**, 311 (1992).

Estudo teórico da reatividade de o-Diazoquinonas frente a Enaminonas

Luciana J.O. Figueiredo (PG) e Concetta Kascheres (PQ), Departamento de Química Orgânica - Instituto de Química - UNICAMP

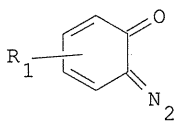
O estudo teórico/experimental da reatividade de diazoacetonas e enaminonas tem despertado o interesse de nosso grupo de pesquisa, possibilitando-nos confrontar resultados experimentais com expectativas teóricas de reatividade.

O presente trabalho procura aplicar o conceito de reações governadas por orbitais moleculares de fronteira às reações de o-diazoquinonas (1) com enaminonas (2). Diazoquinonas possuem reatividade diversificada e enaminonas podem sofrer ataques tanto nucleofílicos quanto eletrofílicos, daí nosso interesse nestes tipos de estrutura.

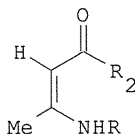
1a - 1f: R = Me, Cl, NO₂ ; 2a - 2d: R₁= Me, OEt e R₂= Me, t(bu); 3a - 3m: R = Me, Cl, NO₂ ; R₁= Me, OEt, ; R₂= Me, t(bu).

Verificamos a influência de substituintes doadores e retiradores de densidade eletrônica na reatividade de o-diazoquinonas 1 (frente a enaminonas 2) a nível semi-empírico (AM-1/MOPAC-6) com complementações a nível ab initio (Gamess/92 e Gaussian/92), utilizando o conjunto de base 4-31G.

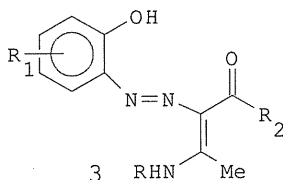
Estas reações são controladas pela interação LUMO(1)-HOMO(2) e os produtos de reação (3), obtidos experimentalmente, confirmam as expectativas teóricas de reatividade (segundo a análise de coeficientes nos orbitais moleculares de fronteira). Estados de transição calculados via AM-1 complementam nossa proposição mecanística para a formação de 3, cujas estruturas também foram otimizadas. A estrutura calculada via AM-1 de 3j, por exemplo, vai totalmente de encontro à estrutura observada por difração de raios-X.



1



2



3

Estudo do erro das Forças de Hellmann-Feynman em sistemas representados por pseudopotenciais

Marcelo Giordan(PG) e Rogério Custodio(PQ)
 Instituto de Química - UNICAMP - São Paulo - e-mail: marcelo@iqm.unicamp.br ;
 roger@iqm.unicamp.br

O custo computacional de cálculos *ab initio* pode ser reduzido através da substituição dos elétrons de camadas internas por pseudopotenciais. Dessa forma, sistemas moleculares contendo átomos pesados podem ser estudados, mantendo-se uma precisão considerável para os valores de propriedades químicas que dependam da distribuição eletrônica na região de valência. Porém, bases para serem usadas com pseudopotenciais são em geral otimizadas em átomos e posteriormente utilizadas em sistemas mais complexos. Utilizando-se o conceito de função peso, proveniente do Método da Coordenada Geradora (MCG), pode-se estabelecer valores de corte para conjuntos de expoentes s e p que descrevam apenas a região de valência a partir da qual o pseudopotencial não exerce qualquer influência sobre o sistema. Forças eletrostáticas de Hellmann-Feynman (ou o campo elétrico sobre cada núcleo) tem sido empregadas para facilitar a inclusão de funções de polarização em sistemas multieletrônicos com todos os elétrons. Entretanto, para sistemas representados por pseudopotenciais, os programas *ab initio* existentes simplesmente calculam as forças de Hellmann-Feynman ou campos elétricos apenas considerando as funções de valência, sem levar em consideração a separação entre as funções internas e as de valência. Neste trabalho, procura-se investigar o comportamento do erro no cálculo de campos elétricos calculados com pseudopotenciais. Estudaram-se moléculas diatômicas X_2 , onde $X = B, C, N, O$ e F no seu estado fundamental. A Tabela 1 exemplifica os resultados para a molécula de C_2 .

Tabela 1. Molécula de C_2 : geometria de equilíbrio (R_{eq}), energias dos orbitais moleculares (ϵ) e campo elétrico (F) sobre os núcleos. Dados em unidades atômicas.

Base	R_{eq}	$-\epsilon(2\sigma_g)$	$-\epsilon(2\sigma_u)$	$-\epsilon(2\pi_u)$	F
(11,7,7) ^{++a}	2.341	1.06398	0.51669	0.45841	0.00158
(5,6,7) ^{++b}	2.341	1.06622	0.51726	0.45822	0.04995
(11,7,7) ^{++c}	2.341	1.06532	0.51700	0.45836	0.04836 0.00159

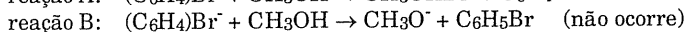
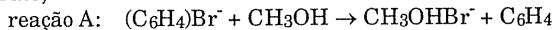
a) Cálculo envolvendo todos os elétrons; b) cálculo empregando pseudopotencial e c) cálculo empregando pseudopotencial em um único átomo.

A Tabela 1 mostra que, enquanto propriedades como geometria e energias orbitais são muito bem representadas pelo uso de pseudopotenciais, o campo elétrico apresenta um erro considerável. Verificou-se que este erro não é constante, mas varia com o geometria molecular. Isto sugere que o uso de forças de Hellmann-Feynman para construir-se bases ou para serem usadas em qualquer outro tipo de modelo, que faça uso dessas forças empregando pseudopotenciais, deve ser manipulado com cautela. Estudos sistematicos desse erro encontram-se em andamento.

Estudo teórico de complexos Brometo-Benzino

Nelson Henrique Morgon (PG) e Rogério Custodio (PQ), Instituto de Química, Depto. de Físico-Química - UNICAMP - Campinas - São Paulo e José M. Riveros (PQ), Instituto de Química - Universidade de São Paulo - São Paulo

Evidências experimentais¹ em reações com íons $C_6H_4X^+$, com $X = F, Cl, Br$ e I , sugerem que espécies do tipo $C_6H_4F^+$ e $C_6H_4Cl^+$ comportam-se como ânions e $(C_6H_4)Br^-$ e $(C_6H_4)I^-$ como complexos haletos-benzino. O $(C_6H_4)Br^-$, interesse deste estudo, reage preferencialmente em fase gasosa, com um substrato mais ácido, pela transferência do haleto do que pela abstração pura e simples de próton do substrato,



O complexo formado como proposto na Referência 1 possui o Br^- coordenado perpendicularmente à tripla ligação. Estudo teórico das possíveis estruturas para $(C_6H_4)Br^-$ nos estados singlete e triplete foram realizados empregando-se bases *double zeta* de Huzinaga-Dunning no C e H, uma função de base especialmente desenhada através do método da coordenada geradora² para o Br^- empregando pseudopotencial de Hay-Wadt³. Todos os cálculos foram efetuados utilizando-se o programa Gaussian/92⁴. Eliminando-se os efeitos ocasionados pelo erro de sobreposição de base (BSSE) observou-se que existe uma tendência repulsiva entre o Br^- e o benzino, não havendo a formação do complexo. A presença de um complexo $(C_6H_4)Br^-$ foi analisada através de outras estruturas, como os isômeros que apresentam o Br^- interagindo com o benzino, através de uma ponte com o hidrogênio, em *orto* ou *meta* a ligação triplíce. A Tabela I mostra através das energias nas geometrias de equilíbrio das diferentes espécies complexadas a diferentes níveis de cálculos onde observa-se que o complexo contendo o Br^- coordenado ao H em *orto*, é mais estável que os outros complexos sugeridos e que a espécie aniônica no estado singlete é o isômero mais estável.

Tabela I - Energia total (em ua) dos estados singlete (S) e triplete (T) dos compostos anion (A) e complexos^a Brometo-Benzino (Br-B), utilizando pseudopotencial sobre o Br.

Nível	Br-B(A-S)	Br-B(A-T)	Br-B(C-S)	Br-B(C-T)	Br-B(O-S)	Br-B(M-S)
HF	-242.4398	-242.3693	-242.3999	-242.4163	-242.4224	-242.4064
MP2	-243.2680	-243.1603	-243.2367	-243.1918	-243.2546	-243.2460
MP4(DQ)	-243.2957	-243.1995	-243.2568	-243.2278	-243.2751	-243.2644
R(Å) ^b	2.023	1.973	3.721	2.715	2.470	2.651

- a. Brometo coordenado à tripla ligação (C), complexos via ponte de hidrogênio, em *orto*- (O) e em *meta*- (M).
b. a menor distância em Å entre o Br^- e o anel a nível MP4(DQ).

Referências:

- Linnert, H. V. and Riveros, J. M., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*1 (1993) 48. *ibid* (1989) 3118.
- Custodio, R., Davis, W. M. and Goddard, J. D., (submetido).
- Hay, P. J. and Wadt, W. R., *J. Chem. Phys.*82 (1984) 270, 284.
- GAUSSIAN 92, Revision C, M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1992.

Propriedades moleculares de Alcalóides Pirrolizidínicos: estudos semi-empírico e *ab initio* de bases necinas

Marcelo Giordan (PG) e Rogério Custódio (PQ), Instituto de Química - UNICAMP - Campinas - SP - Brasil; José Roberto Trigo (PQ), Depto. de Zoologia, Instituto de Biologia - UNICAMP - Campinas - SP - Brasil - e-mail: marcelo@iqm.unicamp.br; trigo@iqm.unicamp.br; roger@iqm.unicamp.br

Alcalóides pirrolizidínicos (PAs) são compostos geralmente constituídos de uma base necina esterificada por um ácido néico. Estes alcalóides, encontrados geralmente na forma de N-óxidos em plantas das famílias Apocynaceae, Asteraceae, Boraginaceae e Leguminosae, apresentam atividade tóxica, farmacológica e ecológica. PAs podem ser macrocíclicos, mono ou diésteres, apresentando ou não uma dupla ligação na posição 1,2 da base necina.

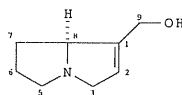
O estudo das propriedades moleculares de PAs tem como objetivo correlacionar estas propriedades com fenômenos biológicos característicos destes alcalóides. Inicialmente foram efetuados cálculos semi-empíricos de otimização de geometria somente para as bases necinas (Figura. 1) que constituem a maioria destes PAs. Otimização de geometria utilizando-se o método semi-empírico AM1 forneceram estruturas com anéis de 5 membros praticamente planares. Resultados para calor de formação (ΔH_f) e momento dipolar (μ) das bases necinas encontram-se na tabela abaixo.

Tabela 1. Calor de Formação (Kcal/mol) e Momento Dipolar (Debye) de bases necinas.

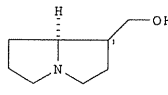
Base	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ΔH_f	-26,1	-59,5	-60,0	-74,7	-71,7	-103,7	-102,6	-100,5	-100,2
μ	2,82	1,79	0,76	3,02	2,60	1,40	1,59	3,88	1,17

Observa-se em alguns casos que a diferença entre os calores de formação de um mesmo diastereoisômero é menor que 1,0 Kcal/mol, não excedendo entretanto 3,5 Kcal/mol. Quanto aos valores de momento dipolar, observa-se uma variação mais significativa entre os resultados para um mesmo diastereoisômero. Já os valores de cargas sobre os átomos não possuem diferenças significativas entre os mesmos elementos de diferentes diastereoisômeros.

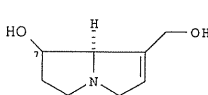
Cálculos *ab initio* utilizando pseudopotenciais indicam a tendência de torsão dos anéis das bases necinas, contrariando os resultados semi-empíricos para a geometria molecular. Cálculos *ab initio* e semi-empíricos para os PAs encontram-se em andamento.



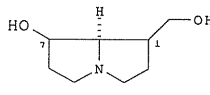
1. (-)-suspindina



2. 1S: (-)-isoretroreconanol
3. 1R: (-)-tranquelantamida



4. 7R: (+)-retroreconina
5. 7S: (-)-hiliotridina



6. 7S, 1R: (-)-hastanecina
7. 7R, 1R: (-)-turneforcidina
8. 7S, 1S: (-)-dihidroxieliotridina
9. 7R, 1S: (-)-platinecina

Figura 1.
Bases necinas.

Influence of polarization functions on atomic properties of bridge N and H atoms of HCN...HCN

Nelson H.Morgan (PG) and Rogerio Custodio (PQ), Instituto de Química - UNICAMP - Campinas - São Paulo; J.G.R.Tostes (PQ), Departamento de Físico-Química - Universidade Federal Fluminense - UFF - Niterói - Rio de Janeiro, and C.A.Taft(PQ), Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, CBPF - Rio de Janeiro - RJ

The effect of different types of core and valence polarization functions on the equilibrium geometry, electric fields and Mulliken charges of HCN...HCN was investigated. Basis sets for C, N and H were designed from the 6-31G basis sets. The new bases seek to satisfy the Hellmann-Feynman theorem and to describe properly the asymptotic behaviour of the wavefunction in the valence region. The properties calculated at the MP2 level of theory for the dimer using these improved basis sets were taken as reference. Three different sets of polarization functions were investigated with the original 6-31G basis set and used in the calculation at the SCF level of theory of the HCN dimer. The best agreement between the polarized 6-31G basis set and the reference basis set was reached when polarization functions were modeled from a combination of Pople's original polarization functions and Hellmann-Feynman one. The best agreement with the reference basis set occurs when H and N at the bridge are polarized. Correlation effects are not as important for HCN..HCN dimer as it is for HCN..HF. Basis set superposition error has a pronounced effect on the dimer properties.

Apoio: CNPq

An analysis of the Slater type functions in the frame of the generator coordinate method

Nelson H. Morgon(PG) and Rogério Custodio(PQ), Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - Campinas - São Paulo, and José R. Mohallen(PQ), Departamento de Física - ICEX - Universidade Federal de Minas Gerais - Belo Horizonte - Minas Gerais

The generator coordinate method assumes that the one electron functions are represented as an integral transform:

$$\Psi_i(1) = \int f_i(\alpha) \Phi_i(1, \alpha) d\alpha \quad 1$$

where ϕ_i and f_i are generator and weight functions, respectively, and α , the generator coordinate. Application of Eq.1 in a self-consistent field escheme leads to the integral version of the Hartree-Fock equations. The discretization of these equations when Slater type functions are used as generator functions require more flexible geometric sets than for gaussian functions. Reliable Slater basis sets were obtained by the geometric sequence:

$$\alpha(k) = a \cdot b^{(N-1) \cdot c}, \quad N = 1, 2, \dots \quad 2$$

The application of this geometric sequence for atoms of the second and third period of the periodic table and the H₂ molecule provided: a) accurate total energies with a small number of primitives, b) absence of oscilation in the weight functions for large number of primitives and c) minimization of the linear dependence problems. The greater degree of variational freedon needed by the Slater geometric set when compared with gaussian calculations is due to the highly localized character of the Slater weight functions for inner orbitals.

Apoio: CNPq

Velocidade de transmissão de dados: NFS x Paralelismo

Nelson Henrique Morgon e Pedro Antonio Muniz Vazquez, Instituto de Química -
Universidade Estadual de Campinas - São Paulo

Uso de estações de trabalho tem-se tornado bastante popular nos laboratórios computacionais. Alguns fatores, como o baixo custo, manutenção e principalmente a possibilidade de utilizá-las em rede tem contribuído para isto. Sua utilização tem sido verificada em várias atividades científicas; na química, por exemplo, uma de suas principais aplicações está em cálculos de estruturas eletrônicas e como neste caso obtém-se um número grande de integrais de repulsão eletrônica de 2 elétrons, procurou-se verificar a eficiência de transmissão destas integrais entre uma máquina remota e uma máquina servidora, utilizando NFS (*Network File System*) contra paralelização através do sistema PVM (*Parallel Virtual Machine*), um sistema de *software* que possibilita a utilização de um conjunto de computadores heterogêneos em paralelo, através da coordenação de atividades inter-máquinas. Usando como modelo conjuntos de dados de 100 a 1.000.000 *bytes* verificou-se a velocidade de transmissão destes dados em uma rede arquitetura paralela mista composta por máquinas SPARCstations e RISC/6000 ligadas por *ethernet* e em um *cluster* de máquinas IBM RISC/6000 560 conectadas por *token-ring*. Pelos resultados da Tabela I, observa-se que paralelismo apresenta vantagens significativas sobre NFS quando se tem grandes conjuntos de dados. Independente do tipo de ligação entre os computadores, os tempos gastos de comunicação entre as máquinas *host* e *nodes* são importantes apenas quando se faz a transmissão de pequenos pacotes de dados.

Tabela I - Velocidade de transmissão (em Kb/s) de diferentes conjuntos de dados usando diferentes tipos de rede e configurações.

Rede	1Kb		1Mb	
	NFS	PVM	NFS	PVM
mista ^a	25,0	50,0	20,9	99,6
cluster ^b	50,0	100	40,1	117,0

a. rede composta por 1 SPARCserver 330 (servidora), 2 SPARCstations 1+ e 2 IBM RISC/6000 320H (clientes) conectadas por *ethernet*.

b. cluster de 5 máquinas IBM RISC/6000 560 (1 *host* e 4 *nodes*) conectadas por *token-ring*.

Basis set design for van der Waals Complexes using the generator coordinate method

Rogério Custodio(PQ) and Paulo H. Guadagnini(PG), Instituto de Química, Departamento de Físico-Química - UNICAMP - Campinas - SP - Brazil; Beatrice Bussery(PQ), Laboratoire de Spectrométrie Ionique et Moléculaire - Université Lyon I - France, and John D. Goddard(PQ), Guelph-Waterloo Centre for Graduate Work in Chemistry - Department of Chemistry and Biochemistry - University of Guelph - Ontario - Canada

A recent procedure based on the generator coordinate method (GCM)¹ has been used to generate basis sets adapted to molecules. In this work basis sets to be used in a van der Waals complex, LiH...He, were studied. The basis sets were initially built starting from a set of arbitrary uncontracted s meshes and adapted to the diatomics Li₂(¹Σ_g⁺), H₂(¹Σ_g⁺), He₂(³Σ_u⁺). Three criteria have been satisfied simultaneously: a) minimum energy criterion, b) the Hellmann-Feynman theorem and c) the correct asymptotic behaviour of the wavefunction in the valence and inner regions. The Li inner electrons were changed to a pseudopotential and the same basis set developed for all electron calculation used. The analysis of the linear combination of atomic orbital coefficients - LCAO (weight functions) showed a precise cutoff of the basis set for Li in the inner region when the pseudopotential was used. This basis set presented the same qualitative total energy at the Hartree-Fock and fourth order Moller-Plesset (MP4) level of theory than all electron calculation. The LiH...He MP4 calculations of the energy surface showed two minima for the linear LiH...He and He..LiH. The excellent agreement between MP4 all electron and MP4 with pseudopotential calculations shows that: a) the same basis set adjusted for all electron calculation can be adapted in a calculation using pseudopotential preserving the same level of accuracy and b) the core polarization is a minor effect on this system.

Referência:

1. Vianna, R.Custodio, H.Chacham e J.R.Mohallen, Int.J.Quantum.Chem.Sym.26, 311 (1992).

Valence basis sets for Tellurium: weight functions as a basis set development tool and initial molecular applications

Rogério Custodio (PQ), Instituto de Química - Departamento de Físico-Química - UNICAMP - São Paulo - Brazil; William M. Davis (PG) and John D. Goddard (PQ), Guelph-Waterloo Centre for Graduate Work in Chemistry - Department of Chemistry and Biochemistry - University of Guelph - Ontario - Canada

Pseudopotentials are a reliable *ab initio* method of treating large molecules containing heavier elements. To improve the valence basis sets used along with pseudopotentials, we present a simple procedure to modify such basis functions based on analysis of the associated weight functions. Tellurium was chosen as a specific test element and a basis set prepared to complement a relativistic core pseudopotential. Valence basis sets to be combined with core electron pseudopotentials were also developed for the elements Se, S, N, O, C and F. Tests were performed and the results compared to predictions using other basis sets. The constructed basis sets give generally good agreement with experiment and with results using established basis sets. The results for the C_{2v} and D_{3h} forms of the X_3 molecules ($X = S, Se, Te$) using second order Møller-Plesset perturbation theory and with the newly constructed basis sets are comparable to those using multi configurational self-consistent field and other basis sets but with significantly reduced computer time requirements.

