



I SIMPÓSIO
BRASILEIRO
DE QUÍMICA TEÓRICA

14-17 DEZEMBRO 1981

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS

Este Simpósio foi idealizado a fim de localizar os pesquisadores, em todos os estados do país, que atuam na área de Química Teórica ou correlatas, identificar suas linhas de interesse e promover a interação entre eles. Esperamos que ao final do Simpósio possamos ter um quadro representativo de "quem faz o que" em Química Teórica no Brasil. Esperamos também poder levantar os principais problemas relacionados com o ensino, difusão e pesquisa em Química Teórica.

Agradecemos ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro; ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/CNPq pelo apoio e serviço de secretaria; ao Laboratório de Cálculo Científico / CNPq pelo uso de seu auditório; ao Instituto de Química da UFRJ e Sociedade Brasileira de Química pelo incentivo à realização do Simpósio.

Marco Antonio Chaer Nascimento
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro

Diana Guenzburger
Ricardo Ferreira
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

C O N F E R Ê N C I A S

"PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS DE IONS DE TERRAS-RARAS
NA PRESENÇA DE UM AMBIENTE QUÍMICO"

OSCAR M. L. MALTA

Departamento de Física
Universidade Federal de Pernambuco
Cidade Universitária
50000 Recife , PE

Sem dúvida alguma tem existido, desde o começo, uma interação frutuosa entre a espectroscopia atômica e a química inorgânica. Neste relacionamento, a espectroscopia dos íons de terras-raras tem desempenhado um papel importante, na medida em que esta tem fornecido informações valiosas sobre uma infinidade de ambientes químicos e suas influências, descritas pela teoria do campo ligante, sobre sistemas atômicos. Em particular aspectos importantes decorrem da interação da radiação com estes sistemas onde, devido ao alto grau de localização dos orbitais 4f, processos de absorção e emissão envolvendo um ou dois fons podem ser estudados considerando-se o efeito do ambiente químico como uma pequena perturbação. A técnica dos operadores tensoriais juntamente com a teoria de grupos, têm sido utilizadas na descrição destes processos permitindo uma interpretação bastante lúcida dos modelos físicos que têm sido propostos neste campo.

"ENERGIA DE CORRELAÇÃO"

MARCO ANTONIO CHAER NASCIMENTO

Instituto de Química
Departamento de Físico-Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Cidade Universitária - Ilha do Fundão
Rio de Janeiro - RJ

O cálculo de energia de correlação é um problema de fundamental importância em química quântica. Infelizmente é um problema tão complexo quanto importante.

Neste trabalho pretendemos abordar o problema da energia de correlação inicialmente de uma maneira geral, concluindo com a análise específica de alguns sistemas atômicos e moleculares.

O trabalho é dividido em tres partes. Na primeira parte trataremos do problema de definição - aparentemente óbvio - da energia de correlação. Na segunda parte apresentaremos, em linhas gerais, os métodos mais comumente utilizados - variacionais e perturbativos - no cálculo da energia de correlação. Finalmente tentaremos apresentar um quadro da situação atual do nosso conhecimento sobre os principais efeitos de correlação em átomos e moléculas, e no valor de algumas propriedades.

"INTERAÇÕES ALOSTÉRICAS EM HEMOGLOBINAS"

R. FERREIRA

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
 Av. Wenceslau Braz, 71, fundos
 22290 Rio de Janeiro, RJ

A curva sigmoide de oxigenação da hemoglobina significa que a combinação com as moléculas O_2 é um efeito cooperativo, isto é, que a constante de ligação do sítio $(i+1)$ é maior do que a do sítio i . Supondo-se que os sítios são equivalentes, as curvas experimentais permitem o cálculo das energias de interação alostérica, $G_i^0 = -RT \ln \frac{k_{i+1}}{k_i}$.

Verifica-se que essas energias são muito pequenas ($G_i^0 < 4k_B T$), fato que põe em perigo a cooperatividade ao se variar a temperatura do meio e, em passant, não encoraja cálculos de orbitais moleculares. Sabemos, contudo, que há dois pares de sítios diferentes na hemoglobina de todos os vertebrados. Levando-se em conta este fato, a reprodução das curvas experimentais é obtida introduzindo-se valores de G_i^0 bem maiores ($\approx 15k_B T$). Propõe-se que por esta razão a duplicação e diferenciação do gen codificando para a globina foi vantajosa do ponto de vista evolucionário.

"APLICAÇÃO DO MÉTODO CELULAR VARIACIONAL PARA O
ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MOLÉCULAS"

JOSÉ ROBERTO LEITE

Instituto de Física
Universidade de São Paulo
Cidade Universitária
CP 20516 - São Paulo, SP

Será feita uma apresentação do método celular varia-
cional (MCV), recentemente proposto para o estudo da estrutura
eletrônica de moléculas e cristais. Será mostrado como é possí-
vel reformular o antigo método celular de Wigner, Seitz e Slater
através de um princípio variacional e se obter um esquema efici-
ente de se resolver a equação de Schrödinger de um elétron pa-
ra sistemas complexos. Como exemplos de aplicação do método se-
rão apresentados resultados para as curvas de potencial e espec-
tros de energia de algumas moléculas diatômicas no estado funda-
mental. Em particular será dada ênfase à aplicação do método pa-
ra os "excimers" NeF, NeCl, ArF e ArCl. Os resultados obtidos
são usados para interpretar a ação laser observada experimen-
talmente em alguns destes sistemas.

Perspectivas de generalização do MCV para sistemas po-
liatômicos serão discutidas.

COMUNICAÇÕES

" CURVAS DE POTENCIAL PARA A MOLÉCULA BeH^+ "

FERNANDO REI ORNELLAS

Laboratório de Estudos Avançados -FTE/LEA/CTA
Rodovia dos Tamoios, km 5,5
12200 - São José dos Campos, SP

Usando-se o método Interação de Configurações calculamos a energia total da molécula BeH^+ como uma função da distância internuclear, tanto para o estado fundamental ($X^1\Sigma^+$), como para o primeiro estado excitado ($A^1\Sigma^+$). A função de onda utilizada é formada por 1332 funções de configurações obtidas como excitações simples e duplas relativas à configuração $1s^2 2s^2$. O conjunto de orbitais moleculares é constituído por 22 funções do tipo σ , 14 funções do tipo Π , e 5 funções do tipo δ , todas construídas com funções atômicas do tipo Slater. Os valores da energia para o estado fundamental representam os melhores valores obtidos até o presente, e tanto quanto sabemos os valores de energia para o primeiro estado excitado são os primeiros a serem calculados. Os valores experimental e teórico da energia para o ponto mínimo ($R= 2,479$ bohr) do estado fundamental são, respectivamente, $-14,94505$ hartree e $-14,93560$ hartree. Para o primeiro estado excitado o valor da energia para $R=3,00$ bohr (R mínimo é igual a $3,040$ bohr) é igual a $-14,71612$ hartree.

"COMPLEXOS DE FERRO COM CARBONILAS: ESTUDO DA LIGAÇÃO QUÍMICA"

MARCO AURELIO DE PAOLI, SONIA M. OLIVEIRA

Instituto de Química

UNICAMP - CP 1170

13100 Campinas, SP

ELISA SAITOVITCH e DIANA GUENZBURGER

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Av. Wenceslau Braz, 71, fundos

22290 Rio de Janeiro, RJ

A pertacarbonila de ferro é um composto de grande interesse pois é susceptível de fragmentar-se sob a ação de radiação ultravioleta, produzindo espécies $\text{Fe}(\text{CO})_n$, $n < 5$. O estudo da produção de fotofragmentos monomoleculares foi feita anteriormente em matrizes sólidas de gases nobres. Neste trabalho, a fotofragmentação da pentacarbonila foi estudada experimentalmente em matriz de polietileno, utilizando-se espectroscopias de infra-vermelho e Mössbauer. Em paralelo, foram feitos cálculos de Orbitais Moleculares com o método auto-consistente Variacional Discreto na aproximação $X\alpha$ da pentacarbonila e dos fragmentos $\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_3$ e $\text{Fe}(\text{CO})_2$. Tentou-se obter informações sobre a ligação química entre Fe e CO, e sobre a estrutura eletrônica da $\text{Fe}(\text{CO})_5$ no estado fundamental e estados excitados. Obteve-se teoricamente as energias das transições óticas, assim como a densidade eletrônica na origem e o desdobramento quadrupolar, que são relacionados com as interações hiperfinas Mössbauer medidas.

