

# **IX SBQT**

Simpósio Brasileiro de Química Teórica

Caxambu, 16 a 19 de novembro de 1997

## **Livro de Resumos**

O Comitê Organizador do IX SBQT gostaria de dar as boas vindas a todos os participantes. Uma intensa atividade científica está programada para estes 3 dias de Simpósio.

Finalmente, chegou o momento esperado, como ocorre a cada 2 anos, desde 1981, de encontrar os colegas para discussões francas, acirradas e fraternas do progresso científico ocorrido desde o último encontro. O compromisso com o desenvolvimento das Ciências Moleculares nos une há 16 anos.

Nesta ocasião estamos reunindo cerca de 370 pesquisadores dos mais variados centros de pesquisa do país, além de distintos colegas da América Latina, Europa e Estados Unidos. No total, este Simpósio terá, além de uma palestra plenária de abertura, 18 apresentações orais e 300 apresentações de painéis.

Para nós foi uma grande satisfação ter trabalhado para concretizar o IX SBQT.

Este encontro só se tornou possível graças ao suporte do CNPq, FAPESP, FACEPE, FAPERJ, FAPDF, FAPERGS e FAPEMIG. De forma direta ou indireta diversas universidades contribuíram para o sucesso deste encontro científico.

Agradecemos também ao BANESPA e a SUN/Dedalus Sistemas pelo apoio, a Wavefunction, Inc. pela cópia do programa *Spartan PC Plus* para premiação do melhor poster e a SBF e SBQ pelo apoio logístico.

Desejamos então, a todos, um proveitoso Simpósio Brasileiro de Química Teórica.

### Comitê Organizador

Prof. Sylvio Canuto (coordenador), IFUSP  
Prof. Alfredo M. Simas, DQF/UFPE  
Prof. Edilson C. da Silva, IQ/UFRJ  
Prof. José Rachid Mohallem, DF/UFMG  
Prof. Joaquim J. Soares Neto, DF/UnB  
Prof. Marcos Eberlin, IQ/UNICAMP

### Comitê Local (IF-USP)

Kaline R. Coutinho  
Sérgio M. Urahata  
Renato Medeiros  
Agostinho Serrano  
Nestor Saavedra

**banespa**  
A FORÇA DA NOSSA GENTE



 **DEDALUS**  
SISTEMAS



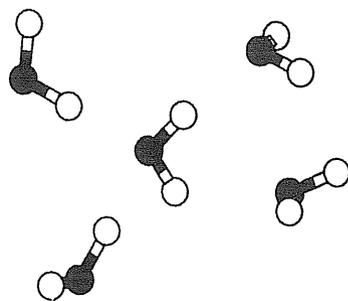
## Programa do IX SBQT

	Domingo	Segunda	Terça	Quarta
Data	16/11	17/11	18/11	19/11
8:30		Plenária I	Plenária III	Plenária V
9:15		Plenária II	Plenária IV	Plenária VI
10:00		Intervalo para café		
10:30		Oral I	Oral V	Oral IX
11:00		Oral II	Oral VI	Oral X
11:30		Oral III	Oral VII	Oral XI
12:00		Oral IV	Oral VIII	Oral XII

12:30 Intervalo para almoço.				
15:00	• Chegada • Registro	Painéis I P001- P060	Painéis IV P181- P240	Partida
16:45	• Fixação de Painéis	Painéis II P061- P120	Painéis V P241- P300	

18:30 Intervalo para jantar				
20:30	Palestra de Abertura	Painéis III P121- P180	Assembléia Prêmio Coquetel	

- Os painéis devem permanecer afixados durante todo o simpósio.
- Cada painel tem uma numeração que determina sua sessão de apresentação.
- Ao melhor painel será conferido um prêmio e certificado que serão entregues na assembléia.



**IX SBQT**  
Caxambu, 1997

# Resumos dos Palestrantes



# Líquidos: Modelos Moleculares e Resultados Termodinâmicos

Luiz Carlos Gomide de Freitas

Depto. de Química  
Univ. de São Carlos, SP

Tomando-se como referência inicial os trabalhos de Dalton (~1805), Berzelius (1813) e Kekulé (1865), entre outros, os conceitos de composição e estrutura molecular passam a ocupar importância central na discussão das propriedades de compostos químicos.