Apoio: FAPESP

Estudo teórico do mecanismo de degradação de 5,10,15,20-Tetrafenil-21H,23H-Porfina (TPP)

Marco A. Alves da Silva(PG) e David E. Nicodem(PQ)
Instituto de Química - Departamento de Química Orgânica
Universidade Federal do Rio de Janeiro, - Rio de Janeiro - RJ

A TPP é um corante muito utilizado em reações fotossensibilizadas, devido as suas características físico-químicas favoráveis a formação de oxigênio singlete. Porém, um inconveniente consumo desta substância ocorre quando uma solução da mesma em tetracloroeto de carbono saturado com oxigênio é irradiada por uma fonte luminosa bastante intensa. Evidências experimentais indicam que a TPP reage com fogsênio (COCl_2) gerado *in situ*, produzindo uma espécie intermediária (TPPH_2^{++}) a degradação total.

Com o intuito de se ter uma previsão teórica sobre um mecanismo proposto para tal reação de degradação do corante em questão, foram desenvolvidos cálculos de orbitais moleculares do tipo pi, utilizando-se o método semi-empírico PPP encontrado no programa PCModel (V3.0). Devido a limitação, de que o sistema pi a ser analisado consista de no máximo 40 (quarenta) átomos, imposta pelo programa ora disponível, teve-se que utilizar a 21H,23H-Porfina(P) como modelo para a TPP; sem, no entanto, que houvesse perda qualitativa na troca da molécula alvo, já que os anéis fenílico e porfirínico não são coplanares. Foi utilizado, também, a rotina "DOCK" existente neste programa para encontrar a configuração espacial da interação mais estável entre a molécula de fogsênio e as moléculas alvo.

Os cálculos processados para a espécie P (simetria D_{4h}) e para a espécie PH_2^{++} (similar à (TPPH_2^{++}) - simetria D_{2h}) resultaram na não participação dos átomos de nitrogênio para a composição do orbital HOMO de ambas as espécies, enquanto que no orbital LUMO a participação dos átomos de N é maior que os outros átomos que compõem as ligações duplas. Já os cálculos utilizando a rotina "DOCK" forneceram uma energia de interação entre COCl_2 e P muito mais estável (-38,23 kcal/mol no estado fundamental e -55,18 kcal/mol para o estado excitado) do que entre COCl_2 e PH_2^{++} (66,54 kcal/mol no estado fundamental e 45,86 kcal/mol no estado excitado). A entalpia de formação das espécies resultantes da reação de P com COCl_2 é exotérmica (-135,532 kcal/mol para a espécie carbomilada nos nitrogênios 21 e 23 e -214,428 kcal/mol para a espécie carbonilada nos nitrogênios 21 e 22), enquanto que as espécies formadas a partir da reação entre PH_2^{++} e COCl_2 têm entalpia de formação endotérmica (456,452 kcal/mol e 359,082 kcal/mol, respectivamente).

Os resultados obtidos indicam que: (1^o) a reação entre TPP e COCl_2 não necessita de luz para ocorrer (suposição esta confirmada por fato experimental) e (2^o) a espécie TPPH_2^{++} deve reagir com outra espécie diferente de COCl_2 .

On the photophysics of conjugated polymers

*Z.G. SOOS (PQ), Department of Chemistry - Princeton University - Princeton - Usa;
D.S. GALVÃO (PQ), Bell Communications Research, Red Bank - Usa and Bell
Communications Research - Usa; S. RAMASESHA (PQ), Department of Chemistry -
Princeton University - Princeton - Usa and Solid State and Structural Chemistry Unit -
Indian Institute of Science - India; and S. ETEMAD (PQ),
Bell Communications Research - Usa*

Strong fluorescence is linked to the nature of the lowest singlet excitation. We show that strong fluorescence can be associated with a lowest singlet excitation S_1 , that is dipole allowed on the band side, while S_1 became two-photon allowed on the correlated side. We have analyzed the crossover (S_1/S_2) from band to correlated behavior in alternating Hubbard and Pariser-Parr-Pople (PPP) chains in terms of elementary triplet and singlet excitations.

New crystalline Carbon phases

R.H. Baughman (PQ), Allied Signal Inc. - Research And Technology Morristown - USA, and D.S. GALVÃO (PQ), Allied Signal Inc. - Research And Technology Morristown - USA and Instituto De Física - Unicamp - CAMPINAS - SP - BRAZIL

Structure and properties for new predicted tridimensional carbon phases, called tubulanes, are calculated. These phases are shown to be possible reaction products of single-layer and multiple-layer carbon tubules. One such phase has a predicted bulk modulus which is within 6% of that of diamond, and a predicted heat of formation which is much lower than for either the C₆₀ fullerene or other previously characterized non-diamond-like phases containing only sp³ carbons. The results were obtained using molecular mechanics and molecular dynamics.

Importância dos Tautômeros no Comportamento químico da Tetraciclina e na análise de suas propriedades ácido/base

Hélio Anderson Duarte (PG) e Eucler B. Paniago (PQ), Departamento de Química - ICEx - UFMG - Belo Horizonte - MG e Alfredo Mayall Simas (PQ), Departamento de Química Fundamental - CCEN - UFPE - Recife - PE

A tetraciclina é um antibiótico de largo espectro descoberto em 1953 e que vem sendo intensamente usado e estudado desde então. A molécula de tetraciclina e as de seus derivados apresentam duas conformações estáveis: estendida e dobrada, que foram determinadas cristalograficamente. A tetraciclina apresenta ainda três pK_a 's diferentes em solução aquosa: $pK_{a1} = 3,33$; $pK_{a2} = 7,75$ e $pK_{a3} = 9,61$. Apesar disso, pelo elevado grau de complexidade de sua molécula, vários aspectos de seu comportamento químico ainda são pouco compreendidos. Há incertezas na literatura quanto à associação destes pK_a 's aos respectivos sítios de protonação. Além disso, há várias dúvidas sobre os sítios de coordenação de metais pela tetraciclina.

Neste trabalho, identificamos na molécula de tetraciclina a possibilidade de quatro desprotonações que deveriam estar associadas a quatro pK_a 's diferentes e não a apenas três. Além disso, levantamos a possibilidade da existência de um equilíbrio químico muito complexo entre os diversos tautômeros da tetraciclina em cada um de seus estágios de protonação ou desprotonação. Utilizamos o método AM1 para efetuar o estudo, tendo otimizado completamente a geometria de todos os 64 possíveis tautômeros desta molécula em seus vários estágios de protonação, tanto na conformação dobrada quanto na estendida. Posteriormente repetimos todos os cálculos simulando o efeito do solvente pela método do campo de reação auto-consistente implementado no programa MOPAC 5. Assim, 256 cálculos moleculares foram realizados

Os resultados indicaram que os diversos tautômeros, tanto em fase gasosa quanto em solução, se caracterizam por apresentar pequenas diferenças de energia e grandes diferenças em seus momentos dipolares. Com isto foi possível entender o porquê da mudança de conformação da tetraciclina do meio aquoso para o não-aquoso. Os resultados dão total respaldo à idéia aqui defendida de que o equilíbrio químico entre as diversas formas tautoméricas pode explicar o comportamento versátil desta molécula, que, assim, pode facilmente trocar de conformação e de tautômero (variando suas ligações químicas) dependendo do meio e da interação pretendida, quase sempre adotando uma forma adequada a cada situação. Isto, do ponto de vista deste estudo, é a causa de a interpretação dos dados experimentais ser tão complexa e controversa.

De acordo com nossos cálculos, a primeira desprotonação deve ocorrer no grupo dimetilamônio e a segunda desprotonação no grupo tricarbonil localizado no mesmo anel, justamente o oposto do normalmente aceito (porém não inteiramente comprovado) na literatura. Nossos cálculos indicam ainda que a terceira e uma quarta desprotonações ocorrem nos sítios localizados nos três outros anéis e que o pK_{a4} deveria se situar ao redor de 13.

Medidas potenciométricas e espectrofotométricas foram então realizadas com o objetivo de redeterminar as constantes de desprotonação da tetraciclina. A existência de uma quarta desprotonação foi nitidamente evidenciada pela análise dos espectros de absorção no ultravioleta e no visível, confirmando assim os resultados dos cálculos teóricos. As constantes aqui determinadas foram: $pK_{a1} = 3,2$; $pK_{a2} = 7,5$; $pK_{a3} = 9,2$ e $pK_{a4} = 12,2$. Experimentos estão sendo planejados para determinar de maneira inequívoca o sítio da primeira desprotonação e também para evidenciar a existência de várias formas tautoméricas em equilíbrio e que se modificam conforme o meio e a interação.

Apoio: CNPq, FINEP, PADCT, CAPES

Estudo teórico do AZT

Cláudia R.G. Holder (IC) e S.E. Galembeck (PQ), Dpto de Química - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto USP; e A.C. Pavão (PQ), Dpto de Química Fundamental - Universidade Federal de Pernambuco

AIDS é uma doença recentemente descoberta e para a qual ainda não foi encontrada a cura. Remédios como o AZT, embora frequentemente utilizados, não são totalmente eficazes, pois não levam à cura do paciente e, além disso, podem produzir diversos efeitos colaterais, como anemia¹. Assim, torna-se necessária a procura de drogas mais eficazes e menos tóxicas e, para isso, é preciso conhecermos os fatores responsáveis por essas características.

Considerando sua atividade em relação ao vírus HIV, estudamos inicialmente o AZT e derivados². Utilizando um VAX 6620 do Núcleo de Processamento de Dados da UFPE e o programa MOPAC, otimizamos as geometrias do AZT e de suas formas hidroxiladas através do método semi-empírico AM1. Os valores de HOMO, LUMO e calor de formação para as espécies estudadas estão na tabela abaixo:

	H _f (kcal)	HOMO	LUMO
AZT	-93,7	-9,69	-0,39
AZT(OH)	-100,15	-9,15	0,44
AZT(OH) ₂	-100,22	-8,60	1,05

Considerando os calores de formação, verificamos que as formas hidroxiladas são mais estáveis e, portanto, podem ser metabólitos do AZT. Podemos observar, ainda, que o valor do HOMO calculado para o AZT(OH)₂ é relativamente alto, indicando que se trata de uma espécie nucleofílica. Dessa forma ela pode ser capaz de se incorporar ao DNA, substituindo uma das bases do nucleotídeo, que é a forma de atuação do AZT observada experimentalmente. A análise das cargas atômicas de Mulliken mostra que o nitrogênio da extremidade da cadeia lateral é o mais negativo dentre os três N ligados entre si, podendo ser um dos centros reativos da molécula. Outros resultados envolvendo um modelo de interação do AZT e metabólitos com o DNA também serão apresentados.

Referências:

1. C.K.Chu, R.F.Schinazi, B.H.Arnold, D.L.Cannon, B.Doboszewski, V.B.Bhaddi and Z.Gu, *Biochem. Pharm.* **37**, 3543 - 3548, 1988
2. James A. Warshaw and Kyoichi A. Watanabe, *J. Med. Chem.* **33**, 1663 - 1666, 1990

Apoio: PET / CAPES

Compostos mesoiônicos: novas estruturas para síntese

Alfredo M. Simas (PQ) e Gustavo L. C. Moura (IC), Departamento de Química Fundamental - Universidade Federal de Pernambuco - Recife - PE; Joseph Miller (PQ), LTF - Universidade Federal da Paraíba - João Pessoa - PB e Kung-Kai Cheung (PQ), Department of Chemistry - University of Hong Kong - Hong Kong

O conceito de compostos mesoiônicos tem se modificado ao longo dos anos. Desde 1938 com Schoenberg e 1949 com Baker e Ollis que compostos deste tipo são conhecidos e assim caracterizados. Em 1957 Baker e Ollis apresentaram uma primeira definição que, em 1976, sofreu uma revisão por Ollis e Ramsden. A partir daí o conceito de composto mesoiônico vem se aperfeiçoando. Recentemente determinamos a estrutura eletrônica e as propriedades de vários compostos mesoiônicos e não-mesoiônicos através de métodos semi-empíricos (AM1) e *ab-initio*, tanto a nível Hartree-Fock quanto MP2. Como resultado de nossos cálculos, surgiu uma nova definição, totalmente baseada em grandezas observáveis.

Desta forma, compostos mesoiônicos são aqueles caracterizados por:

- um anel plano de cinco membros com pelo menos uma cadeia lateral cujo átomo α também esteja situado neste plano, e
- valores elevados para os componentes lineares dos momentos dipolar, quadrupolar e octopolar da molécula ao longo da ligação entre o átomo α da cadeia lateral e o anel de cinco membros.

Nossos resultados mostraram também que, contrariamente ao aceito, compostos mesoiônicos não são necessariamente aromáticos; na realidade eles raramente o são.

Os poucos compostos mesoiônicos que foram sintetizados até o presente, apresentaram elevadas atividades farmacológicas para várias situações. Por isto, surge a necessidade de se conhecer todos os possíveis esqueletos de compostos mesoiônicos, estruturalmente estáveis, para síntese e testes. Para isto geramos e calculamos pelos métodos AM1 e SAM1 todas as estruturas de possíveis compostos mesoiônicos de acordo com nossa definição acima, onde a cadeia lateral, *CL*, pode ser O, S, NH e CH₂, o átomo do anel a ela ligado, *AA*, pode ser C ou N, e os quatro restantes do anel pentatômico podem ser C, CH, N, NH, O ou S.

O número total de compostos calculados foi 2448 assim distribuídos: 612 para cada *CL*, sendo, destes, 296 com *AA* igual a C e 316 com *AA* igual a N. O exame dos resultados permitiu, para cada classe (cada par *CL-AA*), uma identificação dos compostos mesoiônicos mais estáveis (alvos sintéticos), dos estruturalmente instáveis (inviáveis para síntese), e uma classificação dos demais. Cumpre notar que os mesoiônicos conhecidos não se revelaram os termodinamicamente mais estáveis de sua classe. Este fato torna promissora a síntese das inúmeras estruturas mesoiônicas muito mais estáveis encontradas.

Estudos teóricos da Carcinogênese Química

Marcelo B. C. Leão (Pg) e A. C. Pavão (PQ), Departamento de Química Fundamental - Universidade Federal de Pernambuco - Recife - PE

Uma questão que surge ao se fazer a análise dos diversos agentes químicos carcinógenos é que eles possuem estruturas que não guardam semelhanças entre si. O presente trabalho procura identificar, através de cálculos semi-empíricos AM1, propriedades eletrônicas comuns entre os vários agentes químicos carcinogênicos. Cálculos com otimização de geometria levam a uma energia do LUMO, relativamente baixa, para as substâncias com atividade carcinogênica. Estes resultados estão de acordo com a observação já bastante conhecida do carácter eletrofílico dos carcinógenos. Neste trabalho é proposto um modelo de interação entre o agente carcinógeno e o DNA, baseado na transferência de elétrons do HOMO do DNA para o LUMO do agente carcinogênico. Para a comprovação deste modelo foram realizados cálculos com as bases do DNA e seus nucleotídeos. Foram analisadas várias classes de agentes carcinogênicos, como por exemplo, a ação cancerígena do ciclamato e de seus metabólitos, a atividade das diversas nitrosaminas, o caso da elevada toxicidade das aflatoxinas, etc. A tabela abaixo ilustra algumas das diversas substâncias estudadas:

Carcinógenos	Hf(Kcal/Mol)	HOMO(eV)	LUMO(eV)
Benzopireno	87.52	-7.92	-1.11
AAtolueno	84.77	-8.31	-0.58
Criseno	76.22	-8.37	-0.79
Naftilamina	39.14	-8.23	-0.18
Patulina	-114.88	-9.81	-1.20
Soudam I	76.50	-8.57	-1.02
Met Soudam I	-4.38	-8.14	-0.23
Ac. Fenilglioxílico	-91.40	-10.25	-0.88
Hexaclorobenzeno	-7.82	-9.91	-1.04
Aflatoxina B1	-87.20	-9.25	-1.48
Furilfuramida	11.25	-8.35	-0.94

Em alguns casos de moléculas mais simples, realizamos cálculos ab initio UHF-631G** a nível MP2. Nos cálculos foram utilizados as facilidades computacionais do DQF e do NPD - UFPE (VAX 6620 e o VAX 8700)

Os resultados obtidos fornecem um caminho para a determinação qualitativa e quantitativa da atividade cancerígenas das substâncias químicas; podendo-se através de substituições na molécula aumentar ou diminuir essa atividade. Também estamos realizando estudos de epóxidos, radicais livres e da atividade protetora de substâncias como as vitaminas A, C e E.

Dizimação de orbitais em sistemas moleculares com uma Hamiltoniana AM1

Maurício D. Coutinho-Neto (PG) e A. Arnóbio S. da Gama (PQ). Dp de Química Fundamental - Universidade Federal de Pernambuco - Recife - PE

A teoria dos processos de transporte de carga em matéria condensada, estabelece que a velocidade da transferência de um elétron, entre um doador(D) e um receptor(A), separados por grupos intermediários(B), é proporcional ao quadrado de um elemento de matriz de interação eletrônica, V_{DA} . Diversos métodos tem sido utilizados para calcular V_{DA} em sistemas biológicos e moléculas modelo.

Considerando o tamanho dos sistemas de maior interesse: proteínas transportadoras de elétrons e sistemas biológicos organizados, uma estratégia de renormalização, associada ao método de funções de Green, tem sido considerada promissora. O procedimento de cálculo consiste na dizimação sucessiva de orbitais, reduzindo o sistema a uma representação de dois níveis, com uma interação efetiva V_{DA} .

Aplicações deste método, assim como de outros métodos baseados em teoria de perturbação, com uma Hamiltoniana tipo Huckel Estendido, tem sido bem sucedidas para reproduzir, e até prever, velocidades de transferência de elétrons em proteínas modificadas.

Neste trabalho, pela primeira vez, não limitamos as interações dos orbitais aos primeiros vizinhos. Foram utilizados parâmetros do programa de cálculo de orbitais moleculares AM1 e a geometria foi otimizada. Calculamos V_{DA} para sistemas moleculares, como o diaminobenzooctano, para o qual é conhecida a separação experimental entre os dois estados associados aos pares isolados dos nitrogênios, e estruturas similares. Reduzindo o sistema a um único supraorbital, obtivemos todo o espectro de energias e verificamos sua coincidência com o resultado do cálculo AM1.

Apoio: CNPq, FACEPE, FINEP

A Importância de cálculos teóricos na detecção das moléculas interestelares C_3NH E C_5NH

João Bosco P. da Silva (PG) e Mozart N. Ramos (PQ), Departamento de Química Fundamental - Universidade Federal de Pernambuco - Recife - PE

Nas imensas nuvens de gases distribuídas pela nossa galáxia, tem-se observado a existência de uma grande variedade de moléculas conhecidas na Terra. Para a identificação destas, seus espectros são, em geral, comparados com os espectros já registrados de moléculas conhecidas em laboratório. Muitas vezes, no entanto, moléculas existentes no Meio Interestelar MIE, são instáveis nas condições normais de laboratório. Nestes casos, as experiências de detecção são muitas vezes guiadas por previsões teóricas feitas a partir de cálculos de orbitais moleculares que fornecem informações sobre a estrutura molecular e de parâmetros espectroscópicos. Como exemplo devemos destacar a detecção da espécie C_4H , para a qual os cálculos teóricos desempenharam um importante papel.

Uma família de moléculas nas quais os métodos teóricos foram empregados com sucesso na descrição e previsão de parâmetros estruturais e espectroscópicos, são os C_nNH ($n=1,3,5,\dots$). No caso de C_3NH , cálculos *ab initio* a nível MP2/4-31G** (J.B.P.S. and M.N.R., Int.J.Quant.Chem., **42**,215(1992)) sugeriram uma estrutura molecular que concorda sensivelmente com resultados teórico e experimental de parâmetros estruturais reportado por Botschwina *et al.* (Chem.Phys.Lett., **195**,427(1992)).