"ESTUDO TEÓRICO DA LIGAÇÃO QUÁDRUPLA Cr-Cr EM COMPLEXOS
POLINUCLEARES* "

PAULO CORRÊA DE MELLO
Departamento de Química da PUC/RJ
e

MICHAEL C. ZERNER, W.D. EDWARDS
Departamento de Química
Universidade de Guelph
CANADA

Examinamos as ligações metal-metal mais simples usualmente descritas como ligação quádrupla. Estes complexos tais como X_4CrCrX_4 estão geralmente associados com 1) uma distância metal-metal muito curta; 2) ligantes na forma eclipsada apesar da distância metal-metal muito curta; 3) eles são geralmente diamagnéticos ou estão no estado de multiplicidade mais baixa; 4) são caracterizados por uma transição eletrônica permitida de intensidade muito baixa na região de 20000 cm^{-1} . Mostrou-se que a descrição usual de ligação quádrupla não pode explicar nenhum dos quatro fenômenos citados acima, porém uma descrição própria é aquela na qual os dois átomos de cromo estão acoplados de maneira anti-ferromagnética. Discutimos porque o modelo de ligação de dois elétrons falha para este caso, e como este acoplamento de spin acontece entre os dois monômeros responsáveis pela ligação "quádrupla".

(*) Parte deste trabalho foi realizado no Canadá através do Convênio CNPq/NSERC.

"ESTRUTURA ELETRÔNICA E ESPECTRO ÓTICO DE IMPUREZAS SUBSTITUCIONAIS DE Cu^- ,
 Ag^- , Au^- e Tl^- EM CRISTAIS IÔNICOS DE KCl E NaCl "

LUIS M. REYES, J.L.A. ALVES e M.L. de SIQUEIRA

Departamentos de Química e Física - ICEX

Universidade Federal de Minas Gerais

CP 702

30000 Belo Horizonte, MG

As propriedades óticas de cristais de halogenetos alcalinos com impurezas substitucionais com estado de oxidação -1 tem sido objeto de um grande número de investigações experimentais. Enquanto que um exame teórico relevante não haja sido feito.

Transições eletrônicas de mais baixa energia são de interesse particular para a interpretação dos espectros de luminescência e na utilização como laser destes sistemas.

O propósito do presente trabalho é discutir os estados eletrônicos dos cristais KCl e NaCl dopados com Cu^- , Ag^- , Au^- e Tl^- no marco do método MS-SCF- X_α . Densidades total de transições permitidas por dipolo elétrico são calculadas e comparadas com a informação experimental. Nossa motivação é contribuir para o entendimento dos efeitos produzidos, a estabilização e ligação química destes tipos de impurezas em halogenetos alcalinos.

"INTENSIDADES DE TRANSIÇÕES f-f EM CRISTAIS"

ALFREDO ARNÓBIO DE SOUZA DA GAMA

Departamento de Física

Universidade Federal de Pernambuco

50000 Recife, PE

Estamos desenvolvendo trabalhos sobre intensidades de transições interconfiguração em composto com íons de terras Raras. Anteriormente obtivemos espectros de absorção a 10,77 e 300K de Nd^{+3} em LiYF_4 em uma faixa de frequências que vai desde o infravermelho próximo ao ultravioleta. Identificamos 134 níveis da configuração $4f^3$ do íon Nd^{+3} . Utilizando um Hamiltoniano que descreve interação elétron-elétron spin-órbita e campo cristalino e incluindo interação de configurações via operadores efetivos atuando dentro de $4f^N$, obtivemos um esquema de níveis teóricos.

Dos espectros obtivemos também intensidades de transição entre multipletos em termos da força de oscilador. Utilizando a teoria de Judd-Ofelt, necessitamos conhecer integrais radiais atômicas $\langle 4f|r^K|nl\rangle$, $\langle 4f|r^K|4f\rangle$ e parâmetros que descrevem o cristal. Estes parâmetros, calculados pelo modelo de cargas pontuais, são conhecidos para alguns cristais como LiYF_4 , CeWO_4 , Y_2O_3 e LaF_3 . Incluimos contribuições para as intensidades originadas de mecanismo dinâmico, que leva em conta a polarizabilidade dos ligantes, denominado de pseudo-multipolar.

Nossos resultados mostram que as integrais radiais necessitam ser melhor determinadas e que os parâmetros de carga pontual não descrevem satisfatoriamente os sistemas. Observamos também que contribuições de "core excitation" e de interferência entre os dois mecanismos (dipolo elétrico e pseudo multipolar) são muito importantes.

"PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE COMPLEXOS FeO_4 e FeO_6 "

F. de SOUZA BARRÓS, J. MARIA NETO,

T. ABRITTA e V.M. de SOUZA BARTHEM

Instituto de Física
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Bloco A Centro de Tecnologia sala 430
Ilha do Fundão - Cidade Universitária
21974 Rio de Janeiro, RJ

Os centros de ferro trivalente, alto spin, tem sido investigados nas redes de aluminato, galato e ferrita de lítio⁽¹⁾. A luminescência e sua excitação são identificadas como transições internas $3d^5$. Relaxações spin-spin, interação hiperfina e propriedades magnéticas foram estudados através da comparação das soluções sólidas da ferrita com o aluminato e o galato de lítio. A interpretação fenomenológica dos dados é compatível com existência de complexos FeO_4 e FeO_6 com alto grau de isolamento da rede. Alguns resultados ainda não interpretados serão comunicados sobre transferência de cargas, interações de troca e supertroca, além de efeitos de simetria local.

(1) J.Maria Neto, T. Abritita, F. de Souza Barros and N.T. Melamed, J. Lumin. 22, 109 (1981); V.M.T. de Souza Barthem, J. Maria Neto e F. de Souza Barros - a ser publicado.

"ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DO HIDRETO Pd₃Fe-H"

CYLON E.T. GONÇALVES DA SILVA

Instituto de Física

UNICAMP

13100 Campinas, SP

A liga ordenada de Pd₃Fe, ao contrário da desordenada, absorve hidrogênio, formando o hidreto não estequiométrico Pd₃Fe H_x. O campo hiperfino de ⁵⁷Fe determinado por espectroscopia Mössbauer é 30% menor no hidreto do que na liga não hidrogenada. Esta redução parece estar associada com a destruição do momento do Pd pelo hidrogênio. Isto indica a ocupação preferencial de um dos sitios octaédricos intersticiais da estrutura. A estrutura eletrônica de um modelo simples para Pd₃Fe é discutida, tendo em vista os resultados experimentais.

"METAIS DE TRANSIÇÃO EM GaAs"

ADALBERTO FAZZIO
Instituto de Física
Universidade de São Paulo (USP)
Cidade Universitária
CP 20516 São Paulo, SP

Utilizando o Método do Espalhamento Múltiplo- X_{α} , estudamos os efeitos de impurezas substitucionais de Metais de Transição (Cu-Mn) em GaAs. Em particular fizemos uma análise de participação dos orbitais 3d na reconstrução das ligações químicas para diferentes estados de carga e spin para o Fe e Mn.

Nossos resultados indicam que estas impurezas introduzem níveis na região do gap, mas somente Fe e Mn apresentam níveis de impurezas com alto caráter 3d.

" O MÉTODO CNDO/BW NO ESTUDO DE SISTEMAS $Be_n-H(n=3,4,6)$ "

M. BLANCO

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

F.P. CAMARGO e J.D.M. VIANNA
Universidade de Brasília
Departamento de Física
70910 Brasília, DF

A interação entre aglomerados de berílio e átomo de hidrogênio foi estudada utilizando-se o método CLOA-CAC-OM (combinação linear de orbitais atômicos- campo auto consistente - orbitais moleculares) na aproximação CNDO de Boyd-Whitehead(CNDO/BW). Aglomerados, planares, de 3,4 e 6 átomos de berílio foram considerados, mantendo a distância Be-Be de acordo com a estrutura metálica do berílio(hcp), os quais juntamente ao hidrogênio adsorvido compõem geometricamente modelos de estruturas piramidais regulares. As configurações eletrônicas, energias de orbitais moleculares e as populações eletrônicas determinadas são discutidas e comparadas a resultados teóricos atualmente disponíveis (métodos autoconsistentes restrito e não-restrito).