Na primeira metade deste século, a compreensão da necessidade de se considerar efeitos do meio para uma explicação consistente dos fenômenos físico-químicos, levaram ao desenvolvimento de modelos para incluir efeitos do solvente sobre propriedades moleculares Born (1920), Onsager (1932). Nestas metodologias iniciais, devido à complexidade técnica do problema, o meio externo é representado por um contínuo dielétrico e interações específicas não são consideradas.

Nas últimas décadas, o aprimoramento de métodos de Química Quântica e de simulação computacional em Mecânica Estatística propiciaram o reencontro destas metodologias com a teoria atômica e molecular, originando novos tratamentos onde tanto soluto quanto solvente são representados por moléculas explícitas.

Nesta palestra discutiremos o desenvolvimento de modelos moleculares para uma representação adequada de propriedades termodinâmicas de líquidos puros e misturas binárias, convergindo para o tratamento de efeitos do meio sobre processos químicos. Apresentaremos resultados que esclarecem falhas conceituais dos modelos contínuos e que certas propriedades específicas de alguns solventes podem ser entendidas considerando-se a organização molecular na fase líquida. Discutiremos a importância da investigação de correlações de pares e a inter-relação destas com propriedades clássicas de líquidos, tais como, constante dielétrica, calor de vaporização, entropia de excesso, etc.

# The interplay of theoretical and experimental studies on molecular cluster ions.

Suehiro Iwata

*Institute for Molecular Science, Myodaiji, Okazaki, Japan*

The topics I will cover are

- 1) The structure and spectroscopies of water anion clusters.
- 2) The electronic excitations of a hydrated metal cations.
- 3) The structure and reaction of  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{I}^-$

**O MÉTODO DA COORDENADA GERADORA DIRAC-FOCK E SUAS  
APLICAÇÕES NO ESTUDO DE EFEITOS RELATIVÍSTICOS  
DE ÁTOMOS E MOLÉCULAS**

*Albérico B.F. da Silva (PQ)*, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo,  
C.P. 780, 13560-970, São Carlos, SP

PAI,AVRAS-CHAVES: MÉTODO DA COORDENADA GERADORA DIRAC-FOCK,  
MÉTODO DIRAC-FOCK, CÁLCULOS RELATIVÍSTICOS.

Em 1967, Kim desenvolveu a teoria do campo auto-consistente relativística e foi o pioneiro das aplicações do método Dirac-Fock em átomos e moléculas. Porém, dificuldades computacionais na implementação do método Dirac-Fock retardaram a difusão do mesmo no meio científico internacional. Apenas recentemente, estas dificuldades têm sido suplantadas tornando a aplicação do método Dirac-Fock em átomos e moléculas mais factível.

O recém-desenvolvido método da coordenada geradora Dirac-Fock (MCGDF) tem desempenhado um papel importante na qualidade dos cálculos Dirac-Fock, pois o MCGDF representa um trabalho pioneiro no sentido de se obter funções de onda diretamente do ambiente relativístico. Com o MCGDF é possível gerar funções de base que melhor representam a cinemática relativística de um elétron dentro do núcleo.

**(CNPq, FINEP)**

# COUPLING CONSTANTS AND THEIR CALCULATION

Sven Larsson

*Department of Physical Chemistry*

*Chalmers University of Technology*

*S-412 96 Gothenburg*

*Sweden*

Theoretical estimation of the rate of a chemical reactions requires tedious calculations which normally can be carried out only for small systems. Electron transfer reactions are exceptions since the dynamics may be formulated in terms of reorganization energy and electronic coupling. We have developed procedures whereby ab initio as well as semi-empirical methods can be used to calculate coupling. The concept of coupling via a bridge was first addressed by Kramers and P.W. Anderson in the case of antiferromagnetic interactions in metal oxides. The latter used the term 'superexchange' for coupling through an oxygen ion. However, in the case of electron transfer superexchange only represents one of many contributing terms. The paper will shortly review the theory along with the accurate ab initio calculations carried out by the late Manuel Braga in our lab. Some later developments will also be mentioned, for example the calculation of reorganization energies. Finally the closely related problem of localization of electrons will be discussed.