A experiência com C_3NH , nos motivou ao desenvolvimento de cálculos *ab initio* que possam auxiliar, numa primeira fase, uma possível detecção de C_5NH no MIE. Nossos resultados a nível 4-31G**, com uma completa otimização da geometria, através do programa GAUSSIAN/90, revelou neste nível de precisão que, a exemplo de C_3NH , a estrutura de mínimo de energia de C_5NH é discretamente angular nos fragmentos CCC e CCN, porém substancialmente angular no fragmento CNH, com um valor de 135.6° . Por outro lado, a forma linear representa um ponto de máximo na curva de potencial. O momento de dipolo previsto foi 7.34 D., que confere uma maior polaridade para C_5NH , em comparação aos dois membros menores da série. Já as constantes rotacionais por sua vez, foram também calculadas para o conjunto de base STO-3G devido ao seu melhor desempenho na previsão destes parâmetros nos membros menores desta série, além de servir para uma comparação direta com os cálculos 4-31G**. Enquanto a constante rotacional 4-31G** é prevista em 1385.3 MHz, o conjunto de base STO-3G preve um valor de 1372.6 MHz. Atualmente, cálculos com conjuntos de bases mais estendidos continuam em andamento nos nossos laboratórios para uma melhor confirmação dos dados até aqui obtidos.

Parametrização do modelo de “Sparkles” no “Austin Model 1” para o cálculo químico-quântico de complexos de Európio

Antônio Vicente M. de Andrade (PG), Departamento de Engenharia Química - CT - UFPE - Cidade Universitária - Recife - PE, Nivan B. da Costa Jr. (PG), Alfredo M. Simas (PQ) e Gilberto F. de Sá (PQ), Departamento de Química Fundamental - CCEN - UFPE - Recife - PE

Os lantanídeos formam complexos luminescentes com ligantes orgânicos, sendo comuns os de número de coordenação oito. A geometria em torno do íon metálico usualmente é proposta a partir do espectro de emissão envolvendo as transições ${}^5D_0 - {}^7F_0$, ${}^5D_0 - {}^7F_1$, ${}^5D_0 - {}^7F_2$ e existem poucas confirmações destas estruturas através de cristalografia de raios X, já que é muito difícil obter cristais destes compostos.

A possibilidade de previsão da geometria destes complexos, antes de sua síntese, seria assim extremamente útil pois possibilitaria a previsão de parâmetros de campo ligante, levando, principalmente, ao conhecimento “a priori” das propriedades espectroscópicas dos mesmos com grande impacto na pesquisa de novos materiais.

Considerando o fato de que a ligação entre um lantanídeo e seus ligantes possui caráter eminentemente eletrostático, representamos o európio (III) dentro do cálculo AM1 como uma carga puramente iônica, com calor de atomização zero, sem potencial de ionização e sem orbitais. Este modelo, conhecido como “sparkle”, pode ser melhor visualizado como uma esfera de determinado diâmetro com a carga deslocalizada sobre sua superfície e com uma repulsão do tipo $\exp(-ar)$ que define a dureza da mesma e impede a aproximação de outras espécies.

Para parametrizar o modelo de “sparkles”, utilizamos a geometria conhecida do complexo tris(acetilacetato) (1,10 - fenantrolina) de európio (III) que existe em estado cristalino. Os seis átomos de oxigênio e os dois de nitrogênio formam a esfera de coordenação do Eu(III) e se distribuem nos vértices de um antiprisma quadrado ligeiramente distorcido. Nosso objetivo é reproduzir, através dos cálculos, as distâncias interatômicas e os ângulos de ligação experimentais deste complexo.

A carga do “sparkle” foi colocada como +3 e os dois parâmetros variados foram o de repulsão, a , e o da interação monopolar “sparkle” - caroço. Utilizamos os métodos simplex (básico, modificado e supermodificado) para minimizar a função resposta, definida como o somatório dos quadrados das diferenças entre os valores calculados e experimentais das distâncias interatômicas.

Considerando-se as 16 arestas do antiprisma e as oito distâncias em relação ao európio, os resultados indicaram desvios de 0,1 a 10%, exceto para 4 arestas das faces triangulares que apresentaram desvios de 20 a 40%. A parametrização foi testada com outro β -diacetato de fórmula $\text{Eu}(\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{O}_2)_3(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)$ cuja geometria também é conhecida por cristalografia de raios X, com resultados semelhantes.

O modelo de “sparkles” se revela, portanto, bastante promissor para o cálculo de complexos de terras-raras. Se por um lado simula a interação ligante-lantanídeo com um modelo eletrostático simples, por outro calcula os ligantes orgânicos e suas interações utilizando todo o conteúdo do método AM1, combinação esta bastante satisfatória.

Analysis of intensity parameters of 4f-4f transitions in the Tris(1, 1, 1-Trifluoro-2,4-Pentanedionate) Europium(III) Complex

F. R. G. e Silva (PG), B. S. Santos (PG), M. E. de Mesquita (PG), P. N. M. dos Anjos (PG) and O. L. Malta(PQ), Departamento de Química Fundamental Universidade Federal de Pernambuco - Recife - PE

By using crystallographic data on the complex $\text{Eu}(\text{tfa})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (tfa = 1,1,1-trifluoro-2,4-pentadionate) a theoretical analysis of the intensities of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{D}_{0,1,2}$ transitions of the Eu(III) ion is presented. The theory is based on the simple overlap model for the ligand field and the average energy denominator method to treat the forced electric dipole contribution to the intensities. The dynamic coupling mechanism is also taken in to account on the basis of the point dipole ligand polarization approximation¹. A comparison with experiment is made. Good agreement is found between theoretical and experimental values of the Ω_2 intensity parameter. However, the considerably high intensity of the ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ transition could not be reproduced theoretically. This is interpreted not only as a rather strong j-mixing effect in this compound but also as a possible third order contribution due to correlation effects. The ligand field strength parameter N_v ² is also discussed in terms of the total splitting of the ${}^7\text{F}_1$ manifold.

The authors acknowledge the CNPq and CAPES for financial support

References:

1. O.L.Malta *et al*; J. Phys. Chem. Solids **52**, 587 (1991)
2. F. Auzel and O.L.Malta; J. Physique **44**, 201 (1983)

Estudo teórico da molécula de O₄

A.C. Pavão (PQ) e G.M. Seabra (IC), DQF-UFPE; C.A. Taft (PQ), CBPF-RJ e R. Sosa (PQ), Inst. Fis. Quím. Univ. la Rep. Uruguaya

Os estudos teóricos e experimentais da molécula de O₄ levam a diferentes descrições da sua geometria e estabilidade. Em seu estudo sobre o magnetismo do oxigênio, Lewis já sugeria a combinação de duas moléculas de O₂ para formar uma de O₄, com $\Delta H_f = -0,128$ kcal/mol¹. Espectroscopia IV e visível em oxigênio gasoso, à temperaturas próximas a 90 K, mostram a presença de dímeros de van der Waals (O₂)₂². O espectro polarizado de alta resolução do dímero, aprisionado em matriz de neônio a 4,2 K, aponta uma estrutura do tipo D_{2h} com distâncias 3,41 e 1,2 Å³. Apesar disso, cálculos CCSD, CISD e SCF-CI têm levado a uma estrutura do tipo D_{2d} para o O₄^{4,5}.

Realizamos cálculos UHF-MP2, CCD e MCSCF/6-31G* em moléculas de O₂, O₄(D_{2h}) e O₄(D_{4h}) em um computador do tipo VAX 6620, utilizando os programas GAUSSIAN 90 e GAMESS versão março de 1993.

Nossos melhores resultados foram obtidos com cálculos MCSCF, e apontam para a existência da molécula de O₄ com geometria D_{2h}, de distâncias 3,30 e 1,23 Å. A nível MCSCF, com base 6-31G*, o calor de formação desta molécula, a partir de duas moléculas de O₂, seria $\Delta H_f = -0,183$ kcal/mol. Para a estrutura D_{4h}, obtivemos uma distância O-O de 1,52 Å e calor de formação $\Delta H_f = +105,008$ kcal/mol.

As distâncias calculadas para a geometria D_{2h} estão em boa concordância com os dados experimentais. O mecanismo de formação desta molécula pode ser explicado pela teoria de ressonância não sincronizada de Pauling, que também aponta para a geometria D_{2h}.

Referências:

1. G. N. Lewis, J. Am. Chem. Soc. **46**, 2027 (1924)
2. C.A. Long and G.E. Ewing, J. Chem. Phys. **58**, 4824 (1973)
3. J. Goodman and L.E. Brus, J. Chem Phys **67**, 3498 (1977)
4. V. Adamantides, D. Nelsius and G. Verhaegen, Chem. Phys. **48**, 215 (1980)
5. E.T. Seidl and H.F. Schaefer III, J. Chem. Phys. **88**, 7043 (1988)

Apoio: PET/ CAPES

Estudo teórico da interação de CO com a superfície de Cr(110)

A.C.Pavão (PQ) Departamento de Química Fundamental, UFPE; M.M.Soto (PQ) e W.A.Lester (PQ) Dept of Chemistry - Univ. of California - Berkeley - USA; B.L.Hammond (PQ) Fujitsu America Inc. - S.Jose - California - USA - S.K.Lie (PQ) Dept. Física - UFF e C.A.Taft (PQ) Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - RJ

Foram realizados cálculos *ab-initio* HF-SCF de sistemas Cr_nCO , $n=1,2,3$ e 4 para simular a interação de CO com a superfície de Cr(110). Os resultados indicam que o estado precursor da dissociação do CO nesta superfície corresponde a uma geometria onde a molécula está inclinada em relação à superfície. Quando a molécula se inclina, a transferência de carga superfície \rightarrow CO aumenta e o índice de ligação C-O decresce. Em consequência ocorre uma diminuição da frequência de estiramento C-O, o que é observado experimentalmente¹. A tabela abaixo ilustra alguns destes resultados.

Transferência de carga e índice de ligação no modelo de Cr_2CO

Sítio de Adsorção	Geometria	Carga Transferida	Índice de Ligação
1-fold*	perpendicular	0.48	1.56
1-fold*	paralela	0.80	1.15
2-fold#	perpendicular	0.03	2.09
2-fold#	paralela	0.17	1.91

distâncias : Cr-Cr=2.498Å ; C-O=1.15 Å; superfície-CO=*1.00Å ou #1.92Å

Estes resultados para o cromo seguem a mesma tendência observada na interação de CO em superfície de Fe(100) e podem ser interpretados em termos do mecanismo de ressonância não-sincronizada de ligações químicas². A teoria de ressonância não-sincronizada de Pauling pode ser aqui aplicada porque a interação de CO com a superfície metálica é um processo dominado por transferência de carga. Neste mecanismo são previstas duas etapas de interação. Na primeira, a superfície, através dos orbitais 3d de simetria π , transfere um elétron para o orbital $2\pi^*$ do CO e forma uma ligação com o átomo de carbono da molécula. Esta etapa é a mesma descrita pelo já conhecido modelo de Blyholder³. A ligação ocorre com o carbono porque o orbital molecular $2\pi^*$ está mais localizado neste átomo. Na segunda etapa, a ligação C-O é transferida para a superfície. A única geometria possível para esta transferência é aquela com a molécula inclinada em relação à superfície. Desta forma o elétron retorna para a superfície e sua neutralidade é restaurada, como deve acontecer num processo catalítico. Como uma generalização, prevemos que o estado precursor da dissociação de CO em superfícies de metais de transição deve corresponder àquele com a molécula inclinada ou paralela à superfície.

Referências:

1. N.D.Shinn and T.E.Madey, J.Chem.Phys. **83**,5928(1985)
2. A.C.Pavão et al, Phys.Rev.B**43**,6962(1991); **44**,1910(1991)
3. R.Hoffmann, "Solids and Surfaces", VCH Publishers, New York, 1988

Hydrogen bonds and vibrational spectra of molecular complexes involving Acetylene and HX (X = F, Cl, CN or CCH). An *Ab Initio* study

Regiane C.M.U. Araújo (PG) and Mozart N. Ramos (PQ), Departamento de Química Fundamental - Universidade Federal de Pernambuco - Recife - PE

Experimental and *ab initio* studies have revealed that hydrogen-bonded complexes involving acetylene and HX (X= F, Cl, CN and CCH) are usually T-shaped having C_{2v} symmetry at equilibrium with the HX molecule making a hydrogen bond to the midpoint of the acetylene triple bond.

In this report we have performed *ab initio* calculations using the 6-311G, 6-311G** and MP2/6-311G** basis sets to study 1:1 complexation involving acetylene (Ac) and HX (X = F, Cl, CN or CCH) in order to estimate the basis set superposition error (BSSE) at SCF level on their H-bond energies, as well as the occurring changes in the vibrational properties (frequencies and ir intensities) of the isolated molecules after complexation. The obtained results are summarized to follow:

(i) The H-bond energies follow to order: Ac-HF > Ac-HCl \approx Ac-HCN > Ac-HCCH, which can be interpreted in terms of intermolecular charge transfer using the corrected atomic charge model for infrared intensities.

(ii) Correction BSSE introduces 24% in Ac-HF, 14% in Ac-HCl, 14% in Ac-HCN and 27% in Ac-HCCH of the values of uncorrected ΔE using the 6-311G** basis set.

(iii) With respect to intramolecular vibrational properties the more pronounced effect is predicted to occur on the H-X stretching: its frequency undergoes an accentuated downward shift after complexation whereas its ir intensity is increased many times after complexation. This large increase is found to be due to both charge transfer and polarization forces.

(iv) Finally, a normal coordinate analysis has been performed to the new intermolecular vibrations, which are associated with low frequency vibrations.

Apoio: CNPq, FACEPE, FINEP and PADCT

Teriam interações específicas entre peptídeos e oligoribotídeos condicionado o moderno código genético?

Ricardo Ferreira (PQ), Departamento de Química Fundamental - CCEN -
Universidade Federal de Pernambuco - Recife - PE

Em um modelo previamente proposto¹ oligoribotídeos semelhantes ao RNA crescem diferencialmente desde que existam em solução dois pares de monômeros complementares. De acordo com o modelo devem crescer 2^n elevado a n grupos, cada um contendo 2^n elevado a n ribotídeos (n é o tamanho do oligômero). Para n igual ou maior que 10 os 2^n elevado a n grupos começam a se interpenetrar, diminuindo o ganho no conteúdo de informação dos oligoribotídeos. Propõe-se que, em uma segunda etapa, os oligoribotídeos interagiram em solução com peptídeos sintetizados aleatoriamente e contendo certos amino ácidos em número preponderante. Esses peptídeos aumentaram a velocidade de crescimento de oligoribotídeos com terminais 3' primos formados pelas duas primeiras bases dos codons do amino ácido preponderante no peptídeo, e, simultaneamente, tiveram suas meia-vidas aumentadas pela interação por oligoribotídeos companheiros dos primeiros, os quais, como resultado do modelo, possuem terminais 3' primos formados pelas duas últimas bases dos anticodons correspondentes. A seleção natural preservou esta correlação codon-anticodon-amino ácido, precursora do moderno código genético.

Referência:

1. J. Theor. Biol., 128, 289 (1987)

Apoio: CNPq, FACEPE

An analysis of *Ab Initio* vibrational properties with a two-level factorial design for the C-H stretchings in HDCO and HFCO

*Benício de B. Neto (PQ), Mozart N. Ramos (PQ) and João Bosco P. da Silva (PG),
Departamento de Química Fundamental - Universidade Federal de Pernambuco -
Recife - PE*

It is well-known that *ab initio* calculated values of vibrational properties (infrared frequencies and intensities) are affected by basis set choice, the stretching modes being particularly sensitive. In this work the basis set effect on the isolated CH stretching frequencies and intensities of H₂CO and HFCO is analyzed by means of a two-level factorial design. The HF 6-31G calculation was taken as the fundamental result and inclusion of polarization functions, of diffuse functions, extension of the valence shell and shift from HF to second order Moller-Plesset (MP2) calculations were treated as four factors. Combination of these factors resulted in 16 different calculations. An analysis of the results leads to the following conclusions: (i) The most important effect for the CH frequencies is the shift from HF to MP2, which reduces by 150 cm⁻¹ the average deviation from the experimental values. Next comes the inclusion of polarization functions and the extension of the valence shell description, each reducing the error by 40 cm⁻¹. The inclusion of diffuse functions, on the other hand, leads to almost no improvement. An interaction is observed between the MP2 and the polarization main effects, the MP2 effect being more pronounced in the absence of polarization functions. (ii) In general, the best values of the C-H stretching intensities for HFCO and HDCO are obtained to the MP2/6-311G basis set, i.e., 87.5 Km/mol and 17.8 Km/mol, respectively.

Apoio: CNPq - CAPES - FINEP - FACEPE

Correlación entre la constante de velocidad de hidrólisis básica de sistemas β -lactámicos y la energía de formación del intermediario tetraédrico

Raúl H. González-Jonte, Departamento de Química - G.I.Q.T.A. - Instituto Superior Pedagógico de Pinar del Río - Cuba; Yves G. Smeyers y Alfonso Hernández-Laguna - Instituto de Estructura de la Materia - C.S.I.C - Madrid - España

En trabajos anteriores hemos modelado el camino de reacción de hidrólisis básica de sistemas β -lactámicos^{1,2}, donde tiene lugar un ataque nucleofílico al carbono carbonílico β -lactámico. Se han caracterizado energéticamente y geoméricamente los principales puntos críticos (reactivos aislados, intermediario tetraédrico, estado de transición y producto) de esta reacción.

Experimentalmente se ha comprobado que el paso determinante del mecanismo es la formación de un complejo entre el sistema β -lactámico y el agente nucleofílico (OH^-), denominado intermediario tetraédrico (IT)³.

En el presente trabajo se modela la formación del IT de nueve tipos de antibióticos β -lactámicos existentes⁴ y calculamos la energía de formación del intermediario tetraédrico (ΔE_p), considerandolo como un posible índice de reactividad.

Se comparan las constantes de velocidad de segundo orden (K_v) correspondientes a la hidrólisis catalizada por el ión OH^- de estos antibióticos y las ΔE_p , lo que permite establecer una correlación entre estructura y reactividad de dichas drogas.

Bibliografía

1. Y.G.Smeyers, A.Hernández-Laguna y R. González-Jonte. *J.Mol.Struct. (Theochem)*, aceptado para publicación, 1993.
2. R.González-Jonte, Y.G. Smeyers y A. Hernández-Laguna. *Fol. Chim. Theo. Lat.*, aceptado para publicación, 1993.
3. P.Proctor, N.Gensmantel y M. Page. *J.Chem. Soc.* 2, 1185 (1982).
4. M. Page. *Adv. Phys. Org. Chem.* 23,166 (1987).

Determinación teórica *Ab Initio* de estructuras torsionales en espectros UV y IR lejano. Aplicaciones a la Acetona y al Dimetilglioal

Yves G. Smeyers y M. Luisa Senet Instituto de Estructura de la Materia - C.S.I.C. - Calle Serrano - Madrid - España y Davis C. Moule, Chemistry Department - Brock University - ST-CATHARINES - Ontario - Canada

Las moléculas no-rígidas como la acetona o el trans-dimetilglioal que poseen dos rotores equivalentes de simetría C_{3v} en su estructura, presentan largas progresiones de bandas en sus espectros UV y IR lejano. Este fenómeno se debe a la rotación interna de las grupos metilos.

Con ayuda de cálculos *ab initio*, se construyen los espectros torsionales IR de la acetona, y los espectros electrónicos más bajos, singlete y triplete, del dimetilglioal. Los cálculos de las superficies de energía potencial se llevaron a cabo a nivel RHF/MP2 para la acetona, y a nivel RHF/UHF para el dimetilglioal, con base 6-31G(d,p) y optimización completa de las geometrías.

Los niveles torsionales, tanto en el estado fundamental de la acetona, como en los estados fundamental y excitados del metilglioal, se obtuvieron con ayuda del programa ROCKY, aprovechando el grupo de simetría no-rígida G_{36} , tanto para simplificar el cálculo como para etiquetar los niveles.

A partir de los niveles torsionales de la acetona se determinan la situación absoluta de las bandas, y a partir de las soluciones torsionales se obtienen las variaciones del momento dipolar eléctrico con las transiciones y con ellas las intensidades de las bandas.

A partir de los niveles torsionales de ambas estados involucrados en la transiciones electrónicas del dimetilglioal, se determinan la situación relativa de las bandas, y a partir de las soluciones torsionales se obtienen los factores de Franck-Condon, y con ellos las intensidades de las bandas.

Ambos resultados se comparan favorablemente con los espectros experimentales existentes en la literatura. Se comparan finalmente el fenómeno de la rotación interna en ambas moléculas.

Structural invariance and transportable geometrical variables for transition states

V. Moliner, V.S. Safónt and J. Andrés, *Department of Experimental Sciences - Universitat Jaume I - Castelló - Spain* and J. Krechl, *Department of Organic Chemistry - Institute of Chemical Technology - Czech Republic*

The physical region where the primary interconversion process of a reaction catalyzed by an enzyme takes place is named active site. To elaborate the conditions and the mechanisms for the interconversion step in this peculiar cavity it is required a fundamentally different type of information. A big amount of this information can be generated by appropriate theoretical studies. The perfect characterization of the transition-state structures provides a powerful tool in understanding reaction mechanisms.