" MODELO DE SUB-AGLOMERADO MOLECULAR "

JOSE REZENDE PEREIRA NETO
Instituto de Física
Universidade de São Paulo (USP)
Cidade Universitária - CP 20516
01000 Sao Paulo, SP

Quando se aplica a teoria do espalhamento múltiplo $X\alpha$ (EM) com o potencial "muffin-tin" na forma padrão a uma variedade de materiais que possuam radicais ou moléculas rodeando um íon metálico, as cargas dos ligantes são espalhadas, levando a uma estrutura eletrônica pouco realista.

Propomos, neste trabalho, um modelo onde se agrupa átomos vizinhos como sub-aglomerados dentro do aglomerado total, evitando desta maneira o espalhamento de cargas mencionado.

Uma aplicação em $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ mostrou que essa dificuldade básica em EM na forma padrão é corrigida.

Presentemente, estamos aplicando o modelo de sub-aglomerado ao estudo de condutores quase unidimensionais como o $\text{K}_2\text{Br}_{0.3}\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

" ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA INTERAÇÕES HIPERFINAS E DENSIDADES RADIAIS NOS ALKALI-DITHIOFERRATOS (III) CALCULADO PELO MÉTODO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO X- α "

C.A TAFT, S.K. LIE e M. BRAGA
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Av. Wenceslau Braz, 71, fundos
22290 Rio de Janeiro, RJ

Foram realizados cálculos spin-polarizados com espalhamento múltiplo e a interação de troca local $X\alpha$ de Slater nos aglomerados tetraedrais FeS_4^{5-} dos alkali-ditioferratos. As densidades de carga e spin no núcleo do Fe foram usados para interpretar os parâmetros hiperfinos Mössbauer. As populações 3d e 4s são usadas para explicar a grande redução do termo de contato de Fermi assim como a contribuição 4s. O número calculado de elétrons 3d não emparelhados está em concordância com as medidas de susceptibilidade magnética. Os níveis de energia calculados são correlacionados com as transições eletrônicas observadas do espectro de absorção ótica. Investiga-se as densidades radiais e a participação das funções radiais nos mecanismos de ligação química no aglomerado. A densidade eletrônica total no núcleo do Fe é usada para interpretar dados de deslocamento isomérico obtido pelo Efeito Mössbauer, podendo-se determinar a calibração do deslocamento isomérico do ferro.

" EFEITO COMPTON VIBRACIONAL "

G. GERSON B. DE SOUZA
Instituto de Química - UFRJ

R. A. BONHAM
Chemistry Department
Indiana University
Bloomington, Indiana
47405 - USA

Mostramos neste trabalho que a distribuição da intensidade da banda de excitação vibracional pura de moléculas diatômicas por impacto de elétrons apresenta, em sua dependência em relação a transferência de momento, K , um comportamento análogo ao observado no espalhamento Compton.

Para a molécula de nitrogênio, por exemplo, a transição $v=0$ para $v=1$ é dominante, para uma transferência de momento igual a 1,0 unidade atômica. Quando $K=32$ u.a., entretanto, as intensidades das transições de $v=0$ para $v=1$ e $v=2$ são comparáveis; para $K=64$ u.a., a distribuição de intensidades é gaussiana, com um máximo na transição de $v=0$ para $v=6$.

O comportamento da banda vibracional em relação a K , para valores grandes de K , é semelhante ao apresentado por um perfil de Compton, embora o "pico de Compton vibracional" consista de transições discretas.

Os autores agradecem à National Science Foundation (EUA) e CNPq pelo apoio financeiro.

"INTERPRETAÇÃO DE TENSORES POLARES ATÔMICOS E DE INTENSIDADES
DE MODOS FUNDAMENTAIS SEGUNDO O MODELO MECÂNICO-QUÂNTICO
CCFO"

ROBERTO GUEDES ALVES MAIA
Departamento de Química
Universidade de Brasília
70910 Brasília, DF

As intensidades dos modos fundamentais das espécies RCF, RCH e ROH foram interpretadas segundo o modelo mecânico-quântico CCFO [1,2]. Com base neste modelo as contribuições dos tensores de carga eletrônica, fluxo de carga e sobreposição dos átomos de F e H nas moléculas de RCF, RCH e ROH foram obtidas através de cálculo ab initio mecânico-quântico, pelo método LCAO, usando-se um conjunto de base 4-31G [3]. Os resultados desta análise determinaram as condições que devem ser observadas quando parâmetros experimentais de intensidade forem transferidos, de moléculas mais simples para moléculas mais complexas, em um sistema de coordenadas de ligação.

-
- [1] W.T. King and G.B. Mast, J. Phys. Chem., 80, 2521 (1976).
[2] W.T. King, Chapter 6 in Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectra (W.B. Person and G. Zerbi, Eds.) Elsevier, Amsterdam, to be published, 1982.
[3] W.B. Person, B. Zilles, J.D. Rogers and R.G.A. Maia, J. Mol. Structure (to be published, 1982).

"CAMPO DE FORÇA MOLECULAR DO SISTEMA H-P=0 PELO MÉTODO MNDO"

YOSHIYUKI HASE
Instituto de Química
UNICAMP
Caixa Postal 1170
Cidade Universitária
13100 Campinas, SP

Utilizando-se um método semi-empírico de orbitais moleculares MNDO, foi estudado o campo de força molecular para o sistema H-P=0 através da aplicação do método de força. Como mostramos na tabela abaixo, a matriz de constante de força obtida é totalmente simétrica e este resultado significa que o método usado é suficientemente válido para o referido sistema. Os valores calculados são comparáveis com os obtidos pelo método de coordenadas normais onde se utiliza os valores de número de onda fundamentais experimentalmente observados. Os deslocamentos das posições das bandas pela substituições isotópicas são razoavelmente reproduzidos através deste cálculo.

R_i/R_j	H-P est.	P=0 est.	HPO def.
H-P est.	3,812 (a)	0,407 (a)	0,164 (b)
P=0 est.	0,406 (a)	13,265 (a)	0,354 (b)
HPO def.	0,165 (b)	0,355 (b)	1,153 (c)

*Os elementos das constantes de força são definidos pela equação $f_{ij} = \partial^2 V / \partial R_i \partial R_j$ e as unidades são em (a) mdinas/Å, (b) mdinas/rad e (c) mdinas.Å/rad².

"CÁLCULOS TEÓRICOS DE INTENSIDADES VIBRACIONAIS NO INFRAVERMELHO

MOZART NEVES RAMOS

Departamento de Química
Universidade Federal de Pernambuco
50000 Recife, PE

A.B.M.S. BASSI e ROY E. BRUNS

Instituto de Química
UNICAMP - C.P. 1170
13100 Campinas, SP

Basicamente, existem duas aproximações diferentes que são usadas para calcular intensidades vibracionais no infravermelho. A primeira é relativa aos cálculos de mecânica quântica, especialmente ab initio. A outra é por transferência de parâmetros de intensidade (parâmetros eletro-óticos ou tensores polares atômicos).

Neste trabalho calculamos as intensidades vibracionais do trans-C₂H₂F₂ transferindo tensores polares atômicos do cis-C₂H₂F₂. As intensidades calculadas e experimentais estão em excelente concordância dentro do erro experimental. Para efeito de comparação, os espectros foram simulados por um programa computacional. Uma análise é feita sobre a viabilidade deste processo relativamente aos cálculos ab initio para as moléculas C₂H₄ e CH₃OH.

" ESTUDO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MAITANSINOIDES "

WAGNER B. DE ALMEIDA E H.R. SCHOR
Departamento de Química - ICEX
Universidade Federal de Minas Gerais
Cidade Universitária
Belo Horizonte, MG

O método semi empírico Indo foi usado para calcular a estrutura eletrônica da Maitansina $C_{30}H_{39}ClN_2O_9$, um poderoso agente antileucêmico, e de uma série de derivados. Investigamos o efeito de substituintes, considerados essenciais para atividade biológica, nas propriedades eletrônicas da Maitansina, comparando os resultados com os de uma série de compostos obtida da eliminação do grupo ester no C-3 e do grupo epoxi como Maisina, Normaisina e Maisenina. Os cálculos foram feitos usando a geometria da Maitansina determinada por R.X.