Our interest in enzyme mechanisms has existed for a long time, and also we have made a detailed study of different models of interaction by *ab initio* and semiempirical procedures. The result we present in this Symposium, obtained from these kind of calculations, is the geometrical invariance of the fragments participating in a first order saddle point geometry. In particular, a simulation on Lactate Dehydrogenase (LDH) catalytic reaction and CO₂ Biotin fixation have been the base of our studies. Structural invariance of the transition state structure fragments is an important result from the technical viewpoint. It helps setting up the search of transition state geometries.

Estudio comparativo de dinámicas moleculares de Adenina en solución acuosa

J. Marañón, PROFIMO, Departamento de Física y M.C. Donamaria, E.I. Howard y J.R. Grigera, IFLISIB, Departamento de Química, Facultad de Ciencias Exactas Universidad Nacional de La Plata, Argentina

El presente trabajo forma parte del estudio del comportamiento del doble puente de hidrógenos de las bases del ácido nucleico utilizando la simulación de la dinámica molecular (DM) en solución acuosa. En esta etapa se analiza las diferentes dinámicas de la base adenina, en su forma normal, obtenidas utilizando para ello diferentes distribuciones efectivas de sus cargas atómicas generadas por métodos semiempírico, *ab-initio* y con el modelo de cargas puntuales (PD/LSF).

La adenina fue modelada por moléculas de agua que la rodeaban usando condiciones periódicas de contorno en un conjunto microcanónico. Se encontró que la solvatación tiene poco efecto sobre la estructura de la base promediada dinámicamente. La movilidad que se observa del grupo nitrilo en vacío es fuertemente amortiguado por el solvente. El modelo de agua utilizada fue el SPC/E que consiste en tres cargas localizadas en los átomos correspondiente. La distancia OH son de 0.1nm y el ángulo de 109° . Las cargas son $Q_o=0.8e$ y $Q_H=0.42e$. El modelo de interacción utilizado corresponde a los campos de fuerzas del GROMOS (Biosmos n.v.). La temperatura se mantuvo constante mediante el acoplamiento del sistema molecular a un baño térmico. Las corridas de simulación en cada caso se efectuaron durante 100 ps en vacío y de 200 ps en solución. El período de equilibrio se alcanzó antes de los 30 ps.

El estudio comparativo entre las diferentes dinámicas se realiza analizando los resultados de la interacción electrostática, la movilidad del agua que rodea al soluto, la estructura de la solvatación mediante el análisis de las distribuciones radiales y orientaciones del agua respecto a cada átomo.

Cálculos mecanico cuanticos *Ab Initio* MCSCF Y MRCI de los estados fundamental y excitados de la interacción de van der Waals del CH₄ y H₂O

Ramón M. Sosa, Patricia Gardiol y Enrique Ferreira, Grupo de Teoría Cuántica de Moléculas - Instituto de Física - Facultad de Ciencias - Montevideo - Uruguay

La interacción entre el metano y el agua, cuya energía se estima en menos de 1 kcal/mol, ha sido objeto de recientes publicaciones^{1,2} en las cuales se estudian distintas geometrías del sistema CH₄-H₂O y los efectos del tipo de base usada y el error de superposición de base, considerándose sólo el estado fundamental. En el presente estudio se consideran dos geometrías con casi la misma mínima energía (al nivel MP2) casi independiente de la base usada, en la cual los H del H₂O apuntan hacia la cara tetraédrica del CH₄ en un caso el plano del H₂O paralelo a un plano HCH del CH₄ y en el otro caso perpendicular a él, para el estado fundamental.

Para estudiar los estados excitados se han agregado funciones difusas a la base D2P de Dunning-Hay para el C y el O y se han optimizado las geometrías de dichos estados. Se ha usado el método CASSCF complementado con el método CASPT2 para la evaluación de la energía de correlación dinámica y el método MRCI.

Los cálculos se han realizado utilizando los programas GAMESS (versión 1993) y MOLCAS/2.

Este sistema es muy interesante puesto que es un modelo para interacciones hidrófobas y por la baja energía de interacción se clasifica en el grupo de las interacciones de van der Waals. Muy pocos estudios hay sobre estados excitados en estos sistemas y es de interés conocer sobre el particular.

Bibliografía:

1. J.J.Novoa, B.Tarron, M.Whangbo y J.M.Williams, *J. Chem. Phys.* 95(7), 5179(1991)
2. M.M.Szczesniak, G.Chalasiniski, S.M.Cybulski y P.Cieplak, *J. Chem. Phys.* 98(4), 3078(1993).

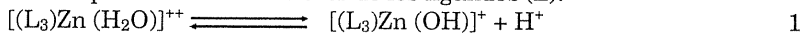
Estudio semiempírico y *Ab Initio* sobre complejos de Zn(II). Análisis de su rol catalítico en la enzima Glioxalasa I

Oscar N. Ventura (PQ) y María L. Cubas (IC), Cátedra de Química Cuántica - Facultad de Química - Universidad de la República - Montevideo - Uruguay

La metaloenzima Glioxalasa I (Glo I) forma parte de un sistema enzimático cuyo rol biológico está relacionado con la destrucción de la sustancia tóxica metilglioxal (2-oxoxopropanal, MG), formado intracelularmente como resultado inevitable de la isomerización de fosfotriosas durante la glicólisis.

En comunicaciones anteriores (1) hemos propuesto un mecanismo para la reacción catalizada por la Glo I, en el cual explicamos la acción catalítica que realiza el ión Zn^{++} , presente en el sitio activo, junto a su esfera de ligandos. Una molécula de agua de esta esfera se comporta como un ácido, transfiriendo un próton al sustrato para formar un intermedioario cis-enediol. El comportamiento energético del sistema durante este proceso depende grandemente de la acidez de esa molécula de agua. En este trabajo, nos planteamos la incógnita siguiente: más allá de los factores electrónicos que seguramente determinan dicha acidez, cómo afectan los factores estéricos?

Para analizar estos factores estéricos nos basamos en el análisis de la energía asociada al proceso de la ecuación 1, protagonizado por una serie de modelos, donde el entorno electrónico permanece constante mientras que sólo cambia la disposición tridimensional de los ligandos (L).



Los diferentes modelos se crean por tres sustituyentes imidazol, unidos entre sí por cadenas hidrocarbonadas de longitud variable. La variación en la longitud de dicha cadena determina el ángulo diedro NNNZn del complejo.

Los métodos usados en este trabajo son los semiempíricos AM1 y MNDO-PM3, implementados en el programa MOPAC y a nivel *ab initio* se usaron las bases LANL1DZ implementadas en el programa gaussian 90. En todos los modelos se realizó la optimización total de geometría.

Los resultados obtenidos demuestran la importancia de los factores estéricos sobre la actividad catalítica a la que nos referimos, y permiten establecer una relación entre la acidez de la molécula de agua y el ángulo diedro NNNZn del complejo metálico. Se reportarán cuadros relacionando los factores geométricos con la energía asociada a la reacción 1 y dibujos con las estructuras de los modelos analizados.

Bibliografía:

1. Int. J. Quantum Chem., 44,699-722 (1992)

Estudios sobre estados excitados de complejos de enlace de Hidrógeno III. Refinamiento de los métodos de cálculo de los estados excitados del monómero y dímero de agua

F.Vila (IC) y O.N.Ventura (PQ), Cátedra de Química Cuántica - Facultad de Química - Montevideo - Uruguay; P.Gardiol (PG), E.Ferreira (PG) y R.M.Sosa (PQ), Instituto de Física - Facultad de Ciencias - Montevideo - Uruguay

La molécula de agua es una de las especies mejor estudiadas desde el punto de vista experimental y teórico, debido a su importancia tanto en sistemas químicos como biológicos. El dímero de agua se ha transformado de hecho en el banco de pruebas favorito para estudiar teóricamente las propiedades del enlace de hidrógeno. Sin embargo, la mayor parte del conocimiento acumulado se refiere al estado fundamental y no a los estados excitados. El enlace de hidrógeno y la transferencia protónica en estados excitados tiene interés desde el punto de vista espectroscópico - ionización multifotónica -, en relación a la creación de nuevos láseres- láser protónico.

En un par de estudios anteriores hemos examinado las propiedades del monómero y dímero de agua ionizados (como productos de la espectroscopía REMPI)¹ y las curvas de transferencia protónica en estados excitados del monómero y dímero de agua². En este trabajo mostramos los resultados de estudios más refinados sobre los mismos sistemas, con el propósito de establecer un nivel de cálculo confiable para determinar las superficies de energía potencial de sus estados excitados, aspecto sobre el cual todavía existen problemas en la literatura³.

Se usó el método de interacción de configuraciones multireferencia (MRCI) para el estudio de la descomposición del H₂O en radicales HO y H, y para la transferencia de hidrógeno en el (H₂O)₂. Se usaron dos bases diferentes. La más sencilla es del tipo doble ζ + polarización (DZP) adicionando tres funciones difusas s y dos p en el oxígeno. La segunda base, más extensa, es del tipo [6s4p2d1f/3s2p1d] usando orbitales atómicos naturales (base ANO) y adicionando dos funciones difusas de tipo s e una de tipo p en el oxígeno. Los cálculos MRCI de los tres estados más bajos de simetría A' y los tres estados más bajos de simetría A'' se realizaron con el programa MOLCAS. Se tomaron como configuraciones de referencia todas aquéllas con coeficientes superiores a 0.1, lo que da entre 11 y 18 configuraciones para los estados mencionados. Sobre este espacio referencial se realizó una CI incluyendo todas las simples y dobles excitaciones.

Como resultados se muestran las energías de excitación verticales (en perfecto acuerdo con las experimentales), y las curvas de energía potencial para el monómero y el dímero.

Bibliografía:

1. Ab initio characterization of possible dissociation pathways for multiphoton ionization of the water dimer in supersonic free jets. R.M.Sosa, K.Irving, O.N.Ventura, J.Mol.Struct.Theochem 86 (1992) 453-463.
2. Multi-reference CI calculation of the potential energy for OH- bond breaking in the ground and lowest excited states of the water monomer and dimer. R.M.Sosa, P.Gardiol, O.N.Ventura, J.Mol.Struct.Theochem, Theochem 2997, 13 Sept. 1993.
3. On the structure of the ³B₁ excited state of water. O.N.Ventura, Z.Latajka and H.Ratajzack, Theor. Chim.Acta, sent.

Estudio semiempírico de la adsorción de SO₂ y H₂O en la superficie del óxido de zinc

F.Vila (IC) y O.N.Ventura (PQ), Cátedra Química Cuántica, Facultad de Química - Montevideo - Uruguay; J.A.Varela (PQ), Departamento de Fisicoquímica - Instituto de Química - UNESP - Araraquara - San Pablo - Brasil y E.Longo (PQ), Departamento de Química - UFSCar

Nuestro trabajo anterior acerca de la sinterización del ZnO en atmósferas de CO₂ y H₂O, ha demostrado la viabilidad del uso del método AM1 en el estudio de la interacción de moléculas con superficies cristalinas (J.Mol.Struct., Theochem, en prensa).

Este poster continúa la línea presentada previamente, analizando la interacción del óxido de zinc con moléculas de SO₂ y H₂O, calculada computacionalmente con métodos semiempíricos.

La simulación del cristal se hace mediante un cluster de 14 unidades ZnO, de las cuales dos pertenecen a la superficie (1100) del cristal, en la cual se dan las reacciones más interesantes.

El estudio de la adsorción molecular se puede dividir en tres partes: (1) La adsorción de SO₂ y H₂O, y la adecuación del modelo. (2) Las reacciones de transferencia protónica y la formación de especies ácidas y básicas. (3) La acción de los gases adsorbidos sobre la abstracción de especies ZnO del cristal.

Finalmente, se hace una comparación con los resultados obtenidos para el CO₂.

Elétrons superficiais em filmes de Hélio: uma simulação por dinâmica molecular

Ladir Cândido da Silva e José Pedro Rino, Departamento de Física- UFSCar

Elétrons na superfície de hélio adsorvidos em um substrato têm despertado um enorme interesse tanto teórico quanto experimental. Além do interesse em saber a natureza dos estados superficiais, mecanismos de espalhamento na condutividade superficial dos elétrons, elétrons em filmes de hélio também um sistema ideal para se estudar várias propriedades de um sistema de muitos corpos em duas dimensões. O potencial de interação elétron-elétron é um potencial clássico, central que pode ser obtido resolvendo-se a equação de Poisson com condições de contorno adequadas. Tem uma forte dependência com a espessura do filme de hélio e do tipo substrato utilizado. Neste trabalho estamos utilizando a técnica de Dinâmica Molecular para descrever a transição de fase sólido-líquido e as propriedades estruturais, tais como função de correlação de pares, fator de estrutura e número de coordenação e propriedades dinâmicas, tais como função de auto correlação de velocidade e densidade de estados vibracionais. O sistema consiste de 400 partículas, as equações de movimento são integradas através do algoritmo de Gear de quinta ordem, e as interações de longo alcance são tratadas pelo método Ewald.

Apoio: CAPES

Condutores superiônicos: um estudo por dinâmica molecular

*Marcos César de Oliveira e José Pedro Rino,
Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Física*

Nos últimos anos tem ocorrido um crescente interesse por uma certa classe de materiais que apresentam condutividade da ordem de 10^{-1} a $1(\Omega\text{cm})^{-1}$, os condutores superiônicos. Este interesse é devido tanto à curiosidade dos fenômenos envolvidos, quanto à grande aplicabilidade tecnológica (baterias, conversores termoelétricos, sensores, etc...). O método de Dinâmica Molecular tem sido extensivamente utilizado no estudo da física e química da matéria condensada. Particularmente, um grande avanço na física de condutores superiônicos se deve à simulação deste tipo. O método (determinístico) consiste da resolução das equações de movimento para as N -partículas dos sistema através de processos iterativos, partindo de um modelo de potencial de interação efetivo de pares. O objetivo é estudar as propriedades estruturais como função de correlação de pares, número de coordenação, bem como propriedades dinâmicas como condutividade, espectro de fônons e coeficiente de autodifusão do material superiônico CuI.

Estudo por dinâmica molecular de um sistema coloidal em duas dimensões

Marcos César de Oliveira, José Pedro Rino
Universidade Federal de São Carlos- Departamento de Física

Esferas de poliestireno em meio aquoso constituem um sistema físico de grande interesse, tanto do ponto de vista experimental, quanto teórico. A característica interessante deste sistema é que em determinadas condições de densidade e temperatura há um rearranjo das esferas (macroscópicas), cristalizando-se em uma célula de Wigner. Dependendo do arranjo experimental, pode-se obter tanto sistemas tridimensionais, como sistemas vinculados em duas dimensões. Particularmente o estudo deste sistema em duas dimensões, possível através da adsorção de esferas na interface ar-água, ou através de confinamento eletrostático, tem demonstrado ser de grande interesse, pois sistemas bidimensionais apresentam comportamento anômalo quanto ao ordenamento e transição de fase ordem-desordem. Halperin e Nelson¹ propuseram uma teoria na qual a transição de fase de segunda ordem sólido-líquido fica intermediada por uma nova fase denominada "hexática". Algumas verificações experimentais² tem confirmado a existência desta fase, em sistemas que não apresentam ordem de longo alcance, mas têm ordem orientacional. Nosso objetivo será, através do método de Dinâmica Molecular, simular um sistema de esferas de poliestireno confinadas eletrostaticamente em duas dimensões. Propriedades estruturais tais como a função de correlação de pares $g(r)$ e a função de correlação orientacional $g_6(r)$, bem como propriedades termodinâmicas deverão ser obtidas tanto para fase sólida quanto para as fases líquida e "hexática", se houver.

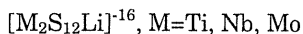
Referências:

1. D.R. Nelson and B.I. Halperin, Phys. Rev. B19, 2457(1979).
2. P.Pieranski, L. Strzlecki and B. Pansu, Phys. Rev. Lett. 50,900(1983); C.A. Murray and D.H. Van Winkle, Phys. Rev. Lett. 58,1200(1986); R. Kesavamoorthy, C. Babu Rao and B.V.R. Tata, J. Phys. Condens. Matter 3, 7973(1991).

Estudio teorico del fenomeno de intercalacion del Litio en Dicalcogenuros de metales de transicion (MS₂, M=Ti, Nb, Mo)

Fernando Mendizabal y Renato R. Contreras, Departamento de Química - Facultad de Ciencias - Universidade de Chile - Santiago - Chile, e Arie J. Aizman, Departamento de Química, Facultad de Ciencia - Universidad Técnica Federico Santa María - Valparaíso

Se ha estudiado el proceso de intercalación de Li en dicalcogenuros del tipo MS₂, M=Ti, Nb, Mo, en esquemas tipo Huckel extendido y X-alpha. Para modelar la red extendida se han utilizado clusters moleculares en los cuales las capas son representadas por un espacio del tipo Van der Waals. Usando este esquema los clusters moleculares son del tipo



Los resultados obtenidos indican una interacción pequeña pero relevante entre el sistema intercalado y la red, contrariamente a lo que suponen los modelos de banda rígida usados para describir estos sistemas.

Activación de catalizadores soportados por interacción con H. Estudio teórico de las características de los catalizadores reducidos

*Maria del Carmen Michelini (IC), Guillermina L. Estiu (PQ) y Alicia H. Jubert (PQ),
Quinor. Fac. Cs. Exactas - UNLP - La Plata - Argentina*

La activación de metales de transición por interacción con H_2 , para generar el metal reducido es una etapa previa de singular importancia para el logro de una adecuada actividad catalítica. En las estructuras presentes en catalizadores soportados de elevada dispersión, el tratamiento con H_2 conduce, generalmente, en compuestos $(Me)^m (H)^n$, a estequiometrías $m:n=1:1$, formando nuevas supermoléculas a partir de las originales Me_m . Las peculiaridades de estas estructuras determinan las características de los nuevos sitios de interacción, definidos simultáneamente por átomos metálicos y átomos de H.

Como primera etapa en el estudio del mecanismo de formación de catalizadores bi-y organometálicos se estudia la interacción de H con estructuras Rh_n , que modelan las partículas presentes en catalizadores soportados de elevada dispersión, para un número creciente de átomos de H (n), desde $n=1$ hasta $n=m$. Se emplean para ello técnicas autoconsistentes (INDO/1), optimizando la geometría de cada una de las estructuras por técnicas del gradiente. Las características electrónicas y las interacciones involucradas en los enlaces Rh-H se analizan a nivel de Interacción de Configuraciones (INDO/CI) para cada una de las geometrías posibles de interacción.

The CNDO realization of valence bond approach

*Luis Rincon, Laboratorio de Química de los Metales de Transición - Centro de
Química - Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas -
IVIC -Caracas - Venezuela*

The valence bond method has been implemented using semiempirical CNDO type hamiltonian. The essence in this CNDO-VB formalism is to represent the molecular electronic wave-function as VB combination of Slater determinants built from an optimized combination of orthonormal atomic orbitals (ZDO-AOS) which have a CNDO hamiltonian matrix representation. The algorithm used is based on the Clifford algebra (CAUGA) realization of the Rumer-Weyl basis as follows: (i) Starting with a set of canonical VB structures based on overlap enhanced atomic orbitals, the CAUGA representation is constructed. (ii) The CAUGA representation in step (1) is converted to the ZDO basis. (iii) The matrix elements of CNDO hamiltonian and the overlap between VB structures are evaluated. (iv) Having obtained the matrix representation of the hamiltonian over the VB structures, the eigenvalues problem: $HC=ESC$, is solved. Using this version of the CNDO-VB approach, the electronic structure of the Hydrogen clusters ($H_n; n=1-6$) is discussed.

Electronic and geometric properties of Carbon-Cluster microtubules

G.A.R.Lima, Departamento de Física e Química - Universidade Estadual Paulista - Guaratinguetá - SP - Brazil e J.A.Kintop, Instituto de Física - USP - SP - Brazil

In this work we used two semiempirical approach AM1 (Austin Model) and INDO (intermediated neglected of differential Overlap) capable of calculating geometry optimization and configuration interaction (CI), to study the effect of bond angle and bond length on the geometric and electronic properties of Carbon-cluster microtubules. Although the detailed electronic structure and geometry of carbon microtubules had until now no experimental checks in the form of properties of real isolated tubules, from a formal view point, calculation performed on large cluster representing such structure are capable of producing accurated information about geometry and its electronic structure. Our results shown that the electronic conduction depends on the diameter of the tubules and its helical fashion.