"ÍNDICES DE LIGAÇÃO HIDROGÊNIO E A ESTRUTURA
TÉRCIÁRIA DO tRNA^{Phe}."

MYRIAM S. DE GIAMBIAGI, MARIO GIAMBIAGI

e

DARCI M.S. ESQUIVEL

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Av. Wenceslau Braz, 71, fundos

22290 Rio de Janeiro, RJ

Aplica-se uma fórmula de índices de ligação com bases não ortogonais à interpretação da rigidez e estabilidade da estrutura terciária do tRNA^{Phe} do levedo. A fórmula dá uma estimativa quantitativa da nuvem eletrônica na ponte hidrogênio, tendo assim uma significação física precisa. As ligações do tipo Hoogsteen tem população maior que as do tipo Watson-Crick. Nos triples, a densidade eletrônica das ligações hidrogênio não se enfraquece com respeito aos pares implicados. Mostram-se mapas de densidade eletrônica em alguns pares, e os momentos dipolares de pares e triples. Os índices de ligação têm aspectos mais topológicos do que geométricos.

" A CARCINOGENESE QUÍMICA E OS NITRO-DERIVADOS DO
PIRENO E BENZOPIRENO"

LUCI M. VIANA e YUJI TAKAHATA

Instituto de Química

UNICAMP

C.P. 1170

1300 Campinas, SP

O pireno e o benzopireno (BaP) estão entre os principais poluentes encontrados na atmosfera. Especialmente, o BaP é obtido na combustão de toda substância orgânica, além de possuir conhecida atividade carcinogênica. Os óxidos de nitrogênio são igualmente encontrados em abundância no ar, sendo que PITTS e colaboradores /Science, 202, 515 (1978)/ detectaram a formação de nitro-derivados do BaP na atmosfera. O presente trabalho visa a determinação dos prováveis sítios de nitração do BaP e pireno através da aplicação da "teoria dos elétrons de fronteira" de FUKUI /Fukui, K., et al. J. Chem. Phys. 20, 722(1952). Os resultados sugerem que a nitração do BaP fornecerá o 6-nitro-benzopireno (46,4%) seguindo-se o 1 (28,4%) e o 3-nitro-benzopireno (25,2%); a di-nitração do BaP aponta o 1,6 e o 3,6 di-nitro-benzopireno como principais produtos. A nitração do pireno indica a formação do 1-nitro-pireno (61%) e 4-nitro-pireno (39,0%) e sua di-nitração sugere o 1,6 e o 1,8 di-nitro-pireno como prováveis produtos. Como os nitro-derivados do BaP e pireno possuem todas propriedades mutagênicas, acreditamos que o estudo da formação destes compostos possa contribuir para explicar certos tipos de câncer endêmicos. (CNPq, UNESCO/UNDP)

"ESTUDO TEÓRICO DE NEURO-TRANSMISSORES"

EDWARD J. BAUM, LUCI M. VIANA

e

YUJI TAKAHATA

Instituto de Química

UNICAMP

CP 1170

13100 Campinas, SP

O ácido γ -aminobutírico (GABA) é uma substância natural que age sobre o sistema nervoso central inibindo a excitabilidade por estimular o aumento da condutância do íon Cl^- [1]. Recentemente, a potência relativa de GABA e de outros inibidores como o muscimol e o ácido γ -amino- β -hidroxibutírico (GABOB) foi medida em cobaias [2]. O presente estudo objetiva relacionar a atividade destas substâncias a fatores de estabilidade conformacional. Para tanto, utilizamos o método PCILO para calcular a conformação preferida de GABA, muscimol e GABOB. Os resultados indicam que as moléculas GABA e GABOB apresentam o ângulo diédrico C-C-C=O próximo de zero graus, exibindo a tendência de formar um anel similar ao da estrutura do muscimol, que é a substância mais ativa dos tres. O efeito do solvente será incluído na discussão dos resultados (CNPq, UNESCO/UNDP)

[1] Nistri, A. e Constanti, A., Prog. Neurobiol., 13, 17(1979).

[2] Barter, J.L. e Mathers, D.A., Science, 212, 358 (1981)

"REGULARIDADES EXPERIMENTAIS NAS BANDAS DE ABSORÇÃO UV DE
IMPUREZAS EM HALOGENETOS ALCALINOS"

LUIS M. REYES e M.E. de GOUVEA

Departamento de Física - ICEX
Universidade Federal de Minas Gerais
Campus da Pampulha - CP 702
30000 Belo Horizonte, MG

Muito tem sido feito, teórica e experimentalmente, para estudar os efeitos devidos à presença de impurezas em cristais de halogenetos alcalinos. No que concerne a absorção ótica, recompilação dos dados disponíveis na literatura revela um comportamento como o da figura, ou seja, numa relação banda a banda observa-se uma relação de linearidade. É interessante notar que as retas são aproximadamente paralelas e que seu posicionamento relativo à reta central é determinado pelo tipo de impureza e não pelo cristal que a hospeda. Tais curvas estabelecem um critério sistemático, guia para trabalhos experimentais e teóricos. Vale reasaltar que, aparentemente, esta é a primeira vez que se observa, ou melhor, verifica este tipo de comportamento. A existência dessas curvas é de grande relevância enquanto se procura interpretar informações num contexto coerente e geral. O propósito deste trabalho é a apresentação dessas observações e sua simples interpretação conceitual.

"INTENSIDADES DOS MODOS FUNDAMENTAIS DAS MOLÉCULAS
TRIATÔMICAS HOX"

ROBERTO GUEDES ALVES MAIA
Departamento de Química
Universidade de Brasília
70910 Brasília, DF

Os tensores polares atômicos, "APTs", dos átomos da série de moléculas triatômicas HOX (x= Cl, O ou F) foram obtidos através de cálculo ab initio mecânico-quântico, usando-se um conjunto de base 4-31G[1]. Estes tensores polares atômicos foram comparados com aqueles, obtidos para outras moléculas, por transferência dos APTs, determinados a partir de valores experimentais de intensidade. Os APTs calculados e os obtidos por transferência foram usados no cálculo das intensidades dos modos fundamentais da série HOX. Os espectros teóricos obtidos a partir dos tensores calculados e dos transferidos foram comparados com os espectros de infravermelho experimentais destas moléculas. As bandas fundamentais destes espectros foram representadas por uma combinação linear de funções Gaussianas e os espectros foram simulados com o auxílio de um computador. As intensidades obtidas dos tensores calculados ou transferidos estão de acordo com os valores experimentais das intensidades absolutas, quando disponíveis, ou com as intensidades relativas, desde que as condições de transferência sejam observadas. As contribuições dos tensores de carga eletrônica, fluxo de carga e sobreposição foram calculadas com base no modelo CCFO [2]. Os cálculos de intensidade e de espectros de infravermelho das espécies HCO e HOF mostram a importância da aplicação desta técnica na análise qualitativa e quantitativa de substâncias intermediárias instáveis e de radicais livres isolados em uma matriz [1,3].

[1] R.G.A. Maia, Ph.D. Thesis, University of Florida (1980)

[2] W.T. King and G.B. Mast, J. Phys. Chem. 80, 2521 (1976)

[3] W.B. Person in Matrix Isolation Spectroscopy (Barnes, Goufries, Müller and Orville - Thomas, Eds.) Elsevier, Amsterdam, 1981

"POLARIZAÇÃO DE SPIN EM SISTEMAS ATÔMICOS DENTRO DE UM FORMA-
LISMO RELATIVÍSTICO"

ALEX ANTONELLI

Instituto de Física
Universidade de São Paulo
CP 20516, São Paulo, SP

O trabalho apresenta um modelo para a descrição auto-consistente da polarização de spin em sistemas atômicos, onde o elétron é tratado como uma partícula de Dirac. O Hamiltoniano de interação de muitas partículas utilizado é obtido via teoria de perturbação covariante até primeira ordem em α , constante de estrutura fina, e até termos da ordem $(v/c)^2$, onde v representa a velocidade das partículas. No trabalho procura-se descrever os estados de uma partícula como "orbitais atômicos" e para tanto aproximações adicionais fazem-se necessárias. Além disso, a aproximação local por um gás de elétrons livres no tratamento dos termos de "exchange" é utilizada.

Como aplicação do modelo é feito o cálculo de termos da estrutura de multipletos para alguns sistemas atômicos como Mn, M_n^{2+} , U e Ar.