The conclusion reached in this work may them be summarized by the statement that:

- The structural features of this material reveals that when the number of hexagons on the ring approaches the infinite, the angle formed between two hexagons goes through zero, in accordance with assumption that carbon nanotubes are formed by rolled up graphitic sheets. (Excellent agreement is found in a case where values were estimated- S. Iijima, Nature 354, 56(1991).
- The magnitude of the meet-angle is independent of both the bond angle and the bond length.
- The full geometric optimization of bond length and bond angle predicts that the optimal values for these parameters are C-C=1.43Å and α , β and γ tend to have the same values in favor of relaxed structure.
- On the spectroscopic side, the density of states in a cluster model shows that a larger cluster (C_n , $n > 100$) is needed to elucidate properties of the body of the tube, i.e., where the effect of dangling bonds is much less effective.
- Reliable calculations including correlation effects on larger cluster are necessary to clarify the semiconductor or metallic behaviour as a function of geometric parameters, i.e. the diameter and the degree of helical arrangement.
- Our results require experimental measurements wich will be extremely helpful in clarifying how bond angles act to stabilize the carbon nanotubes during the growth process.

Molecular Dynamics Simulation of Glutathione reductase in the design of selective antiparasitic drugs

N. Hikichi (IC), M. Hansz (IC) and M. Paulino (IQ), Cátedra de Química Cuántica - Facultad de Química - Universidad de la República Uruguay, e O. Tapia (IQ), Department of Physicochemistry - University of Uppsala - Sweden

Glutathione reductase (GR) is a dimeric flavoenzyme involved in the detoxification of oxidized compounds that produce damages at membranes and DNA; the high level of reduced glutathione (GSH) required in detoxification is maintained by GR. In trypanosomatids - that lack GR - the detoxification is chemically achieved via the reaction of reduced trypanothione (r-TSST) with oxidized glutathione; in turn, the high level of r-TSST is maintained by trypanothione reductase (TpR). Our goal is to design a selective inhibitor of TpR and free radical producer, so as to cause damages to the parasite but not to the mammalian host. A proper understanding of the structure and dynamical properties of these enzymes is necessary to enlarge the basis used in drug design.

GR is formed by two identical subunits; the catalytic regions involve residues from both of them. Four regions are well distinguished in its crystallographic structure¹, the dimer interface, FAD binding site, active site and crystalline contacts. Experimental data² suggest that compounds bind to GR at the dimer interface in a site with possible regulatory properties, the active site, or the FAD site. These regions are specially studied, looking for a good understanding of the interactions and binding of ligands to the enzyme.

A 200ps molecular dynamics trajectory including non-inertial solvent for human GR was calculated with GROMOS force field. Time evolution of energies, rms differences, principal moments of inertia, and thermal fluctuations for residues are discussed. The results evidence a fairly stable fold, specially for the catalytic active regions.

This work was partially supported by SAREC (Swedish Agency for Research Cooperation with Developing Countries) and CSIC (Universidad de la República).

References:

1. A. Karplus, G.E. Schulz. *J. Mol. Biol.* (1987) 195, 701-729.
2. P.A. Karplus, E.F. Pai. G.E. Schulz. *Eur. J. Biochem.* (1989) 178, 693-703.

Comparison of Glutathione reductase and Trypanothione reductase binding sites

M. Paulino (PQ), N. Hikichi (IC) and M. Hansz (IC), Cátedra Química Cuántica - Facultad de Química - Montevideo - Uruguay; F. Stamato (PQ), Departamento de Química - Universidad de Sao Carlos - Sao Carlos - Brazil and O. Tapia (PQ), Department of Physical Chemistry, Uppsala University - Uppsala - Sweden

The trypanosomatid parasites and mammalian cells are susceptible to oxidant stress by the reduced oxygen metabolites superoxide, hydrogen peroxide and hydroxyl radical. In the latter, one of the mechanisms used to heal from free radicals involves the enzymatic couple glutathione reductase (GR)/ glutathione peroxidase, enzymes that use GSSG and GSH as substrates, respectively. In parasites, GR is absent. Thus, the level of GSH is increased by direct chemical reaction of GSSG with reduced trypanothione (N1N8 - bis (glutathionyl) spermidine, TSST). The level of reduced trypanothione is increased by trypanothione reductase (TpR).

TpR and GR belong to the FAD-containing disulfide oxidoreductase family. They have, however a high degree of exclusive substrate specificity. Selective antiparasitic drugs can hence be designed due to this property.

The objective of this work is to provide a deeper understanding of the exclusive substrate specificity of the enzymes by using molecular graphics and molecular dynamics techniques.

A model of GR complexed with GSSG was constructed by using a reported relative orientation and contacts made by GSSG at GR active site¹ and Brookhaven Protein Data Bank (PDB) coordinates. An adapted Molecular Mechanics method (MM2G) was used to calculate the polipeptidic structures of GSSG and TSST. A reported built structure of TpR² was used together with the other ones to generate four different substrate-enzyme complexes: TpR-TSST, GR-GSSG, TpR-GSSG and GR-TSST.

The results have been checked with the crystallographic structure of GR complexed with and inhibitor (GSSG retro) whose coordinates have been reported in the PDB; the GR-GSSG complex from crystallographic files were kindly made available to us by Dr. G.Schultz.

Finally, a 200 ps molecular dynamic simulation of GR obtained by using a modified GROMOS package including viscosity terms, is reported. Energetic terms, rms deviation, total moments of inertia and giration radii for residues involved in the binding site are presented and discussed.

This work was partially supported by SAREC (Swedish Agency for Research Cooperation with Developing Countries) and CSIC (Universidad de la República).

References:

1. E.F. Pai, G.E.Schulz. *J.Biol. Chem.* (1983) 258, 3, 1752-1757.
2. E. Horjales, B.Oliva, F.M.L.G.Stamato, M. Paulino-Blumenfeld, O.Nilsson, O.Tapia. *Mol. Eng.* (1992) 1,4,357-375.

Study of the substrate specificity of Trypanothione reductase

Margot Paulino (PQ), Federico Iribarne (IC), Maurício Vega (IC), Giselle Bugarin (IC), Orlando Tapia (PQ), Physical Chemistry Department - Uppsala University - Uppsala - Sweden and Cátedra de Química Cuántica, Facultad de Química - Montevideo - Uruguay

The object of the present work is the study of the mechanism of action of TpR, emphasizing substrates binding prior to the actual electron transfer process; the information therefrom obtained is used as a tool for drug design.

Glutathione and trypanothione reductases (GR and TpR) are two related NADPH dependent flavor proteins that possess a key role in antioxidant processes. While the latter is expressed in the family of trypanosomatid organisms, the former belongs to the other known eucaryotes. Thus, TpR is a possible target for antiparasitic drugs and could provide for an effective therapy against Chagas and other related diseases.

A series of synthetic disulfide substrates- reported in the literature¹- have shown structural and catalytic properties similar to those of trypanothione disulfide (TSST). The structural analogy between these synthetic products and TSST indicates that they all have the same binding site. Furthermore, one can suggest that a common electron transfer mechanism is at work. As a consequence we assume that the substrate binding differences among them may account for the substrate specificity of TpR.

The methodology employed to detect substrate binding differences include the use of molecular graphics to modelling structures (Hyperchem), of force fields to get structures and properties of minimal energy (MM2) and of graphical docking (mdFrodo).

The geometric conformation at the binding site of the synthetic substrates and glutathionyl spermidine (another biological ligand of TpR) were obtained by molding the molecule into the template offered by a previously docked structure of TSST at the active site of TpR. These model-built structures were removed from the enzyme and energy minimized in vacuum. By means of graphic docking, the minimized conformations were adjusted again at the active site. A similar manipulation was employed for glutathione disulfide (GSSG)- natural substrate of GR- and for retro-GSSG (and inhibitor of GRR) taking as a starting point the available crystallographic information. Distances and angles between ligands and enzymatic moieties (before and after minimization) were calculated for all the conformations studied.

For every (synthetic and natural) substrate, the conformation docked to the active site of the enzyme revealed as a more strained structure (greater energies) than the one removed from the catalytic center. This fact strongly suggests that one of the main components of the binding energy corresponds to the deformation undergone by the substrates in binding the protein as compare with the respective structure isolated in vacuum.

Reference:

1. Substrate specificity of the flavoprotein Tripanothione disulfide reductase from *Crinia fasciculata*. G.Henderson, A.Fairlamb et al. *Biochemistry* 26,3023-3027 (1987)

The authors wish to thank SAREC for the financial support of this work

Peptide hydrolysis in neutral water and its relationship to the serineproteases catalytic mechanism

R. Cardenas (PQ) and F.M.L.G. Stamato (PQ),
Departamento de Química - Universidade Federal de S.Carlos - SP - Brasil

Peptide hydrolysis is one of the most important reactions in living organisms. It may occur in acidic, basic or neutral medium, as well through enzymatic reactions catalysed by enzymes such as the serineproteases, cysteine proteases, etc.

In neutral medium, this reaction is extremely low: the pseudo-first-order rate constant of the C-terminal glycine amide linkage of a polymer-bound tetrapeptide RCOPhePheGlyOH in pure water at 25 °C was found to be 3.10^{-9} s^{-1} , corresponding to a half-life of approximately 7 years¹, which difficulties its study by experimental techniques. Quantum-chemical *ab initio* methods may therefore be useful to explore energetic aspects of the reaction which are otherwise difficult to obtain.

In this paper we report an *ab initio* study of the peptide hydrolysis reaction in neutral medium at extended (4-31G and 6-311G) basis set level. Formamide was used as a model for the peptide; its attack by one and two water molecules, both in stepwise and concerted ways, was followed. In all the cases studied we were able to identify either a tetrahedral intermediate or a tetrahedral transition state. The results were compared to previous ones at a lowest basis set level (STO-3G and 3-21G), concerning the basic peptide hydrolysis², as well as the reverse peptide bond formation reaction³.

It was found that peptide hydrolysis in neutral water (n H₂O=1,2) occurs preferentially via a stepwise mechanism, in which the first step corresponds to the formation of the tetrahedral intermediate (TET); at the second one, the peptidic bond is broken. This reaction is favored by the bifunctional action of two water molecules, the energetic difference being enough to compensate for the largest part of the non-potential energy (NPE) effects.

On the other hand, the concerted attack of one water molecule gives rise to the largest energetic barrier. This barrier was decreased by 10 kcal/mol by the bifunctional attack of two water molecules in the concerted (one step) mechanism.

This latter tetrahedral transition state structure was used as a guide to simulate the serineproteases catalytic mechanism. To this end, one water molecule was substituted by a NH₃ (representing the catalytic histidine present in all the serineproteases active sites) and the other one, by a methanol (simulating the conserved reactive serine which gives its name to the entire enzyme family). The tetrahedral transition state found in this case was not energetically favored over that for the non-catalytic reaction, since the energetic barrier for peptide hydrolysis remained almost unchanged for the single (NH₃) or double (NH₃ + CH₃OH) substitution of the water molecules. This result may be assumed to indicate that the histidine and serine residues are not the primary catalytic factors.

As a further approach to the serineproteases catalytic mechanism, the effect of the oxyanion hole on this transition state was simulated by introducing two additional NH₃, which represent the backbone amino groups of Ser 195 and Gly 193 (in the trypsin family residue numeration) which conforms the hole. A dramatic decrease of the energetic barrier was found, pointing out the catalytic role played by the oxyanion hole.

References:

1. Kahne, D. and Still, W.C., *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7529-7534 (1988)
2. Alagona, G., Scrocco, E. and Tomasi, J., *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6976-6983 (1975).
3. Oie, T. et al, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6169-6174 (1982)

Equilíbrio de diálise de soluções polieletrólíticas: solução via equação de Poisson-Boltzmann

Fossey, M.A. (PQ) e Ruggiero, J. (PQ), Instituto de Biociências, Letas e Ciências Exatas - Departamento de Química - Unesp - SJRP

O objetivo deste trabalho é mostrar a possibilidade de utilização do modelo celular, que envolve a solução da Equação de Poisson-Boltzmann (EPB), na descrição da distribuição de pequenos íons em torno de políons em toda a faixa de valores da razão polímero/sal.

A partir do método clássico da resolução da EBP, que consiste em calcular por métodos numéricos o potencial em torno de um cilindro uniformemente carregado imerso num meio contínuo contendo cátions (contraíons) e ânions (coíons) de volume desprezível, desenvolveu-se uma rotina computacional que permite variar a concentração de coíons, permitindo simular situações nas quais a concentração de grupos carregados do polímero (C_p) é maior que a concentração de sal adicionado à solução (C_s^T). O método convencional de resolução do modelo celular só pode ser aplicado nos casos em que a razão $C_p/C_s^T \downarrow 0,1^1$.

Os resultados teóricos (C_p , C_s^T , C_s e C_s' , onde C_s e C_s' são as concentrações de NaCl nas câmaras com e sem polímero respectivamente, e (C_s^T) é a concentração inicial de sal no compartimento sem polímero. Foram comparados com os correspondentes dados obtidos em experimentos de equilíbrio de diálise, utilizando Ácido Desoxirribonucleio (DNA) na forma de sal de Sódio e solução de NaCl.

Verificamos uma boa concordância entre os valores teóricos e experimentais em toda a faixa de valores de C_p/C_s^T estudada (entre 0.1 e 2.5). As maiores diferenças (da ordem de 15%) referem-se ao cálculo de C_s , enquanto que para os outros parâmetros diferenças são inferiores a 7%.

Estes resultados evidenciam que o método de análise teórico proposto e a rotina computacional desenvolvida permitem uma boa descrição da distribuição de íons em solução contendo polímeros rígidos com alta densidade superficial de cargas, e em especial na faixa de valores de $C_p/(C_s^T)$ maior que 0.5.

Com o objetivo de checar a aplicabilidade do método para a determinação da distribuição iônica em torno de diferentes polieletrólitos, estes estudos estão sendo estendidos, investigando-se o comportamento de outros polímeros, com rigidez e parâmetros de cargas diferentes.

Referência:

1. Anderson, C.F. and Record, M.T.Jr. - Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem.; 19, 423-465 (1990).

Análise de Neoligninas sintéticas com efeito sobre Leishmaniose, através de relações entre atividade biológica e estrutura química

Maria Cristina A. Costa (PG), Lauro E.S. Barata (PQ) e Yuji Takahata (PQ), Instituto de Química - Departamento de Físico-Química - Unicamp - SP

Algumas neoligninas sintéticas foram testadas em Leishmaniose Visceral e parte desses compostos mostraram atividade. Com o intuito de sugerir novos compostos para síntese, procuramos definir os parâmetros físico-químicos relacionados com a atividade biológica, usando métodos de Reconhecimento de Padrão

Num estudo feito anteriormente, os seguintes parâmetros físico-químicos foram calculados com o método semiempírico MNDO-PM3: energia do HOMO, do LUMO, dureza, moleza, eletronegatividade de Mulliken e calor de formação. Outros parâmetros foram incluídos na análise: momento dipolar e ângulos diedros, obtidos com o método de mecânica molecular, MM2, com o qual realizou-se uma prévia análise conformacional, e Volume molecular. Entretanto, os resultados obtidos com os métodos de RP não foram satisfatórios, pois apenas um dos métodos foi capaz de discriminar os compostos nas duas categorias (ativa e inativa).

Com o objetivo de obter essa discriminação também com os outros métodos disponíveis, novos parâmetros foram calculados e testados: cargas sobre alguns hetero tomos, momentos dipolares híbrido, pontual e total, densidade eletrônica de fronteira e log P, sendo que os quatro primeiros foram obtidos com o método semi-empírico MNDO-PM3 e o último foi calculado usando-se dados de hidrofobicidade dos substituintes, obtidos da literatura.

Os métodos de RP mostraram que o seguinte conjunto de parâmetros descreve melhor a atividade biológica: Volume molecular, ângulos diedros, calor de formação, cargas, log P, densidade eletrônica de fronteira e momento dipolar híbrido.

Os resultados obtidos com os métodos de RP utilizados são mostrados a seguir:

Método	Resultado
SIMCA	80% de acerto na classificação
KNN	70% de acerto, com 9 vizinhos mais próximos
Agrupamento hierárquico	separação dos compostos em dois grupos, com valor de similaridade de 0,6.

Apoio: CNPq

Estruturas eletrônicas de 5α -androstano e análogo estudadas pelo método semiempírico HAM/3

Rosana Vendrame (PG) e Yuji Takahata (PQ), Instituto de Química -
Departamento de Físico-Química - Unicamp - SP

Estrutura eletrônica e geometria molecular são informações fundamentais em química. As propriedades químicas, físicas e biológicas da molécula dependem da sua estrutura eletrônica e geometria molecular. Por isso, estudos sobre estas propriedades moleculares são importantes.

Pretendemos estudar estruturas eletrônicas de 5α -androstano e 4,4-dimetilandrostan-3-ona (DMAO) no seu estado fundamental e estados excitados. 5α -androstano uma molécula carbohidratada-pai dos esteróides hormonais.

Utilizamos o método semiempírico HAM/3 (Hydrogenic-Atoms-in-Molecules) para cálculo de potenciais de ionização, afinidades eletrônicas e energias de excitação. Os potenciais de ionização são diretamente relacionados com as energias de orbitais moleculares ocupados (ϵ_i), enquanto as afinidades eletrônicas são relacionadas com as energias de orbitais moleculares desocupados (ϵ_a). As transições eletrônicas são eventos relacionados com orbitais ocupados e desocupados.

Estas informações são úteis nos estudos de bioquímica e atividades biológicas das moléculas.

Os potenciais de ionização (em unidade de $e\bar{V}$ calculados para 5α -androstano são 10,38 (9,21); 10,53 (9,49); 10,93,..., 11,43 (10,32); 10,68,..., 12,09 (11,94); 12,28,..., 12,98 (12,77); 13,21,..., 14,22 (13,37); 14,45,..., 14,96 (14,65),... . Onde os valores observados estão entre parênteses, e os pontos (...), entre dois valores calculados, representam mais que três valores calculados em proximidade. As diferenças entre os valores calculados e observados para os primeiros dois potenciais de ionização são maior que 1 eV. Os erros acima de 1 eV, registrados nestes cálculos, são considerados grandes. Isto pode ser devido ao tamanho elevado da molécula. As afinidades eletrônicas calculadas para a mesma molécula (em eV) são: -6,57; -6,92; -8,25; -9,08;... Os valores absolutos destes são grandes devido ao fato de que a molécula possui orbitais moleculares de um só tipo sigma (σ) e não possui do tipo pi (π) e não dispomos de dados experimentais para comparar. As energias de excitação (em eV) calculadas para a mesma são 13,1; 13,6; 13,9; 14,0; 14,1; 14,3... . Existem muitos estados excitados em proximidade. Realizamos cálculos análogos para DMAO. Alguns valores tanto de Afinidades Eletrônicas como de energias de excitação de DMAO diferem, significativamente, dos de α -androstano. O motivo destas diferenças pode ser atribuído à presença de carboniza na DMAO.

Apoio: CNPq

Cálculos semiempíricos de potenciais de ionização de bases purinas utilizando o método HAM/3

José Jair Vianna Cirino (PG) e Yuji Takahata (PQ), Instituto de Química -
Departamento de Físico-Química - Unicamp - Campinas - SP

Os potenciais de ionização de átomos e moléculas fornecem importantes informações sobre a estrutura eletrônica destas espécies (energias orbitais), ambientes químicos dos tomos em moléculas e permitem também a estimativa da distribuição de cargas sobre cada tomo na molécula.

A técnica experimental que fornece estes potenciais de ionização a espectroscopia de fotoelétrons. Os potenciais de ionização dos elétrons do caroço (1s) são obtidos pela técnica ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) que usa raios X como fonte de excitação, enquanto que os potenciais de ionização da camada de valência são obtidos pela técnica PES (Photoelectron Spectroscopy). Também são conhecidos como X-PES e UV-PES, respectivamente. Neste trabalho são calculados os potenciais de ionização dos elétrons do caroço, dos elétrons de valência e distribuições de cargas das purinas guanina, 8-azaguanina, xantina, 8-azaxantina e hipoxantina. Os resultados dos cálculos são comparados com dados experimentais disponíveis em literatura. O erro médio encontrado nos cálculos de potenciais de ionização dos elétrons do caroço foi de $0,91\% \pm 0,09\%$. Também encontrou-se boa correlação entre as cargas calculadas e os valores disponíveis em literatura.