"REGRA DE NÃO CRUZAMENTO PARA OS NÍVEIS DE ENERGIA DO
PIÃO ASSIMÉTRICO"

ANIBAL OMAR CARIDE

e

SUSANA T. ZANETTE

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Av. Wenceslau Braz, 71, fundos
22290 Rio de Janeiro, RJ

No ano de 1941, R.S. Mulliken estabeleceu o método usado atualmente para etiquetar os níveis de energia do pião assimétrico com uma terna de números: o momento angular total e os autovalores da energia nos casos extremos "oblate" e "prolate". Para que a rotulação fique livre de ambiguidade é necessário postular que os casos extremos podem ser ligados, impondo uma regra de não cruzamento entre qualquer par de níveis. Cabe assinalar que os níveis de energia do pião assimétrico pertencem a 4 representações irreduzíveis diferentes, não sendo portanto aplicável a regra de não cruzamento probabilística mencionada comumente na literatura. Entretanto, é possível estabelecer uma prova exata do não cruzamento de qualquer par de níveis do rotador assimétrico transformando seu Hamiltoniano de modo que sua representação no espaço $|JKM\rangle$ seja feita por uma matriz tridiagonal simétrica.

"DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DA MOLÉCULA Cl_2 PELO
MÉTODO CELULAR VARIACIONAL"

ABEL ROSATO

Laboratório de Estudos Avançados
Centro Técnico Aeroespacial
São José dos Campos, SP

A curva de potencial correspondente aos estados fundamental e primeiro estado excitado da molécula Cl_2 foi determinada pelo método Celular Variacional. A partir daí, as constantes características da molécula tais como, frequência vibracional, energia de dissociação, distância interatômica na posição do equilíbrio, foram determinados e comparados com os resultados disponíveis na literatura.

A energia de ionização da molécula no estado fundamental foi calculada por meio do conceito de estados de transição de Slater e por meio da diferença entre as energias globais. Os resultados foram comparados com os dados experimentais.

"ESTUDO TEÓRICO DE ESPECTROS FOTOELETRÔNICOS (PES) DE MOLÉCULAS
PELO MÉTODO HAM/3"

YUJI TAKAHATA

Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas
13100 Campinas, SP

A espectroscopia fotoeletrônica (PES) é uma das melhores maneiras de estudar a estrutura eletrônica de moléculas. Os cálculos ab initio são um dos melhores métodos para estudar as propriedades eletrônicas de moléculas mas dependem de grandes computadores e tempo de computação disponível. Geralmente, estas condições são muito limitadas para cálculos deste tipo. O HAM/3, é um método semi-empírico construído para calcular as variações eletrônicas nos sistemas moleculares, como energia de ionização, excitação, afinidade eletrônica, etc. O programa HAM/3 calcula estas quantidades com grande rapidez em computadores de porte médio como o DIGITAL PDP-10. O HAM/3 foi adaptado recentemente e os cálculos de PES para moléculas como FNO, por exemplo, foi realizado em 1,50 min.; 3-metoxi-anilina em 7 minutos. Os resultados dos cálculos de HAM/3 para vários tipos de moléculas serão apresentados e discutidos (CNPq, UNESCO/UNDP).

ESTRUTURAS MOLECULARES DO SISTEMA AH_4 DO GRUPO IV-A E DIAGRAMA DE MULLIKEN-WALSH ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DO MÉTODO CNDO/2"

YOSHIIYUKI HASE

Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas
13100 Campinas, SP

Foram investigadas as estruturas moleculares do sistema AH_4 contendo os elementos de grupo IV-A, SiH_4 , GeH_4 , SnH_4 e PbH_4 , através da análise dos diagramas de Mulliken-Walsh obtidos pelo método semi-empírico de orbitais moleculares CNDO/2. Os parâmetros usados nos cálculos são dados na tabela abaixo. Os resultados mostram que todas as moléculas possuem estruturas tetraédricas nos seus estados fundamentais. A inclusão de orbitais "d" no átomo central mostra uma estabilização energética do sistema como também que não há alterações nos orbitais ocupados. Por outro lado, o orbital LUMO é alterado de $a_1 - a_1 - a_{2u}$ a $a_1 - a_1 - a_{1g}$ quando os orbitais "d" são considerados. Os cálculos foram realizados levando em conta as distâncias AH experimentalmente obtidas e energeticamente otimizados.

	ϵ_{spd}	α_s	α_p	α_d	$-\beta_{spd}$
H	1,200	7,176	-	-	9
Si	1,383	10,033	4,133	0,537	15,065
Ge	1,527	11,235	4,124	0,0	15
Sn	1,413	11,020	4,017	0,0	15
Pb	1,345	11,0	3,9	0,0	15

"DESCRIÇÃO TEÓRICA DO MECANISMO DE PIRÓLISE DO ETANO"

CLAUDIO COSTA NETO

e

REGINA SANDRA VEIGA NASCIMENTO

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Cidade Universitária, CT Bloco A

21974 Rio de Janeiro, RJ

A primeira etapa do mecanismo aceito para descrever a pirólise do etano consiste no rompimento da ligação C-C com a produção de dois radicais metila (os produtos finais principais da reação são eteno e hidrogênio). Esta comunicação relata os resultados obtidos na descrição teórica desta reação. Para isso foi calculada a superfície de energia potencial da reação (energia do sistema em função da distância C-C e do ângulo HCH) que permite definir o caminho de menor energia; a energia de ativação do processo (62 kcal/mol); a variação da população eletrônica de entrosamento e a energia dos orbitais moleculares envolvidos, ao longo das coordenadas de reação.

"ESTADOS EXCITADOS $\sigma \rightarrow \pi^*$ DO 1,3,S-TRANS-BUTADIENO"

EDILSON CLEMENTE DA SILVA
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Cidade Universitária, CT Bloco A
21974 Rio de Janeiro, RJ

O objetivo do trabalho é investigar a natureza e a intensidade das transições observadas experimentalmente em 9,53 e 11,04 eV no espectro ótico e por impacto de elétrons da molécula de 1,3,s-trans-butadieno. Para isto, estamos realizando cálculos ab initio, utilizando funções de onda em nível Hartree-Fock, GVB e mais interação de configurações. Utilizamos funções gaussianas contraídas como conjunto de base. O esquema de contração é o proposto por Dunning (3s/2p,2s) a partir do conjunto de primitivas proposto por Huzinaga (9s/5p,4s). Estamos investigando a possibilidade destas transições serem do tipo $\sigma \rightarrow \pi^*$ envolvendo estados de valência, ou transições tipo Rydberg.

"FOTOFÍSICA DE ESTADOS RYDBERG MOLECULARES"

SYLVIO CANUTO

Departamento de Física
Universidade Federal de Pernambuco
50000 Recife, PE

Estados Rydberg moleculares desempenham um papel de alta importância em espectroscopia eletrônica. Estes estados são geralmente caracterizados por orbitais difusos e parcialmente de natureza atômica. A participação de estados Rydberg em fotofísica é geralmente de importância fundamental para se estender processos de predissociação. A transformação de estados de valência em estados de Rydberg, e vice-versa, chamados processos de Rydberguização pode explicar a existência de barreiras para predissociação sem que haja interação entre dois estados excitados de mesma simetria na região de interesse.

Em nossa contribuição pretendemos discutir o papel desempenhado por estados Rydberg moleculares em fotofísica de moléculas pequenas a partir de cálculos ab initio SCF-CI com atenção particular a processos de Rydberguização. Resultados teóricos e experimentais serão comparados e discutidos.

"THEORETICAL STUDY OF SOME FLUORO SUBSTITUTED ETHYLENE"

V. COSTA, P. SCHIRCH

e

BIJOY PRASAD CHAKRABORTY

Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
90000 Porto Alegre, RGS

The complete neglect of differential overlap (CNDO/2) and intermediate neglect of differential overlap (INDO) procedures of Pople et al (QCPE-142) were applied to determine electronic energies, total energies, binding energies and dipole moments of 1:1 difluoro, 1:2(cis) difluoro, 1:2(trans) difluoro, monofluoro and tetra fluoro ethylene. The present calculated values are in good agreement with those reported by Singh and Jha (Indian J. Phys. 53B, 117 (1979)) who used modified CNDO technique of Del Bene and Jaffé (J. Chem. Phys. 48, 1807 (1968)). Del Bene and Jaffé's modifications are meant to apply the original CNDO/2 and INDO methods for the calculation of some spectroscopic properties. Thus it is concluded that in calculating energies and dipole moments Del Bene and Jaffé's modifications are of little importance. Some calculated properties were compared with the experimental findings, whenever possible. These were found to be in good agreements. The equilibrium internuclear separations and bond angles of all these compounds studied were taken from the work of Laurie (J.Chem. Phys. 34, 291 (1961)).

(Supported by CNPq)

"ANÁLISE CONFORMACIONAL DOS ÁCIDOS ACÉTICO, FLUORACÉTICO E
TRIFLUORACÉTICO PELOS MÉTODOS PCILO E MNDO"

LUCI MARTINS VIANA
Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas
13100 Campinas, SP

O flúor é o mais eletronegativo dos halogênios e o valor de seu raio atômico, próximo ao do hidrogênio, assemelha-se a este muito mais que os outros halogênios. Tal fato explica a facilidade com que as moléculas de antimetabólitos fluorados podem substituir as dos metabólitos normais no organismo, ao ní-vel molecular, o que não ocorre com os compostos clorados, bro-mados e iodados correspondentes. O presente trabalho objetiva a análise conformacional do ácido acético e seus derivados tri e mono-flúor substituídos, bem como uma comparação entre os mé-todos PCILO e MNDO. Os resultados obtidos com ambos os métodos apontam que a carbonila é praticamente cis coplanar à ligação C-X (X= F, H) em boa concordância com os valores experimentais. No caso do ácido fluoracético, o método PCILO prevê as conformações cis e trans como estruturas prováveis, o que é refutado pelo MNDO. Nos dois métodos é observado que a substituição dos áto-mos de hidrogênio pelos de fluor atribue uma maior estabilidade ara a molécula. (CNPq, UNESCO/UNDP)

"ESTUDOS DO ESTADO EXCITADO DE ALGUMAS CUMARINAS USANDO
O MÉTODO SEMIEMPÍRICO HAM/3"

ALBERTO DOS SANTOS MARQUES, YUJI TAKAHATA

e

CHHIU TSU LIN

Departamento de Química

Universidade Estadual de Campinas

13100 Campinas, SP

A 2H-1-benzopirano-2-um (cumarina) e seus derivados, são compostos de largo uso atualmente, por exemplo; nos vários tipos de indústria, na medicina e inclusive em aparatos sofisticados como os lasers de corante.

Muitos estudos já foram realizados sobre esses compostos, foram investigadas propriedades biológicas e farmacológicas, influência na produção de cancer e outros. Por outro lado, há importantes trabalhos publicados sobre estudos do estado excitado de alguns desses compostos, usando em geral as informações conjuntas fornecidas por vários métodos semiempíricos, como o método P-P-P- com Pariser-Parr integrais de repulsão eletrônica de dois centros, método de Huckel extendido, método CNDO/2 e outros.

Nós mostraremos um estudo sobre as propriedades do estado excitado, tais como: determinação de energia de transição, direção de polarização, estrutura eletrônica dos estados singlete e triplete, reatividade fotoquímica, densidades eletrônicas π , ordem de movimento de ligações e densidades de spin, de uma série de cumarinas com substituintes de pequeno porte como grupos metila, hidroxila, amina e outros, observando a influência dos substituintes nestas propriedades. Usaremos o método semiempírico HAM/3 (Hydrogenic-Atoms-in-Molecules Versão 3) e como complemento discutiremos comparativamente a qualidade dos resultados neste tipo de investigação de método HAM/3 com outros métodos semiempíricos através dos dados existentes na literatura (CNPq, UNESCO/UNDP).

"ESTUDO DA APLICAÇÃO E INTERPRETAÇÃO DO TEOREMA VIRIAL
PARA MOLÉCULAS POLIATÔMICAS"

ROGERIO CUSTÓDIO

e

VUJI TAKAHATA

Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas
13100 Campinas, SP

Na tentativa de explicar a geometria de molécula poli-
atômicas, Mulliken e Walsh desenvolveram um modelo baseado em
diagramas de correlação. Estes diagramas de correlação são cons-
truídos a partir de uma quantidade geralmente denominado ener-
gia dos orbitais moleculares vs uma variável angular. Procura-
mos então, construir diagramas de correlação para H₂O utilizan-
do o teorema virial: $E_t = -E_k = \sum_{i=1}^N (-t_i)$, onde: E_t é a energia to-
tal da molécula, E_k é a energia cinética total da molécula e t_i
é a energia cinética dos orbitais moleculares (O.M.) adaptado ao
método CNDO/2. Os resultados obtidos para esta molécula são se-
melhantes aos obtidos por método ab-initio. A ordem de energia
obtida por este método é exatamente o oposto obtido pelo diagra-
ma de Walsh convencional. Os orbitais 2s apresentam $\frac{1}{3}$ da ener-
gia cinética dos orbitais 2p. O O.M. do tipo 2s₁ é o que apre-
senta menor energia cinética, provavelmente por ser constituído
apenas de orbitais do tipo s. Os outros orbitais possuem ener-
gia cinética elevada, provavelmente devida a maior participação
de orbitais atômicos do tipo p (CNPq).

"O FORMALISMO DE LAGRANGE-HAMILTON E A REAÇÃO QUÍMICA. 5ª PARTE"

WILLY GÜNTER ENGEL

Faculdade Porto-Alegrense de Educação,
Ciências e Letras
Av. Goethe, 89
90000 Porto Alegre, RGS

Em comunicações anteriores, apresentadas nas quatro últimas Reuniões Anuais da SBPC (1989 a 1981), duas das quais já publicadas (An. Acad. Bras. Ciên. 51 (2), 195 (1979); *ibid.*, 52 (3), 437 (1980), a elaboração de um tratamento "lagrangiano-hamiltoniano" para a reação química foi exposta. O presente trabalho prossegue a mencionada elaboração, partindo do conceito já abordado anteriormente, de "inércia química média", para definir o de "inércia instantânea" para reações a temperatura e volume constantes, que é relacionado com o da "afinidade química", o qual por sua vez é explorado sob alguns aspectos interessantes em sua conexão com a questão cinética das velocidades de reação. O tratamento segue na forma de uma "dinâmica química" para "inércias instantâneas", tomando como modelo o caso físico-clássico análogo de massas variáveis. Dentro deste contexto, é demonstrado o "teorema do impulso" para a reação química e os conceitos de "energia potencial química" e correlatos são elaborados. Finalmente, a possibilidade de estender o "formalismo de Lagrange-Hamilton" para o caso de "inércia instantânea" é investigada.

"TRANSIÇÃO DE FASE ESTRUTURAL EM MOLÉCULAS"

MARCELO A.F. GOMES

e

SYLVIO CANUTO

Departamento de Física

Universidade Federal de Pernambuco

50000 Recife, PE

Modificações na estrutura eletrônica podem levar a mudanças estruturais em moléculas por modificações no potencial de Born-Oppenheimer para o movimento nuclear e podem acarretar uma modificação do grupo de simetria da molécula.

No caso de fotoionização e formação de anions isto é convencionalmente racionalizado, no modelo de orbitais moleculares, pelas regras de Walsh. Descrição quantitativa requer cálculos específicos.

Relaxação geométrica consequente da formação de anions ou fotoionização é de importância para se entender e sistematizar resultados experimentais em espalhamento de elétrons e espectroscopia fotoeletrônica.

Em nossa contribuição mostramos que a quebra de simetria e mudanças na estrutura nuclear em moléculas por formação de anions ou cations, pode ser racionalizada de forma qualitativa e quantitativa através de uma análise de transição de fase de Landau.