Conclui-se que o método semiempírico HAM/3 é eficiente para o cálculo dos potenciais de ionização e também satisfatório na estimação das cargas atômicas.

Apoio: CNPq

A theoretical spectroscopic study of a new diatomic species: BeB

Anna Regina S. Valentim (PG) and Fernando R. Ornellas, Instituto de Química - Universidade de São Paulo - São Paulo - SP - Brasil.

A theoretical study at the multireference singles and doubles configuration-interaction level was carried out for the eighteen lowest electronic states of a new diatomic molecule **BeB**. Potential energy curves are presented for all these states. Vibrational and rotational levels spacings allowed the calculation of a whole set of spectroscopic constants characterizing each state. Dissociation and vertical excitation energies and dipole moment functions were also calculated, complementing thus the spectroscopic characterization.

The ground state, $a^2\Pi$ is more weakly bound ($D_e = 0.86$ eV) than other beryllium species like BeC ($D_e = 2.39$ eV), BeN ($D_e = 1.34$ eV), BeO ($D_e = 4.69$ eV) and BeF ($D_e = 5.82$ eV); its equilibrium distance, $3.636a_0$, is the largest of this series and the potential well supports at least 8 vibrational levels.

The first excited state, $^2\Sigma^+$, is about 0.42 eV higher than the ground state, with an equilibrium distance of $3.973a_0$ and a dissociation energy of 0.48 eV; it supports 7 vibrational levels. Next in energy there is a $^4\Sigma^-$ at 0.57 eV, which shows a minimum at $3.246a_0$ with a dissociation energy (D_e) of 3.04 eV.

The dipole moment $D(\text{Re})$ of BeB is -0.45 a.u., while for the molecules BeC, BeN, BeO and BeF, at their equilibrium distances, it assumes the values -0.62, -0.55, -0.91, -0.48 a.u., respectively.

Apoio: CNPq

An *Ab Initio* study of the transition moments, transition probabilities, and radiative lifetimes of the quartet states of the BeN molecule

Orlando Roberto-Neto, Instituto de Estudos Avançados - Divisão de Lasers - Centro Técnico Aeroespacial and Fernando R. Ornellas, Instituto de Química - USP

Complementing previous work on the BeN molecule¹, transition moments for the lowest lying quartet states are calculated at the MR SDCI (Multi-Reference Single and Double Excitations Configuration Interaction) level using natural orbitals as one-particle basis and an extended set of 98 contracted cartesian gaussians. The large shift of $\approx 1.2 a_0$ in the equilibrium distance of the state $B^4\Sigma^-$ is mainly responsible for a continuous character of the spectrum in the UV (≈ 273 nm) corresponding to $B^4\Sigma^- - X^4\Sigma^-$ transitions which are expected to be relatively intense as suggested by the magnitude of the transition moment.

The $A^4\Pi - X^4\Sigma^-$ transitions are expected to occur in the near IR ($\lambda_{10} \approx 956$ nm) and to be relatively weak ($A_{10} = 5.7 \times 10^3 s^{-1}$) as a result of the small value of the transition moment. Radiative lifetimes for the state $A^4\Pi$ are estimated to be of the order of 100 μs .

For the $B^4\Sigma^- - A^4\Pi$ transition, a maximum intensity in a continuous spectrum in the near UV (≈ 330 nm) is also predicted. Since no experimental results are available, comparisons with similar transitions in C_2^+ , O_2^+ , and NO are also presented. It is our hope that this additional data can further aid the experimental investigation of this molecule.

Reference:

1. F. R. Ornellas, O. Roberto-Neto, A. C. Borin, and F. B. C. Machado, J. Chem. Phys., **95**, 9086 (1991).

Apoio: CNPq, CAPES

Bond length versus atomic volume in ground state of crystalline hydrogen*

Marco A. Amato, Departamento de Física - Universidade de Brasília - Brasília - DF

From the quantum mechanical computer simulation data of Ceperley and Alder¹, and the quantum chemical calculation of Raynor², the H₂ bond length R is constructed as a function of r_s , i.e. (atomic volume)^{1/3}, for the ground state of crystalline hydrogen.

Two turning points are exhibited, where $dR/dr_s = 0$ and some properties of the crystal at these turning points are discussed. The relation of 'many molecules' in a medium are considered. For small r_s , R is proportional to r_s , with the proportionality constant determined by the (body-centered-cubic) crystal structure. For large r_s a 'box' model is considered. In an intermediate region with the surprising small range of r_s between $r_s = 1.4$ and 1.61 many molecules effects come in. Raynor's work 'allows' two lengths by considering the variation of c/a with r_s . Though this gives turning points, the variation of R with r_s is too weak in the intermediate range. It is suggested that 'new chemical bond' formation is the cause of the strong variation of R with r_s found by Ceperley and Alder¹.

* Este trabalho foi apresentado em fase inicial no XIII ENFMC, Caxambu, 1990.

References:

1. D.M. Ceperley and B.J. Alder, Phys. Rev. B36, 2092 (1987).
2. S. Raynor, J. Chem. Phys. 87, 2795 (1987).

Estrutura eletrônica de polímeros orgânicos fotocondutores

C. Cunha (PQ) e M. J. Caldas (PQ), Instituto de Física da Universidade de São Paulo - São Paulo - SP - Brazil

Sabe-se que a condutividade elétrica em cadeias poliméricas pode ser equiparável à do quartzo ou diamante (no caso do polifenileno, por exemplo), mas pode também ser próxima à de um semicondutor típico (no caso do trans-poliacetileno puro - TPA) ou de um metal como o bismuto (no caso do polipirrol dopado). De fato, alguns polímeros como o TPA ou a polianilina, podem se dopados com íons apropriados, apresentar variações de 15 ordens de magnitude na condutividade. Em geral polímeros que apresentam condutividade elétrica apreciável e propriedades eletrônicas interessantes tem um esqueleto em conjugação, ou seja, ao menos parte da cadeia constitui um sistema quasi-unidimensional de elétrons delocalizados. A grande maleabilidade mecânica e resistência térmica de materiais orgânicos os torna atrativos do ponto de vista tecnológico se acompanhados de propriedades ópticas utilizáveis. Para tanto, além do efeito **eletro-óptico** o material deve apresentar **fotocondutividade** e possuir **armadilhas** para portadores fotogerados.

Estamos interessados no estudo teórico de polímeros fotocondutores, em especial em cadeias contendo grupos triciano-carbazol em segmentos laterais, recentemente sintetizados. Dada a complexidade do sistema, o estudo será feito em vários níveis de modelagem. Como a geometria dos fragmentos não é muito conhecida, iniciamos o nosso estudo com a molécula de carbazol. Obtemos a geometria para a molécula simples e também dopada com triciano. Para isso utilizamos, no cálculo da estrutura eletrônica, o método semiempírico MNDO (Modified Neglect of Differential Overlap).

The electric field gradient at the ^9Be nucleus of BeC

Antonio C. Borin(PQ), Leonardo T. Ueno(PG), and Fernando R. Ornellas(PQ),
Instituto de Química - Universidade de São Paulo - SP

The determination of an accurate value for the nuclear quadrupole moment (Q) at the ^9Be isotope has been a challenge for spectroscopists working either on nuclear or chemical physics problems. In cases where a direct determination is difficult, it can be obtained by combining experimentally determined nuclear quadrupole coupling constants (eQq/h) with theoretical values for the electric field gradient (q) at the position of the nucleus. In our first work¹ concerning the determination of $q(\text{Be})$ we made use of a highly correlated molecular wavefunction for BeH^+ , and discussed the importance of basis functions and correlation effects. Besides that it was shown that Buckingham's expression is inappropriate to compute vibrational and rotational contributions, for which a new methodology was applied. In this report, an extensive multiconfiguration interaction ab initio study of the $X^3\Sigma^-$ state of BeC^2 was carried out in order to obtain the molecular electric field gradient at the beryllium nucleus. The accuracy of atomic basis set was checked against numerical results for the atomic ^3P state of ^9Be , and the influence of freezing the $1s$ atomic orbital was analyzed. The molecular calculations lead to a value of -0.103 a.u. for $q(\text{Be})$. The influence of vibrational and rotational effects was also analysed following the methodology described previously,¹ showing that the influence of vibration is much more pronounced than that for rotation.

References:

1. A. C. Borin, F. B. C. Machado and F. R. Ornellas, *Chem. Phys Lett.*, **196**, 417(1992)
2. A. C. Borin and F. R. Ornellas, *J. Chem. Phys.* **98**, 8761(1993)

Apoio: CNPq

Cálculo *Ab Initio* de susceptibilidades magnéticas empleando un método independiente del origen del potencial vectorial

Marta B. Ferraro, Departamento de Física - F.C.E. y N. - Universidad de Buenos Ayres -Buenos Ayres - Argentina

A qui se aplica el método propuesto por Geersten¹ para calcular susceptibilidades magnéticas que no dependen del origen elegido para describir el potencial vectorial que define el campo magnético externo.

Geersten aplicó el tratamiento RPA (Random Phase Approximation) para describir la contribución diamagnética a la susceptibilidad en el formalismos de la velocidad. En este trabajo se extiende el método citado a otros formalismos, el del momento dipolar y el de la fuerza, que corresponden a transformaciones unitarias en mecánica cuántica que definen diferentes gauges para el hamiltoniano. Se comparan las susceptibilidades magnéticas evaluadas empleando los formalismo del momento dipolar, la velocidad y la fuerza para describir la contribución diamagnética a la susceptibilidad y el del momento angular y la cupla (o torque) para un conjunto de moléculas (HF, H₂O, CH₄ y NH₃). Los resultados *ab initio* obtenidos empleando bases de funciones gaussianas de calidad creciente se comparan con otros cálculos teóricos efectuados usando los métodos tradicionales y se analizan en forma crítica las ventajas y desventajas del método.

Bibliografía:

1. J. Chem. Phys. 90, 4892 (1989); Chem. Phys. Lett. 179, 479 (1991); *ibid* 188, 326 (1992)

Espectroscopia de Absorção de Moléculas Orgânicas

Kaline Coutinho e Sylvio Canuto, Instituto de Física da USP e Departamento de Física da UFPE

A alta densidade e a desordem são características marcantes da fase líquida e dos sólidos amorfos, por isto muitas simplificações tradicionais não podem ser aplicadas ao estudo destes sistemas. Daí vêm as dificuldades e as limitações teóricas que alguns modelos propostos apresentam.

Neste trabalho, estudamos sistemas moleculares em fase líquida, simulando com método Metropolis Monte Carlo o modelo de potencial efetivo de pares (Lennard-Jones). Inicialmente, estudamos algumas propriedades termodinâmicas como o calor específico, o coeficiente de expansão térmica e a compressibilidade isotérmica, e também propriedades configuracionais como a função de correlação radial de pares. Posteriormente, estudamos propriedades eletrônicas como o espectro de absorção, a partir das coordenadas moleculares, obtidas ao longo da simulação, e da utilização de cálculos quânticos.

Escolhemos benzeno como aplicação desta metodologia de estudo e obtivemos boa concordância com os resultados experimentais tanto para o espectro do líquido puro como para os deslocamentos de linha do espectro, quando comparados com as fases gasosa e sólida.

Dipole moment function and equilibrium structure of CH₄ in an analytical, anharmonic 9-dim. Potential surface related to experimental rotational constants and transition moments by quantum Monte Carlo calculations

H. Hollenstein, R. R. Marquardt*, M. Quack and M. A. Suhm
Laboratorium für Physikalische Chemie - ETH-Zürich (Zentrum) - Zürich-Switzerland

The vibrational ground state rotational constants and permanent dipole moments of CHD₃ and CH₃D and the integrated band strength of the N=5 overtone for the stretching vibration in CHD₃ were measured with a Fourier transform interferometer in the far-infrared and the infrared region, respectively. While the far-infrared data agree well with existing experimental data ($\mu_{0,z} = (5.69 \pm 0.14) \cdot 10^{-3}$ Debye for CHD₃, $\mu_{0,z} = (5.59 \pm 0.10) \cdot 10^{-3}$ Debye for CH₃D), the overtone intensity is now found to be $(0.828 \pm 0.068) \text{ fm}^2$. The overtone data were used, together with previous data, to drive a new, 9-dimensional, isotopically invariant dipole moment function for CH₄ within the chromophore model for the CH chromophore in CHD₃. With this function, the experimental data can be reproduced to an averaged factor of 1.2, in the best case. In the vibrational ground state, a complete, 9-dimensional calculation of expectation values on a new, fully anharmonic potential surface was performed for the first time, using diffusion quantum Monte Carlo. The results for the rotational constants of several isotopomers, which include significant contributions from rovibrational interactions, indicate that the equilibrium CH bond length of methane is $r_e = 1.0858 \text{ \AA}$. The calculated value for the vibrationally averaged permanent dipole moment, using the dipole moment function derived from the analysis of the overtone bands, is $\mu_{0,z} = -(6.6 \pm 0.4) \cdot 10^{-3}$ Debye for CHD₃ (with positive z-coordinate for the H-atom) and $\mu_{0,z} = -(6.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$ Debye for CH₃D (with positive z-coordinate for the D-atom). Isotope substitution allowed for the calculation of the permanent dipole moment of several isotopomers. The absolute sign could be determined unambiguously by comparison with *Ab Initio* data and establishes the polarity of the CH bond in methane to be C-H⁺ within the assumed bond dipole model.

* present address: Instituto de Química, Universidade de São Paulo

The valence photoelectron spectrum of BeC

Antonio C. Borin (PQ) and Fernando R. Ornellas (PQ),
Instituto de Química - Universidade de São Paulo - SP

The MRSD-CI approach has been used to describe the photoelectron spectrum of a new diatomic species, BeC, which has been characterized recently in our group.¹ Starting from the ground state of the neutral molecule, a $X^3\Sigma^-$ mainly represented by the configuration $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^2 4\sigma^2$, it is shown that for the description of the ionization process it is sufficient to consider only the 1π and 4σ orbitals. The ground state of the BeC^+ is obtained by removing one electron out of the 4σ orbital; its equilibrium distance is shorter than that for the ground state of the neutral species (2.960 a.u. and 3.150 a.u., respectively), and its dissociation energy is equal to 3.18 eV. Ionization out of the 1π orbital leads to a $^2\Pi$ state, with an equilibrium distance of 3.420 a.u. and a dissociation energy of 2.57 eV. The photoelectron spectra of these bands have been simulated within the Franck-Condon approximation. Analysis of these results leads one to conclude that the 1π orbital has a stronger bonding character than the 4σ , and that the most intense transition associated to the ionization of a 1π electron is the $^2\Pi(v'=1) \leftarrow X^3\Sigma^-(v''=0)$, while for the 4σ orbital it is the $X^4\Sigma^-(v'=0) \leftarrow X^3\Sigma^-(v''=0)$ transition.

Reference:

1. A. C. Borin and F. R. Ornellas, *J. Chem. Phys.* **98**, 8761(1993).

Apoio: CNPq

Additivity rule and its application for the prediction of the electron impact ionization cross sections of molecules

Santosh K. Srivastava,
Jet Propulsion Laboratory - California Institute of Technology - USA

According to the additivity rule¹ electron impact ionization cross sections for a molecule, say $M_xN_yL_z$, for a specific electron energy E_0 can be estimated by summing up ionization cross sections of individual components M, N, and L in the following way:

$e^- + M_xN_yL_z \rightarrow M_xN_yL_z + 2e^-$, (where σ is the cross section for this process) and if,

$e^- + M \rightarrow M^+ + 2e^-$ (where σ_M is the cross section for this process)

$e^- + N \rightarrow N^+ + 2e^-$ (where σ_N is the cross section for this process)

$e^- + L \rightarrow L^+ + 2e^-$ (where σ_L is the cross section for this process)

then, $x\sigma_M + y\sigma_N + z\sigma_L = \sigma$

It has been shown in the past that this rule works well^{2,3} for certain organic molecules. During the last decade a large body of data on the electron impact ionization of molecules has been generated by various researchers and will be helpful in testing the accuracy of this rule. The presentation will focus on the following aspects of the rule: i) applicability of the rule, i.e., any systematics;

ii) application of the rule for the prediction of electron impact ionization cross sections of radical species; iii) is there any theoretical basis for this rule?; and iv) limitations of the rule.

Acknowledgement: The research described in this paper was performed at the Jet Propulsion Laboratory, CALTECH, and was sponsored by NASA and AFSOR. Travel grants provided by NSF under 'US-Latin American Scientific Collaboration Program' is thankfully acknowledged.

References

1. H. L. Grosse and K. H. Bothe, *Z. Naturf.* a23, 1563 (1968)
2. O. J. Orient and S. K. Srivastava, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* 20, 3923 (1987)
3. S. M. Yonger and T. D. Mark in 'Electron Impact Ionization' ed. T. D. Mark and G. H. Dunn (New York: Springer) ch2 p1.

Radiative transition probabilities for the triplet states of BeC

Antonio C. Borin(PQ) and Fernando R. Ornellas(PQ)
Instituto de Química, Universidade de São Paulo, SP

The dependence of the transition moment on the internuclear distance for the triplet transitions of the recently predicted molecule BeC¹ has been computed at the MRSD--CI level with a natural orbital basis and an extended set of cartesian gaussians. The avoided crossing between the states A³Π and B³Π at $\approx 2.9 a_0$ is responsible for abrupt changes in the transition moment function in that region for transitions involving the ³Π states. The C³Σ⁻ - X³Σ⁻ transition moment is practically linear in the interval from 2.5 to 5.0 a_0 where it shows its largest variation, 0.7881 and -0.4725 *a.u.*. Transition probabilities expressed in terms of Einstein $A_{\nu',\nu''}$ coefficients point out the C - X(0 - 0) transition, occurring near the visible/near-IR edge at 714 nm, as the most intense; in fact, $A_{00}(C - X)/A_{00}(A - X)=35$ and $A_{00}(C - X)/A_{00}(B - X)=1.9$. The transitions A - X are expected to occur in the near IR (≈ 1064 nm) and those of the B - X bands in the visible at ≈ 640 nm and show Franck-Condon broadening. Radiative lifetimes for the lowest vibrational levels of each electronic state are of the order of 500 ns (C), 15 μ s (A), and 1.0 μ s (B). Besides the interruption in the regular course of a band progression close to $\nu = 5$ due to the abnormal shape of the A³Π potential, vibrational and rotational perturbations are likely to bring irregularities in the lines and/or decrease in intensities for $\nu > 5$.

The crossing of the state C³Σ⁻ ($\nu = 0$) by the states c¹Π and d¹Σ⁺ offers also another possible decay mechanism.

Reference:

1. A. C. Borin and F. R. Ornellas, J. Chem. Phys. 98⁸⁷⁶¹⁽¹⁹⁹³⁾.

Doubly differential cross section for electrons scattered by nitrogen

J. C. Nogueira and M. A. Eschiapati Ferreira, DQ-UFSCar - São Carlos - SP - Brasil
and Ronaldo S. Barbieri, DF-UFSCar - São Carlos - SP - Brasil

Doubly differential cross sections (ddcs), differential in energy and direction of one of the outgoing electrons, are of fundamental interest since they provide a basis for testing theoretical models to describe ionization processes¹.

We measured doubly differential cross section for electron impact on nitrogen at 1000 eV incident energy. Crossed target- and electron-beams technique was employed. The ejected and scattered electrons were selected and analysed by means of a Mollenstedt analyser. Energy loss spectra, up to 500 eV, were obtained after scanning for 48 hours or more, using a PC computer with a GPIB interface. A description of the apparatus is presented elsewhere².

Our results are compared with those available in the literature. A good agreement is observed with the results of Goruganthu, Wilson & Bonham³ obtained using standard time-of-flight (TOF) techniques to energy analyse their electron spectra. Discrepancies are observed when comparison is made with reported measurements by Opal, Beaty, and Peterson⁴. It has been pointed out that the angular resolution in the experiment performed by the latter authors was 10° and they considered their gas beam source to be uncollimated³.

Theoretical models using Born Approximation and other more elaborated calculations seem to be necessary to elucidate the collision process of interest in this work. Semiempirical model has been used by Rudd *et al.*¹ for $e^- + H_2$ collisions. The possibility of extending it to collision processes with nitrogen will be discussed.

References:

1. M. E. Rudd, K. W. Hollman, J. K. Lewis, D. L. Johnson, R. R. Porter and E. L. Fagerquist, *Phys. Rev. A* **47**, 1866 (1993).
2. I. Iga, Lee Mu-Tao, J. C. Nogueira and R. S. Barbieri, *J. Phys. B: At., Mol. Phys.* **20**, 1095 (1987).
3. R. R. Goruganthu, W. G. Wilson and R. A. Bonham, *Phys. Rev. A* **35**, 540 (1987).
4. C. B. Opal, E. C. Beaty and W. K. Peterson, *At. Data* **4**, 209 (1972).

A comparison between modeled and experimentally-determined structures of Nitrofuran derivatives

M. Paulino (PQ), M. Hansz (IC), N. Hikichi (IC), Facultad de Química, Universidad de la Republica - Montevideo - Uruguay; I. Caracelli (PQ), Cenargen - EMBRAPA - Brasil; J. Zukerman-Schpector (PQ) and F.M.L.G. Stamato (PQ), Departamento de Química - Universidade Federal de S. Carlos - SP - Brasil

Chagas' disease, endemic in Latin America, is a malady which presents two stages: the acute one, which occurs approximately 10-15 days after infection and may be lethal in some cases, and the chronic phase. Effective drugs for the treatment of the chronic phase are not yet available and those used in the acute phase and in congenital infection, such as nifurtimox (a nitrofuran derivative), present undesirable side effects associated to their high toxicity¹. For this reason, there is an urgent need for new and more efficient drugs for treating Chagas' disease.

The drawbacks presented by nifurtimox led to the synthesis of a new series of nitrofuran analogues², which present unsaturated five or six-membered nitrogen heterocycles bound to the N-[(5-nitro-2-furfurylidene)amino] moiety of nifurtimox. Some data related to the biological activity of these compounds have been determined^{3,4}.

The availability of structure-activity relationships may give useful hints about the potential use of these compounds as antichagasic drugs. However, up to now, little is still known, from a structural point of view, about them: besides nifurtimox, whose molecular structures both in the solid state and in solution were reported in 1988⁵, just one other drug of this series had its crystallographic structure recently solved⁶. Theoretically modeled structures may therefore be useful to determine the desired relationships.

In this paper, we report the theoretical methodology used to generate the 3D structures of the nitrofuran derivatives and a comparison between our results and the available structural data^{5,6}. The accuracy with which the modeled structures reproduced the experimental results, both in the solid state and in solution, prompted us to assume them as suitable models of the drug structures. Some structure-activity relationships were then determined by semi-empirical quantum-chemical approaches.

References:

1. Marr, J.J. & Docampo, R., *Rev. Infect. Dis.*, **8** (1986) 884.
2. Mester, B. *et al*, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **320**, 115 (1987).
3. Grinblat, L., Sreider, C. & Stoppani, A.O.M., *Biochem. Pharmacol.* **38**, 767 (1989).
4. Sreider, C.M., Grinblat, L. & Stoppani, A.O.M., *Biochem. Pharmacol.* **40**, 1849 (1990).
5. Foces-Foces, M.C. *et al*, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **97**, 1055 (1988).
6. Caracelli, I. *et al*, manuscript in preparation.

Support: FAPESP and RHAEB/Biotecnologia (Brazil) and SAREC (Sweden).

Estudo da fotodissociação molecular usando pulsos ultra-curtos de laser com “chirping”

H.H.R.Schor e F.C.Marques da Silva, Departamento de Química - ICEX - UFMG, e I.M.Xavier Jr., Departamento de Química Fundamental - UFPE

Simulações da fotodissociação controlada da molécula de bromo foram realizadas empregando uma sequência de dois pulsos ultra-curtos (12fs) de laser. O primeiro pulso, no ultra-violeta e monocromático, induz transições seletivas para o estado eletrônico $^1\Pi_{1u}$, que dissocia adiabaticamente produzindo os dois átomos de bromo no estado fundamental $^2P_{3/2}$, ou para o estado eletrônico $^3\Pi_{0+u}$, que dissocia produzindo um átomo no estado fundamental e o outro no estado excitado $^2P_{1/2}$. O cruzamento entre os dois estados induz transições diabáticas destruindo o controle inicial sobre os produtos de fotodissociação. O segundo pulso, no infra-vermelho e com “chirping”, aplicado com um tempo de atraso de 60 a 70fs com relação ao primeiro, encontra o sistema na região do cruzamento. Variando a frequência do segundo pulso com o tempo de acordo com

$$w(t) = w_0 + dw \cdot \exp[-(t-t_c)^2/T^2]$$

numa taxa adaptada à diferença de energia dos dois estados moleculares excitados, é possível induzir transições controladas para um dos dois estados, suprimindo a dissociação no estado no desejado e controlando o rendimento dos produtos. Por exemplo, para o primeiro pulso com frequência 0,12ua a taxa inicial do fluxo nos dois estados de $^1\Pi_{1u}/^3\Pi_{0+u} = 32$ é alterada para 1,5 no cruzamento e invertida para 0,3 após a aplicação do segundo pulso com “chirping”.

Esse trabalho introduz uma nova técnica para controle da dissociação molecular por pulsos de laser com “chirping” complementar à de Chelkowski, Bandrauk e Corkum¹, aplicada aqui para a dissociação do bromo. As simulações foram feitas propagando pacotes de onda representativos do sistema pelo método FFT (Fast Fourier Transform).

Referência:

1. Phys. Rev. Lett. 65, 2355 (1990)

Apoio: CNPq, FAPEMIG, CAPES e FINEP.

Estudo teórico de misturas binárias: Acetona-Clorofórmio e Acetona-Dissulfeto de Carbono

*José Roberto dos S. Politi(PG) e Luiz Carlos Gomide Freitas(PQ), Departamento de
Química - Universidade Federal de São Carlos - São Carlos - SP*

O método Monte Carlo, implementado com o algoritmo de Metrópolis no programa *DIADORIM.MIX* foi utilizado para calcular propriedades termodinâmicas das misturas binárias acima, no ensemble isotérmico e isobárico a $T=298K$ e $p=1atm$. As interações intermoleculares foram descritas como um somatório de potenciais de Lennard-Jones e de interação coulômbica entre cargas fracionárias. Resultados experimentais indicam que a mistura acetona-clorofórmio apresenta desvio negativo com relação à lei de Raoult, enquanto a mistura acetona-dissulfeto de carbono apresenta um desvio positivo. Neste trabalho relacionamos as energias de interação entre as moléculas com as pressões de vapor dos componentes das misturas. Na Tabela 1 apresentamos as energias de interação intermoleculares moléculas em função da fração molar.

Tabela 1 - energia molecular(kcal/mol) X fração molar da acetona

fração molar	acetona/acetona	acetona/ $CHCl_3$	acetona/ CS_2
0,25	-4,277	-4,728	—
0,50	-6,965	-7,264	-6,856
0,75	-7,640	-7,904	—

Observa-se uma correlação entre a estabilidade dos componentes e os desvios das suas pressões de vapor com relação a lei de Raoult:

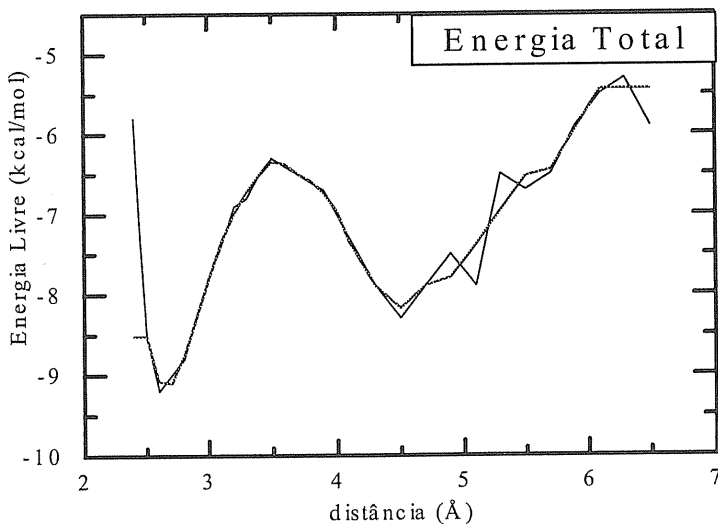
- na mistura acetona/clorofórmio o valor mais negativo da energia, com relação ao da acetona pura, é relacionado com o desvio negativo da pressão de vapor
- na mistura acetona/dissulfeto de carbono o valor mais positivo da energia está relacionado ao desvio positivo da pressão de vapor.

Apoio: CNPq/FAPESP

Cálculo da energia livre de Gibbs ao longo de uma coordenada de reação: aplicação a processos dissociativos em solução

Paulo Belletato (PG), Departamento de Física - Universidade Federal de Juiz de Fora e Luiz Carlos Gomide Freitas (PG), Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos

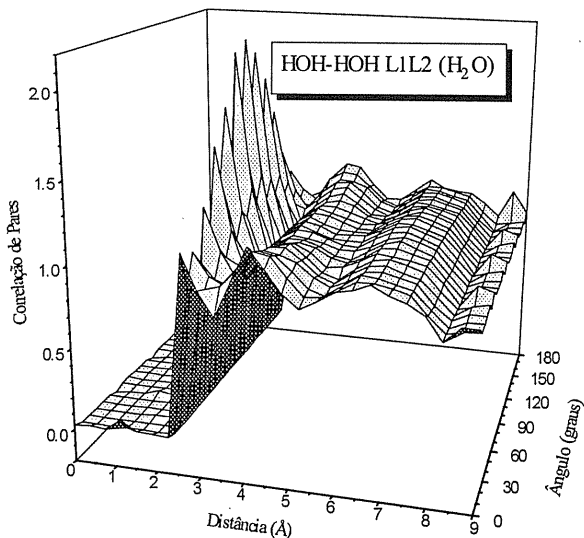
A teoria de perturbação termodinâmica, implementada no programa *DIA-DORIM.TPT*, utilizando condições de contorno periódicas e amostragem do espaço de fase com algoritmo de Metropolis foi utilizada para calcular a variação da energia livre de Gibbs $\Delta G(r)$ ao longo da coordenada de reação r para a dissociação molecular em solução. Na figura abaixo apresentamos a variação de $\Delta G(r)$ para a dissociação de NaCl em água a $T=298K$ e $p=1$ atm. Os dados obtidos mostram para $r \approx 4,6\text{\AA}$ a formação de um par iônico estabilizado pela ação do solvente. Este resultado e outros obtidos para sistemas diferentes, e que serão também apresentados, mostram a eficiência desta metodologia para calcular $\Delta G(r)$ em processos químicos.



Correlação de pares na mistura binária Água-Metanol

Fábio Luiz Laurenti Garbujo (PG) e Luiz Carlos Gomide Freitas (PQ), Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos - São Carlos - SP

Um programa (radf) para calcular a correlação de pares e escrito em linguagem FORTRAN foi desenvolvido neste laboratório. Este programa analisa sequências de configurações geradas durante a simulação de um líquido, modulado por moléculas distribuídas em uma caixa com condições de contorno periódicas. As seguintes correlações podem ser calculadas: ligação-ligação, ligação-plano, plano-plano e radial de pares. Neste trabalho apresentamos resultados obtidos para a mistura água-metanol a $T= 298.15\text{K}$ e $p= 1.0\text{ atm}$, enfatizando a análise de correlações originadas devido a existência de pontes de hidrogênio, as quais são comparadas com as existentes na água pura. A figura abaixo representa a correlação plano-plano obtida para a água pura, nas condições enumeradas acima.



Efeitos hidrofóbicos em misturas binárias de Água e solventes orgânicos

João Manuel Marques Cordeiro (PG), Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira - Universidade Estadual Paulista - Ilha Solteira - SP e Luiz Carlos Gomide Freitas (PG), Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos - São Carlos - SP

Acetona e tetrahidrofurano (thf) são dois líquidos cujas soluções aquosas reconhecidamente apresentam efeitos hidrofóbicos. Neste trabalho misturas binárias água-thf e água-acetona foram simuladas para se estudar a influência do líquido orgânico nas interações entre as moléculas de água em função da fração molar. Utilizou-se o programa *DIADORIM.MIX*, implementado com o método Monte Carlo e algoritmo de Metropolis e condições de contorno periódicas para o *ensemble* isotérmico e isobárico a $T = 298,15$ K e $p = 1$ atm. Dados sobre a energia de coesão molecular, distribuições radiais de pares e número de coordenação foram calculados em função da fração molar de mistura. Os resultados obtidos indicam que a interação água-água nos dois sistemas é bastante semelhante em baixas concentrações de thf ou acetona. Com o aumento da fração molar do líquido orgânico, observa-se que a interação água-água é maior no sistema thf-água até aproximadamente a fração molar 0.87. Para concentrações maiores do que esta, observa-se uma inversão nesse comportamento.

Apoio: CNPq, CAPES e FAPESP

Structural comparisons between crystallographic and modeled structures of dimeric flavoenzymes

B. Oliva (PQ), Instituto de Biologia Fundamental - Universitat Autònoma de Barcelona - Espanya; E. Horjales (PQ), Instituto de Física e Química de S. Carlos da USP - S. Carlos - SP - Brasil; F.M.L.G. Stamato (PQ), Departamento de Química, Universidade Federal de S. Carlos - SP - Brasil and O. Tapia (PQ), Department of Physical Chemistry - University of Uppsala - Sweden.

Glutathione reductase (GR) and trypanothione reductase (TR) are related dimeric NADPH-dependent flavoenzymes: the former is expressed in eucaryotes, while the latter is found in trypanosomatid organisms. Both exert the same detoxifying role against harmful oxidized compounds and present a striking exclusive substrate specificity, in spite of significative overall mechanistic and structural similarities. This feature may be explored to design selective TR inhibitors to be used as antiparasitic drugs against Chagas and other related tropical diseases, by achieving the specific inhibition of the parasite enzyme in the presence of the mammalian host counterpart. The knowledge of the structural and dynamical properties of the *apo* and *holo* forms of these enzymes is therefore a necessary condition to identify the nature of the interactions involved on ligand binding (natural substrates or inhibitors) and to gain insight into the origin of substrate specificity and relative ligand affinities.

To this end, the crystallographic structures of human GR¹ and *Crithidia fasciculata* TR² have been used to build models of the three-dimensional structures of *Tripanosoma congolense* TR³ and *Tripanosma cruzi* TR⁴, respectively, which up to now have not yet been experimentally solved. Sequences alignment and computer graphics model building techniques been associated to energy minimization (EM) and Molecular Dynamics (MD) refinements to generate these model structures. A 100 ps trajectory of *T. cruzi* TR model including non-inertial solvent has been also calculated⁴ with the GROMOS force field⁵.

To sense the quality and reliability of the modeling techniques and the adequacy of the structures resulting from this procedure to the ultimate purpose of this work (design of selective antichagasic drugs), the results of detailed structural comparisons between the crystallographic and the model structures are reported in this paper. Six different average structures generated along the MD trajectory of *T. cruzi* TR were also included in the comparisons. A broad set of possibilities were explored, running from the superposition of the overall dimeric structures to that of selected sub-structures (corresponding monomers, crossed monomers and functional domains inside each monomer). Root mean square deviations, principal moments of inertia, relative atomic displacements and hydrogen-bonding patterns were analysed. The main structural features found in the crystallographic structures were well preserved in the model and averaged MD ones. These results put in evidence the potentialities of the modeling technique as a tool to build reliable 3D structures of proteins, provided that crystallographic structures of highly homologous ones are at disposal.

References:

1. Karplus, P.A. and Schulz, G.E., *J. Mol. Biol.* **195**, 701-729 (1987).
2. Kuryian, J. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **88**, 8764-8768 (1991).
3. Horjales, E. et al., *Mol. Eng.* **1**, 357-375 (1992).
4. Horjales, E., Stamato, F.M.L.G. and Tapia, O., manuscript in preparation.
5. van Gunsteren, W.F. & Berendsen, H.J.C., Groningen Molecular Simulation (GROMOS) Library Manual, BIOMOS B.V., Nijenborgh 16, Groningen, The Netherlands (1987).

Electron transfer studies in Diporphyrin Hybrid Complexes

Joseph L. Richards (PQ), Bernd Schöllhorn (PQ), Douglas Magde (PQ) and Teddy G. Traylor (PQ), Department of Chemistry, University of California - San Diego - USA; Yassuko Iamamoto (PQ), Departamento de Química - Universidade de São Paulo - Ribeirão Preto, and Carmita F. Portela (PQ), Departamento de Química Fundamental - Universidade Federal de Pernambuco

Electron transfer reactions play a major role in nature, eg. photosynthesis. Significant interest has been focused on the determination of factors that control the rate and reactivity of intramolecular electron transfer (ET) processes. Many well defined synthetic ET systems have yielded a great deal of insight into these factors that include transfer distance, molecular geometry, and electronic potential difference. It has been shown that when donor and acceptor are held apart by a rigid linker, ET rates are directly related to the electronic structure and length of that linker.

In order to better understand the dynamics and mechanism of intramolecular photoinduced ET reactions, a series of diporphyrins hybrid complexes have been synthesized and the kinetics of their photoinduced ET have been measured. Utilizing previously described nucleophilic substitution reactions on porphyrins possessing only a single meso-pentafluorophenyl group we have prepared a set of building blocks suitable for the sequential synthesis of porphyrin dimer systems. This synthetic methodology allows for the systematic modification of all variables in the diporphyrin system including type and length of spacer, metal center, and potential difference between the donor and acceptor metalloporphyrin. The spacer units used, piperazine, bipiperidine, and piperazine- $C_{12}F_8$ -piperazine prevent translational displacement and only allow rotational freedom. This series allows for measurements to be made over an edge to edge separation ranging from 19 to 36.5 Å. For studies of photochemical ET, mixed metals were incorporated, with zinc in one porphyrin macrocycle and Fe^{III} (bis-1-methylimidazole) in the other macrocycle. When photoexcited, an electron is transferred from Zn to Fe^{III} . The rate of this process drops by a factor of 200 when the spacer has an increase of 17.5 Å.

Apoio: FACEPE - CNPq

Sensitivity analysis of substituted Thiadiazoles

M. Daniel Glossman (PQ), Programa QUINOR - Facultad de Ciencias Exactas - UNLP - Casilla de Correo - La Plata - República Argentina

The chemistry of 1,2,5-thiadiazoles and its derivatives is of considerable interest in chemistry owing to their pharmacological applications. Medicinal research on these compounds has been stimulated by the discovery of the potent β -adrenergic blocking agent timolol. Other thiadiazoles with exceptional pharmacological properties and with potential industrial applications, such as polymers, plant growth regulators and fungicides, have also received increasing attention in recent years. A wide range of physical methods has been applied in studying the aromaticity, chemical bonding, substituent effects and isosterism of these compounds.

The ultimate goal of computational chemistry is to understand chemical reactivity and to predict the outcome of molecular interactions. In this context, a detailed study of several substituted thiadiazoles has been done using very accurate *ab initio* and semiempirical methods and optimizing the molecular geometries by means of the gradient technique. A sensitivity analysis of the studied molecules has been performed by resorting to Density Functional Theory and the Electronegativity Equalization Method (EEM), obtaining several sensitivity coefficients such as the molecular energy, net charges, average electronegativity, average hardness, local hardness and softness and Fukui functions. With these results, several conclusions have been inferred about the chemical reactivity, relative aromaticity and preferred sites of chemical reaction of the studied compounds.

M.D.G. is member of the Research Career of the Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) - República Argentina from which support is gratefully acknowledged.

Ellipticines in condensed phases: a quantum chemical approach

*Scrates de Oliveira Dantas and Douglas Soares Galvo,
Universidade Federal de Juiz de Fora*

Ellipticines are a class of molecules that have been used in the (E L) treatment of human cancer. In this work we study the ellipticine (E L) and their derivatives in a condensed phase, or immersed in a (E L) solvent, from a quantum chemical point of view. The influence of (E L) this arrangement on geometrical and electronic structure, and (E L) distribution of density of charge throughout of molecules are (E L) presented and discussed. The technique choosed utilize the (E L) classical Kirkwood-Onsager's macroscopic methodology of study of (E L) dense systems. The results confirms a mechanism that improve the (E L) cytotoxic activity of ellipticines series.

Investigações de efeitos de substituintes em sistemas policíclicos tensionados

Kátia Zaccur Leal (PQ) e Eduardo Perceu Martins (IC) - Departamento de Físico-Química da Universidade Federal Fluminense; Peter Rudolf Seidl (PQ) - Centro de tecnologia Mineral da Universidade Federal do Rio de Janeiro

O estudo dos efeitos estruturais observados em moléculas orgânicas tensionadas tem sido de grande interesse no estudo de geometria desses compostos bem como na elucidação de propriedades físico-químicas relacionadas com a estrutura molecular.