"MECÂNICA QUÂNTICA DE ESTADOS ESTACIONÁRIOS MOLECULARES E
CONCEITOS BÁSICOS DE QUÍMICA TEÓRICA"

JOSÉ GLAUCO RIBEIRO TOSTES

Instituto de Química
Universidade Estadual de Campinas
13100 Campinas, SP

Os conceitos fundamentais de "estrutura molecular" e de "separação espectroscópica" de energia ($E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$) persistem nos autoestados moleculares para além da aproximação adiabática? Resposta a tais questões começaram recentemente a ser esboçadas e estão, adicionalmente, suscitando relevantes novidades conceituais inexistentes na descrição adiabática daqueles autoestados. A nosso ver a ferramenta conceitual mais importante para se alcançar tais respostas está na fatorização da função de onda exata nos mesmos moldes da fatorização adiabática (Hunter, 1975). Baseando-se neste formalismo e em cálculos não-adiabáticos acurados para H_2^+ e H_2 , concluímos que: i) para o estado fundamental destas moléculas os conceitos usuais de "tamanho" e "forma" moleculares ainda persistem, desde que entendidos corretamente como efeitos de correlação (Tostes, 1981), e expressão do tipo $E = E_{el} + E_{vib}$ ainda é recuperável, praticamente com os mesmos valores adiabáticos nos dois termos da soma; ii) acoplamentos não-adiabáticos inusitadamente fortes para certas distâncias internucleares próximas de R_{equil} em autoestados excitados "vibracionais", (Hunter, 1981), suscitam forte revisão em conceitos correntemente associados a tais estados (e.g., "ligação química", "transição eletrônica") via método adiabático; iii) separações espectrais de energia ainda podem ser obtidas além do mundo adiabático (e.g., Lathouwers, 1977) mas, nas tentativas bem sucedidas até o momento, tais separações foram obtidas somente ao fim de um desenvolvimento que envolve recurso ao modelo adiabático. Isto equivale a uma limitação conceitual, tendo em vista o item (ii) acima.

"AS SEQUÊNCIAS DO GRUPO D_{4d} "

SUZANA I. ZANETTE

e

ANIBAL O. CARIDE

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Av. Wenceslau Braz, 71, fundos

22290 Rio de Janeiro, RJ

Este trabalho consiste no estudo exaustivo das sequências de subgrupos do grupo pontual não cristalográfico D_{4d} . Compostos desta simetria são bastante comuns atualmente, e o estudo sistemático das sequências facilita o cálculo das funções adaptadas em simetria, representações, coeficientes de Clebsch-Gordan, etc. Usando algumas propriedades da teoria dos grupos finitos, conseguimos mostrar que tanto os subgrupos de D_{4d} como as sequências por eles formadas podem ser esgotadas.

Concluimos assim que D_{4d} pode ser escrito em diferentes formas alternativas dependendo dos geradores de seus subgrupos, coisa que resulta numa rede de 10 sequências distintas.

"CONDIÇÕES DE ESTABILIDADE DE REAÇÕES QUÍMICAS
EM INTERFACES FLUIDAS"

PAULO MASCARELLO BISCH

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Av. Wenceslau Braz, 71, fundos
22290 Rio de Janeiro, RJ

As condições de aparição de instabilidades químicas em sistemas mantidos fora do equilíbrio tem sido estudadas sistematicamente na literatura [1].

Em fases volumétricas, a estratificação no espaço e as variações no tempo das concentrações de reagentes, que ocorre durante o desenvolvimento dessas instabilidades, são atribuídas à competição entre processos difusivos e a produção química dos elementos.

Devido à adsorção dos reagentes na interface de separação entre dois meios - fluídos imiscíveis, as condições de estabilidade são modificadas pela forte dependência entre as propriedades químicas e mecânicas na região interfacial.

Dois fatos importantes decorrem: i) a instabilidade química é acompanhada de movimentos mecânicos, seja pela aparição de células convectivas, ou pelo deslocamento de ondas superficiais. ii) as condições de aparecimento de instabilidades são modificadas devido ao transporte convectivo dos reagentes, levando a uma nova variedade de instabilidades químicas [2].

[1] G. Nicolis and I. Prigogine, "Self organization in Non-equilibrium Systems" Wiley-Interscience, New York (1977).

[2] W. Dalle Vedove, P.M. Bisch and A. Sanfeld, J. Nonequil. Thermodyn. 5, 35 (1982)

"CÁLCULO DA MATRIZ DE DENSIDADE DE ESTADOS ESTACIONÁRIOS DE
ÁTOMOS SEM OBTER A FUNÇÃO DE ONDA"

ORVILLE WAYNE DAY Jr.

Departamento de Física

Universidade Federal do Ceará - CP 1262

60000 Fortaleza, CE

O método de campo auto-consistente Hartree-Fock é uma aproximação para a determinação da densidade eletrônica de sistemas atômicos, sem precisar de resolver explicitamente a função de onda. O método utiliza um operador efetivo que é hermitiano, F_{HF} , cujas autofunções e autovalores correspondem respectivamente, quando tiver auto-consistência, aos orbitais de ocupação (também de ionização) e energias individuais contribuindo na energia total (energias de ionização). Correlação entre elétrons não é incluída na interação efetiva dada por F_{HF} .

Através de utilizar um operador F , não hermitiano, que inclui correlação entre elétrons e autofunções e autovalores correspondem aos orbitais de ocupação (ionização) etc., um método auto-consistente está sendo desenvolvido para obtenção de gama dois (matriz de densidade de pares de elétrons), da qual também se obtém gama um (matriz de densidade de elétrons) sem introduzir a função de onda.

"UM CÁLCULO "AB-INITIO" DA FOTO-IONIZAÇÃO DA MOLÉCULA
DE NITROGÊNIO, COM EXCITAÇÃO VIBRACIONAL"

EMERSON PIRES LEAL

e

L. E. MACHADO

Departamento de Física
Universidade Federal de São Carlos
Via Washington Luiz, Km 235
13560 São Carlos, SP

Cálculos de foto-ionização molecular sempre foram difíceis de realizar, devido à dificuldade na descrição de estados do contínuo de um sistema sem simetria esférica. Não obstante, alguns métodos aproximativos já foram desenvolvidos e aplicados à molécula de N_2 . Por outro lado, a técnica de Stieltjes-Tchebycheff, que utiliza estados ligados virtuais em lugar dos estados do contínuo, representa uma alternativa totalmente "ab initio", e a nível de Aproximação Estático-Troca, para tais cálculos. Recentemente ela foi utilizada na determinação de seções de choque de fotoionização daquela molécula, mas se considerou que estas não eram afetadas pelo movimento nuclear. A experiência mostra claramente, entretanto, que a "razão de ramificação $R_X = \sigma_{01}/\sigma_{00}$ (onde σ_{01} (σ_{00}) é a seção de choque para transição, a partir do estado fundamental vibracional ($v'=0$) de molécula ao nível vibracional $v'=1$ ($v'=0$) do estado $X^2\Sigma_g^+$ do íon criado) é uma função da energia do foton incidente. Recentes cálculos procuram reproduzir esta dependência, mas a concordância não é boa. Uma questão interessante é, então, verificar como a técnica de Stieltjes-Tchebycheff prevê esta dependência. No presente trabalho, utilizamos esta técnica para calcular as seções de choque de fotoionização (admitindo-se o princípio de Frank-Condon) para separações nucleares $R = 1.868a_0, 1.968a_0, 2.068a_0, 2.168a_0$ e $2.268a_0$, e a partir delas fizemos uma média sobre o movimento nuclear. Verificamos que a curva $R_X \omega$ obtida por nosso método reproduz melhor

"ESTUDO DA TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA NO SISTEMA GÁS NOBRE -
CO₂ ou CS₂"

JOÃO PEDRO BRAGA

e

HELOIZA H.R. SCHOR

Departamento de Química - ICEX
Universidade Federal de Minas Gerais
Pampulha
30000 Belo Horizonte, MG

O método das trajetórias semi-clássicas foi usado para calcular a transferência de energia entre um átomo de Gás Nobre e CO₂ ou CS₂. Os potenciais usados para as moléculas triatômicas foram calibrados empiricamente usando parâmetros espectroscópicos. A interação átomo molécula é descrita por potenciais exponenciais simples. Os resultados são comparados com aqueles obtidos usando outras teorias.

"ÁTOMO DE HIDROGÊNIO EM CAMPOS DE LASERS INTENSOS"

N. S. ALMEIDA

Laboratório de Estudos Avançados - FTE/LEA/CTA

C. A. S. LIMA

Departamento de Eletrônica Quântica

Instituto de Física Gleb Wataghin

UNICAMP

13100 Campinas, SP

L. C. M. MIRANDA

Laboratório de Estudos Avançados - FTE/LEA/CTA

Rodovia dos Tamoios, km 5,5

12200 São José dos Campos, SP

Neste trabalho apresentamos o espectro de energia e as autofunções do átomo de hidrogênio na presença de um campo de laser intenso de infravermelho, sem considerarmos este último como perturbação. A solução proposta para esse problema consiste basicamente na expansão da função de onda numa base ortogonal de funções cujos coeficientes são obtidos lançando-se mão do princípio variacional. O problema foi resolvido usando-se duas bases distintas, uma hidrogenoide e outra do tipo oscilador harmônico esférico. Como teste de convergência do método proposto, as dimensões das bases foram variadas.