Cálculos teóricos foram realizados utilizando-se o programa MOPAC, e principalmente o hamiltoniano AM1, no sentido de se determinar propriedades relacionadas a estrutura eletrônica desses compostos, partindo-se de geometrias otimizadas pelo programa MM2.

Os resultados encontrados tem se mostrado bastante eficientes no sentido de elucidar fenomenos relativos a sistemas com substituintes no esqueleto norbornila. Estamos verificando no momento se os sistemas bicíclicos podem servir de base na investigação dos sistemas policíclicos tensionados e de que modo a densidade de carga tem demonstrado correlação com efeitos estruturais e efeitos de substituintes nestes sistemas.

Dynamics of conformational defects in Poly(3Hexil)Thiophene

*Alexandre Naves de Brito, Geraldo Magela e Silva e Nestor Correia,
Departamento de Física - UnB - Brasília - DF - Brasil*

A model for the electronic torsional interaction in quasi-one-dimensional chains of poly(3hexil)thiophene (P3HT) is proposed. The model admits soft conformational defects and topological solitons and polarons. The dynamics of these defects is studied by numerically integrating the corresponding time-dependent Schrödinger equation. The results are compatible with the reversible thermochromic behavior and with the relatively high conductivity of P3HT.

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Cidade Universitária 'Zeferino Vaz'

Campinas - SP - 13081-970

Instituto de Química - C. P., 6154

Instituto de Física - C. P., 6165

Instituto de Biologia - C. P., 6109

Universidade de São Paulo - USP

Instituto de Química - C. P. 20780 - São Paulo - SP - 05508-900

Instituto de Física - C. P. 20516 - São Paulo - SP - 01498-970

Instituto de Física e Química de São Carlos - USP

C. P., 369 - São Carlos - SP - 13560-970

Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Rib. Preto - USP

Avenida dos Bandeirantes, 3900 - Ribeirão Preto - SP - 14049-910

Universidade Federal de São Carlos - UFSCar

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia - C. P. 676 - São Carlos - SP - 13565-905

Universidade Estadual Paulista - UNESP

Departamento de Química

Campus de Bauru - Faculdade de Ciências

Av. Engo Luiz Edmundo C. Coube, s/n - Bauru - SP - 17033-360

Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá - UNESP

C. P. 20516 - 0148 -970 - Guaratinguetá - SP

Inst. de Biociências, Letras e Ciências Exatas - UNESP

Rua Cristóvão Colombo, 2265

Jardim Nazareth - São José do Rio Preto - SP - 15054-000

Universidade Estadual Paulista - UNESP

Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Av. Brasil - Centro, 56 - Ilha Solteira - SP - 15378-900

Universidade de Mogi das Cruzes - UMC

Av. Cândido Xavier de Almeida Souza, 200

Mogi das Cruzes - SP - 08780-911

Instituto de Estudos Avançados - CTA

Rodovia dos Tamoios, km 5,5

C. P. 6044 - São José dos Campos - SP - 12231-970

Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

Ilha do Fundão - Rio de Janeiro - RJ - 21941-900

Universidade Federal Fluminense - UFF

Outeiro de São João Batista, s/n
Campus do Valonguinho - Niterói - RJ - 24020-900

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC

Rua Marquês de São Vicente, 225 - Rio de Janeiro - RJ - 38071-900

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF

Rua Xavier Sigaud, 150 - Botafogo - Rio de Janeiro - RJ - 22290-180

Universidade de Brasília - UnB

Campus Universitário, Asa Norte - Brasília - DF - 70910-900

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Cidade Universitária - Recife - PE - 50670-901

Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG

Cidade Universitária - Pampulha - Belo Horizonte - MG - 31270-901

Faculdade de Engenharia de Varginha - FENVA

Rua Benjamim Constant, 78 - Varginha - MG

Fund. de Ensino Superior de S. J. Del Rei - FUNREI

Praça Frei Orlando, 170 - São João Del Rei - MG - 36300-900

Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

Campus Universitário - Juiz de Fora - MG - 36036-330

Universidade Federal da Paraíba - UFPA

Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química - João Pessoa - PB - 58059-900

Universidade Fed. do Rio Grande do Sul - UFRS

Campus do Vale
Av. Bento Gonçalves, 9500 - Porto Alegre - RS - 91540-900

Universidade Federal do Espírito Santo - UFES

Av. Fernando Ferrari, s/n
Campus Universitário - Goiabeiras - Vitória - ES - 29060-900

Universidade Federal da Bahia - UFBA

Rua Augusto Viana, s/n
Palácio da Reitoria - Salvador - BA - 40140-900

Universidade Estadual de Londrina - UEL

Centro de Ciências Exatas e Tecnologia
Campus Universitário - C. P. 6001 - Londrina - PR - 86051-970

Universidade Federal de Alagoas - UFAL

Praça Visconde de Sinimbu, 206 - Maceió - Al - 57000-900

Universidade Federal do Paraná - UFPR

Centro Politécnico - C. P., 19081 - Curitiba - PR - 81531-970

LAC - DPFQ

Laboratório Central de Eletrônica e Eletrotécnica

Convênio UFPR - COPEL - Caixa Postal, 19081 - Curitiba - PR - 81531-970

Universidad Tecnica Federico Santa María

Departamento de Química

Casilla 1/0-V - Valparaíso - Chile -

Universidad de Chile

Facultad de Ciencias

Departamento de Química - Las Palmeras 3425, Ñuñda - Casilla 653 - Santiago - Chile

Universitat Jaume I

Dept. Ciències Experimentals - 12080 Castellon - Espanha

Consejo Superior de Investigaciones Cientificas

Instituto de Estructura de la Materia

Calle Serrano, 123 - E - 28006 Madrid - Espanha

Jet Propulsion Laboratory - Caltech

4800, Oak Grove Drive - Pasadena, California 91109 - USA

Universidad de La Republica

Instituto de Física

Facultad de Ingeniería - Av. J. Herrera Y Reissig 565 - C. P. 11300 - Montevideo -
Uruguai

Facultad de Quimica

General Flores, 2124 - 11800 Montevideo - Uruguay

University of Sydney

Department of Theoretical Chemistry

N. S. W. 2006 - Sydney - Australia

Universidad Nacional de La Plata

Programa Quinor

Departamento de Química - Facultad de Ciencias Exactas

Calle 47 Esq. 115 - Casilla de Correo 962 - 1900 La Plata - Argentina

Uppsala University

Department of Physical Chemistry

Box 532, S-75121 - Uppsala - Suécia

Laboratorium Für Physikalische Chemie

ETH - Zürich (Zentrum) - 8092 - Zürich - Switzerland

BIOSYM Technologies, Inc.

4 Century Drive - Parsippany, NJ 07054 - NJ - USA

Rua Moreira Cezar, 26 - Grupo 1020 - CEP 24230 - Niterói - RJ

IBM Brasil

Av. Rio Branco, 1 - 14º Andar - Rio de Janeiro - RJ - CEP 20090-003

Molecular Simulations, Inc

16 New England Executive Park - Burlington, MA 01803-3297 - USA

SMI - Software Marketing International Ltda.

Av. Brigadeiro Faria Lima, 613 - 10º Andar - CEP 01451-000 - São Paulo - SP

INDICE DE AUTORES

Aguiar, M. A. M.	107	Camilo Jr, Alexandre	33, 60
Aizman, Arie	154	Campinho, M. A.	23
Albuquerque, Magaly Girão	83	Canuto, Sylvio	172
Alejandre, J.	78	Caracelli, I.	180
Alencastro, R. Bicca de	83,84, 85	Cardenas, R.	161
Almeida, Carlos A. Policiano	94, 95	Cardoso, J. N.	28
Almeida, Danilo de Paiva	21, 22	Cardoso, Márcio José E. de Mello	26
Almeida, Wagner B. de	96, 101	Carneiro, José Walkimar de M.	108, 109, 110
Alves, José Luiz Arestrup	92	Carvalho Jr, Rui Oliveira de	30
Amato, Marco A.	168	Carvalho, Irineu Luiz de	68
Andrade, Antonio V. Marrocos	136	Castillo, Alejandro López	107
Andrés, Juan	145	Castro, Carlos F. de Souza	5, 50, 56
Anjos, Paulo N. Marques dos	137	Celeste, Ricardo	51
Antunes, Augusto Celso	17, 46	Chacham, Hélio	89, 90, 92, 93
Antunes, O. A. C.	12	Cirino, José Jair Vianna	165
Antunes, Sandra Regina M.	63	Cooper, O. L.	4
Araújo, Lisbete Gomes	53	Contreras, R.	154
Araújo, Martha Teixeira de	110	Cordeiro, João Manuel Marques	179
Araújo, Regiane de C.M.U. de	140	Correia, Nestor Santos	189
Arbilla, Graciela	23	Costa Jr, Nivan Bezerra	136
Azevedo, W. M.	29	Costa, Luís Silva da	54
Baptista, G. B.	7	Costa, Maria C. Andrezza	163
Barata, Lauro S.	163	Coutinho Neto, Maurício Domingues	134
Barbieri, Ronaldo Santos	177	Coutinho, Kaline Rabelo	172
Barreiro, E. J.	83, 84, 85	Cunha, Carlos R. Martins da	169
Bastone, Erika de Carvalho	89	Custódio, Rogério	116, 118, 119, 120, 121, 122, 124, 125
Baughman, R. H.	128	Dantas, Sócrates de Oliveira	187
Belletato, Paulo	183	Davidovich, M. A.	10
Bielschowsky, Carlos E.	18, 19, 20	Davis, W. M.	125
Bisch, Paulo Mascarello	25	Dègreve, Léo	47, 59, 62, 72, 77, 78, 79, 80
Bordas, C. 1	6	Dias Filho, Newton Luiz	42, 43, 44
Borin, Antonio Carlos	170, 174, 176	Donamaria, M. C.	146
Botelho, Lúcia de Fátima	67	Duarte, Hélio Anderson	129
Braga, João Pedro	86	Eberlin, Marcos Nogueira	113, 114
Brescansin, Luiz M.	35, 36, 37, 38, 39, 40, 102, 103, 105	Eichler, Marcelo Leandro	61
Brevet, P. F.	16	Estiú, Guillermina Lucia	155
Brito, Alexandre Naves de	189	Faedo, Patricia Gardiol	147, 149
Broyer, M.	16	Faria, Ginette J. de Castro	16
Bruns, Roy Edward	81, 106, 112, 115	Faria, Nelson Velho de Castro	15
Bugarin, G.	160	Fernandes, João B.	52
Bulhões, Luís Otávio de Sousa	70	Fernandes, Maria de F. das G.	52
Bussery, B.	124		
Caldas, M. J.	169		
Caliri, Antonio	62		

Fernandes, Sirlei	95	Holder, Cláudia Renata Guerra	131
Ferraro, Marta B.	171	Hollenstein, H.	173
Ferreira, Enrique	147, 149	Horjales, E.	184
Ferreira, L. G.	91	Howard, E. I.	146
Ferreira, Marcia M.	110	Ibañez, Vicente Moliner	145
Ferreira, Marco Antonio E.	177	Iga, Ione	97, 98, 99, 100
Ferreira, Ricardo de Carvalho	141	Iribane, F.	160
Figueiredo, L. J. de Oliveira	117	Jacchieri, Saul Gdanski	87, 94, 95
Figueiredo, R.F.P.	9	Jeronymo, J. M. F.	5, 7
Fonseca, A. A.	23	Jonte Cruz, Raúl González	143
Fontes, A. C.	21	Jorge, Francisco Elias	34
Fossey, Marcelo Andrés	162	Jubert, Alicia H.	155
Freitas, A. C. C.	83, 85	Kascheres, Conchetta	117
Freitas, Luiz C. Gomide	178, 179, 182, 183	Kintop, J. A.	91, 157, 180
Fujimoto, Milton Massumi	102	Krämer, E. S.	50
Galdino Neto, A. S.	23	Krechl, J.	145
Galembeck, Sérgio Emanuel	131	Kung-Kai Cheung	132
Galvão, Douglas Soares	127, 128, 187	Labastie, P.	16
Gama, A. Arnóbio Pinho da	134	Lapér, Flavio Velloso	92
Garbujo, Fábio Luiz L.	47, 72, 178	Lara, Otil	39
Garcia, Carlos Mário	67	Leal, Emerson Pires	35
Garcia, Edgardo	48	Leal, Kátia Zaccur	188
Gaudio, Anderson Coser	73	Leão, Marcelo B. Carneiro	133
Gerrat, J.	4	Leite, C. V. B.	7
Giambiagi, Mário	27	Lester, W. A.	139
Giambiagi, Myriam Segre de	27	Lião, Luciano M.	52
Giordan, Marcelo	118, 120	Lie, S. K.	139
Glossman, M. Daniel	186	Lima, Gilson A. R.	157, 180
Goddard, J. D.	124, 125	Lima, M. A. P.	40
Godinho, Cresus Fonseca Lima	22	Lima, Walton Rodrigues	71
Gomes, Orlando Abreu	93	Lins, João O. M. de Albuquerque	8
Gomide Freitas, Luiz C.	178, 179, 182, 183	Livotto, Paulo Roberto	74, 75
Gonçalves, Paulo F. Bruno	58, 61	Logrado, Paulo Guedes	64, 65
Gozzo, Fábio Cesar	113, 114	Longo, Elson	45, 46, 52, 63, 69, 70, 150
Grigera, J. R.	146	Lopes, Maria Cristina A.	97, 98
Guadagnini, Paulo H.	112, 115, 116, 124	Lozada-Cossou, M.	77, 78
Guaragna, R.	58	Lucena Jr, Juracy Régis de	31, 32
Guenzburger, Diana	14, 24	Machado, Andréa Maria	37
Gushikem, Y.	43, 44	Machado, Bianca da Cunha	17
Hammond, B. L.	139	Machado, Luiz Eugênio	35, 36, 37, 38, 39, 40, 102, 103, 105
Hansz, M.	158, 159, 180	Machado, Sérgio de Paula	12, 28
Hernandez, Luiz C. Rincón	156	Machado, W. V. M.	91
Hernández-Laguna, A.	143	Magalhães, Vera R. Ayrosa de	109
Herrera, J. O.	17, 28	Malbouisson, L. A. Carvalho	66
Hikichi, N.	158, 159, 180	Malta, Oscar L.	137
		Marañon, J.	146
		Marquadt, Roberto R.	173

Marques, A. dos Santos	29, 30, 31, 32
Marques, Gianna de S.S.	29,30, 31, 32
Martins Filho, Harley Paiva	81
Martins, Leila M. M. de A.	18
Martins, Rosana	26
Martins, Eduardo Perceu	188
Matos, Maria	6, 9, 10, 11
McWeeny, Roy	90
Mendizabal, F.	154
Meneses, Gilda Dalcanale	105
Mesquita, M. E.	137
Michelin, S. E.	102, 105
Michellini, Maria Del Carmen	155
Miller, J.	132
Mohallem, José Rachid	88, 89, 90, 92, 93, 122
Monzani, Amália Lucilene	35
Moreira, A. C.	66
Moreira, J. C.	43
Morgon, Nelson H.	119, 121, 122, 123
Morim, P.	13
Moura, Gustavo L. Coelho de	132
Mu-Tao, Lee	35, 36, 37, 38, 39, 40, 102, 103, 105
Mundin, Kleber Carlos	25
Nascimento, Marco A. Chaer	2, 3, 20
Nascimento, O. R.	44
Neto, Benício B.	112, 142
Netz, Paulo A.	41
Nicodem, D. E.	126
Nogueira, José Carlos	97, 177
Oliva, B.	184
Oliveira, João Bosco Lucena de	81, 106
Oliveira, Marcos Cesar de	152, 153
Ornellas, Fernando Rei	166, 167, 170, 174, 176
Ozório de Almeida, A. M.	107
Paniago, Eucler B.	129
Parada, Maria Luisa Cubas	148
Pastro, Rogério C. Galiazzi	12
Paulino Z. Margot	158, 159, 160, 180
Pavão, Antonio Carlos	133, 138, 139
Pedrosa, Maria Suely	13
Pelegrini, F.	42
Pereira, João Alberto Mesquita	7
Pinho, R. R.	7
Pinto, A. C.	8
Pires, José Maria	82
Pliego Jr, Josefredo Rodriguez	86
Politi, José Roberto dos Santos	182
Polito, W. L.	43, 44
Ponciano, C. R.	6
Portela, Carmita Freitas	185
Prudente, F. Vasconcellos	49
Quack, M.	173
Quintale Jr, Clóvis	59, 79, 80
Quintão, Andréa Dias	89
Raimondi, M.	4
Ramasesha, S.	127
Ramos, Mozart Neves	135, 140, 142
Reis, Lucila Marques dos	79
Resende, Stella Maris	101
Reyes, Luís Miguel	48, 50, 56, 57
Rezende, Waldir S.	69
Ribeiro, Evandro Marcos Saidel	38
Rino, José Pedro	151, 152, 153
Riveros, J. M.	119
Robert, Jorge Herrera	27
Roberto Neto, Orlando	167
Roberty, Heloisa M. B.	1
Rocha Filho, T. Marciano da	55
Rodrigues Filho, Edson	52
Rodrigues, A. dos Santos Werneck	66
Rodrigues, Carlos Rangel	85
Rodrigues, Edson	44
Ruggiero, João	162
Sá, Gilberto F.	136
Safont, V. S.	145
Samios, Dimitrios	41
Sanches, Ivana Pereira	100
Sanchiz, F. Daniel Vila	149, 150
Sant'Anna, C. M. Rabello de	84
Santos, Beate Saegesser	137
Santos, Hélio Ferreira dos	96
Santos, José Divino dos	45, 46, 52, 63, 69
Santos, Raquel Ferreira dos	57
Santosh, Srivastava K	175
Scarmino, Ieda Spacino	112
Schor, Heloiza Helena Ribeiro	104, 181
Seabra, Gustavo de Miranda	138
Seidl, Peter R.	108, 188
Senet, M. Luissa	144
Silva Filho, Eloi	82
Silva, Clarissa Oliveira da	3
Silva, Edilson Clemente da	3, 4

Silva, Fabiana Roberta G. e	137	Souza, G. P.	67
Silva, Fernando L. Barroso da	59, 79	Souza, Hermes F. de	29, 32
Silva, Francisco Marques da	104, 181	Stamato, Fúlvia M. L. G.	159, 161, 180, 184
Silva, Geraldo Magela e	189	Suhn, M. A.	173
Silva, J. M. F.	8	Taft, C. A.	108, 121, 138, 139
Silva, João Bosco Paraíso da	135, 142	Takahata, Yuji	73, 163, 164, 165
Silva, Ladir Cândido da	151	Tapia, Orlando	158, 159, 160, 184
Silva, Lucicleide Ribeiro da	21	Taveira, Ana Márcia Alves	36
Silva, Marco Antonio Alves da	126	Terra e Souza, Joice Pereira	24
Silva, Rui G.	10	Tostes, José G. Ribeiro	108, 121
Silva, Suely Reis Nogueira da	14	Trapp, A. F.	61
Silva, V. B.	67	Trevas dos Santos, J. Murilo	116
Silveira, Enio F. da	5, 6, 7, 11	Trigo, José Roberto	120
Simas, Alfredo Mayall	129, 132, 136	Trsic, Milan	51
Simon, M.	13	Turci, Cássia Curan	1
Siqueira, Manuel Lopes de	91	Ueno, Leonardo Tsuyoshi	170
Siqueira, Sildéa de Cássia	94	Valentim, Anna R. Soares	166
Skaf, Munir S.	76	Varela, J. A.	150, 69
Smeyers, Yves Gabriel	143, 144	Vazquez, Pedro A. M.	123
Soares Neto, Joaquim José	49, 53, 54, 55, 71	Vega, M.	160
Soares Neto, L. de Azevedo	51	Vendrame, Rosana	164
Soos, Z. G.	127	Ventura, Oscar N.	148, 149, 150
Sosa, Ramon	138, 147, 149	Viana, R. O.	90
Souza, Adellane Araújo	55	Vianna, José D. Mangueira	64, 65, 66
Souza, Aguinaldo Robinson	59, 79	Vieira, Paulo C.	52
Souza, Alexandre Araújo	111	Xavier Jr, Isaac de Melo	104, 181
Souza, Ernesto C. Pereira de	70	Xavier, Luciano Aparecido	100
Souza, G. G. B.	1, 13	Zukerman, J.	180