Nossos resultados mostram que, para lasers suficientemente intensos, as energias dos autoestados tornam-se parametricamente dependentes do campo do laser, de tal forma que, na região de altos campos, elas variam inversamente proporcional ao campo do laser.

"ÍON DA MOLÉCULA DE HIDROGÊNIO EM CAMPOS DE LASERS INTENSOS

C.A.S. LIMA

Departamento de Eletrônica Quântica

Instituto de Física Gleb Wataghin

UNICAMP

13100 Campinas, SP

LUIZ CARLOS MOURA MIRANDA

Laboratório de Estudos Avançados - FTE/LEA/CTA

Rodovia dos Tamoios, km 5,5

12200 São José dos Campos, SP

Neste trabalho discutimos a estrutura do estado eletrônico fundamental do íon da molécula de hidrogênio na presença de campos de lasers intensos. Nosso ponto de partida é o Hamiltoniano que descreve o movimento do elétron interagindo com os dois prótons na presença adicional de um campo de laser. A função de onda do estado fundamental é escrita como combinação linear de orbitais atômicos modificados pelo campo do laser, os quais são obtidos resolvendo-se o problema do átomo de hidrogênio na presença de campos de lasers intensos.

Nossos resultados mostram que as curvas de energia de ligação de H_2^+ , na presença de lasers intensos, ficam parametricamente deformadas por tais campos; na medida que se aumenta a interação do campo de radiação, a curva de energia potencial fica cada vez mais rasa e mais larga, com o mínimo deslocando-se para valores cada vez maiores. A partir desses resultados, discutimos em detalhes as variações da posição de equilíbrio, da energia de dissociação e da frequência de vibração de H_2^+ em função da intensidade do laser. Finalmente, são ainda discutidas algumas implicações desses resultados para o problema de separação isotópica por lasers.

"COLISÃO ÁTOMO-MOLÉCULA EM PRESENÇA DE CAMPOS INTENSOS DE RADIAÇÃO: EFEITOS SOBRE A EXCITAÇÃO VIBRACIONAL DA MOLÉCULA"

M.B.S. LIMA

e

CARLOS ALBERTO da SILVA LIMA
Departamento de Eletrônica Quântica
Instituto de Física
UNICAMP
13100 Campinas, SP

LUIZ CARLOS MOURA MIRANDA

Laboratório de Estudos Avançados - FTE/LEA/CTA
Rodovia dos Tamoios, km 5,5
12200 São José dos Campos, SP

Neste trabalho abordamos o problema da excitação vibracional de moléculas por impacto atômico, a colisão ocorrendo em presença de um intenso campo de radiação. Descrevendo a colisão sob as hipóteses simplificadoras usuais, centramos nossa atenção numa nova formulação, não-perturbativa com respeito ao campo, onde a estrutura vibracional da molécula exibe modificações que variam com a intensidade do campo, com evidentes reflexos sobre o processo de transferência de energia entre átomo e molécula. Na descrição dos níveis vibracionais mais baixos considera-se, separadamente, tanto um modelo de oscilador harmônico como um potencial de Morse. Em ambos, os efeitos do campo intenso explicitam-se através da dependência funcional de seus parâmetros característicos na intensidade do campo. A colisão é tratada segundo a formulação de Landau-Teller (LT). Sob tais condições calculam-se as probabilidades para transições entre estados vibracionais, assistidas pela colisão, e discutem-se os efeitos do campo comparando-os com os resultados de LT. Detalhes dos resultados e possíveis aplicações serão discutidos.

"ESTRUTURA ELETRÔNICA E ABSORÇÃO ÓTICA DE IMPUREZAS ISOELETRÔNICAS DO TIPO ns^2 EM CRISTAIS DE KCl PELO METODO DE ESPALHAMENTO MÚLTIPLO"

BENEDICTO JONAS DE OLIVEIRA FRANCO
Departamento de Física - ICEX
Universidade Federal de Minas Gerais
Belo Horizonte, MG

Impurezas isoeletrônicas com configuração do tipo ns^2 em halogenetos alcalinos apresentam várias bandas de absorção ótica. Nosso trabalho compreende um estudo sistemático da absorção óptica de íons isoeletrônicos $4s^2$, $5s^2$, $6s^2$ (Cu^- , Ag^- , Au^- , Zn^0 , Cd^0 , Hg^0 , Ga^+ , In^+ , Tl^+ , Ge^{++} , Sn^{++} , Pb^{++} , As^{+++} , Sb^{+++} e Bi^{+++}) em cristais de KCl. Neste estudo utilizamos o método de Espalhamento Múltiplo (MS) com "exchange" X_α e \bar{X}_M ("exchange" derivado do operador de massa). Considerando somente transições permitidas por dipolo elétrico, as curvas de densidade de estado são obtidas a partir da estrutura eletrônica usando o conceito de "joint density of states".

"CÁLCULOS TEÓRICOS DE INTENSIDADES $4f \leftrightarrow 4f$ EM LANTANÍDEOS"

OSCAR M. L. MALTA
Departamento de Física
Universidade Federal de Pernambuco
Cidade Universitária
50000 Recife, PE

A espectroscopia dos íons lantanídicos tem sido um assunto de grande interesse, não somente do ponto de vista de sua aplicabilidade tecnológica mas também do ponto de vista de sua utilização na elucidação dos fenômenos básicos que regem o comportamento eletrônico de sistemas atômicos pesados, isolados ou na presença de campos eletromagnéticos externos.

O presente trabalho, tem como objetivo a elaboração de modelos que propiciem o cálculo teórico das intensidades espectrais apresentadas pelos íons lantanídicos em sistemas cristalinos. São considerados os mecanismos dipolar-elétrico e pseudo-multipolar (efeito devido a polarizabilidade dos ligantes), assim como efeitos de interferência entre eles.

Pretende-se apresentar e discutir, de modo geral, trabalhos e resultados até então obtidos neste campo.

"ESTUDO DAS INTENSIDADES EM INFRAVERMELHO DOS MODOS $\nu(CX)$ ($X=O, S, Se$)
DE ALGUNS COMPLEXOS CROMOCARBONILAS"

IONE M. BAIBICH, IAN S. BUTLER

e

ANN ENGLISH

Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
90000 Porto Alegre, RS

Cálculos das derivadas dos momentos dipolares (μ'_{MCX}) associados com os diferentes modos $\nu(CX)$ dos sistemas $Cr(CO)_5(CX)$ e $(\eta^6-C_6H_6)Cr(CO)_2(CX)$ ($X=O, S, Se$) foram efetuados, a partir de dados de intensidade de banda em infravermelho. Esses parâmetros são usados como medida da ligação π metal \rightarrow CO para complexos de metal carbonila. Dessa forma, a capacidade π -aceptora dos ligantes CO, CS e CSe foi estimada.

Os resultados mostraram que a ordem para μ'_{MCX} nos tres ligantes foi $\mu'_{CrCSe} > \mu'_{CrCS} > \mu'_{CrCO}$ em acordo com a habilidade π -aceptora desses ligantes já estimada anteriormente pelos mesmos autores, usando espectroscopia de RMN de ^{13}C e ^{17}O .

"APROXIMAÇÃO ADIABÁTICA EM PRESENÇA DE DEGENERESCÊNCIA"

EDUARDO RINO ALBERTO SEGRE
Instituto Tecnológico de Aeronáutica
Departamento de Física do ITA-CTA
12200 São José dos Campos, SP

A validade do tratamento adiabático da colisão de uma partícula carregada com um alvo em estado degenerado é examinada, dentro das aproximações de interação dipolar, de trajetória semi-clássica e de transições limitadas ao grupo de subníveis degenerados ("no-quenching"). O alvo é um átomo de Hidrogênio no primeiro estado excitado, para o qual os cálculos podem ser feitos analiticamente. Confirma-se de forma quantitativamente precisa que a aproximação adiabática deixa de valer quando o parâmetro de impacto se torna maior que o raio de Weisskopf e obtêm-se a função de onda exata que descreve a colisão.