# ESTUDO, POR SIMULAÇÃO MOLECULAR, DA ESTRUTURA DE SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS AQUOSAS

Léo Degrève

*Grupo de Simulação Molecular*  
*Departamento de Química, FFCLRP,*  
*Universidade de São Paulo*  
*14040-901 Ribeirão Preto, SP*

A grande importância em química tecnológica e teórica, em biofísica, e em outras áreas, das soluções eletrolíticas aquosas originou o intenso desenvolvimento das técnicas de simulação molecular aplicadas ao estudo de propriedades dinâmicas, termodinâmicas e estruturais destas soluções. Técnicas recentes permitiram ampliar significativamente o conjunto de informações estruturais de soluções descritas pelo modelo primitivo restrito e de soluções descritas por modelos não contínuos do solvente. Estes estudos são desenvolvidos para soluções eletrolíticas tanto em fase homogênea como para aquelas que apresentam interfaces com fases sólidas. Exemplos destas diversas aplicações são os estudos da blindagem iônica, da estrutura das duplas camadas elétricas em sistemas de diferentes geometrias e do comportamento de soluções eletrolíticas aquosas confinadas entre eletrodos e em canais iônicos.

CNPq-FAPESP

# Quantum Mechanics of the SN2 Reaction Mechanism. Beyond the BO Approximation

O. Tapia

*Department of Physical Chemistry, Uppsala University,  
Box 532, S-751 21 UPPSALA, Sweden*

Entangled states have gone from being theoretical constructions inaugurated in 1935 by Schrodinger with his famous cat-paradox (paper translated to english and published in Wheeler+Zurek(eds) p.152, Quantum theory and measurement), to the present status of experimentally observable states (C.Monroe et al.Science 272, 1131,1996; M.Brune et al. Phys.Rev.Lett. 77, 4887,1996). They are usually represented as a coherent superposition of quantum states. A main property is that a local measurement made upon them produce a global effect (usually discussed in the orthodox literature as the collapse of the wave function). While the coherent linear superposition of states allows for a simple connection with probability statements concerning measurements of the base states, it is becoming more and more clear that it is more rational to think of such states as a natural state in which matter may exist at the microscopic and sometimes at a more macroscopic level. So that its representation is not exhausting its very nature. A measurement on such states, made with assumed macroscopic apparata, produces a decoherence effect. The interaction is thereby translated into processes that can be recorded and analyzed. The decoherence idea has been recently tested experimentally by Monroe et al. An atom is trapped in an electric field. This atom oscillates with two different phases, starting up simultaneously, in two different directions. Haroche and coworkers (Brune et al. PRL,1996) have also succeeded to measure the quantum interferences related to the linear superposition of states. What do all these has to do with chemistry? This is actually the theme of this seminar lecture. First, the electronic aspects of the interconversion are discussed. Then, for the SN2 mechanism, vibrational aspects are treated with a mathematical technique borrowed from Schwinger treatment of the angular momentum using uncoupled harmonic oscillators. Electronuclear entanglement appears in a natural manner. The analysis presented would render a rationale to the use of activated complexes molded into the geometry of the transition structure to calculate kinetic isotope effects. The approach generalizes the classical transition state theory. It is suggested that the approach while being of a post BO nature can be used to implement relatively simple computing schemes that use the advantages of stationary state determined on a BO energy hypersurface. All the advantages of the preceding theories are retained. Effects that may differ would appear at time scales of the femto and subfemto second.

# Quantum Calculations of Ground and Excited States for Embedded Ionic Clusters

M. Berrondo (PQ),

*Dept. Physics and Astronomy, Brigham Young University, Provo, UT  
84602, USA*

T.M. Schmidt (PQ),

*Dept. Fisica, UFU, C.P. 593, 38400-902 Uberlandia, MG, BRAZIL*

and

J.F. Rivas-Silva (PQ)

*Instituto de Fisica, Universidad Autonoma de Puebla, Apdo. Postal  
J-48, Puebla, Pue 72570, MEXICO*

PALAVRAS-CHAVES: IONIC CLUSTERS, EXCITED STATES, LUMINESCENCE

In the first part of our work, we have calculated electronic properties of ionic clusters embedded in a sea of point charges, in order to model the light emissions of heavy atomic ions such as  $Tl^+$ , and  $Ce^{3+}$  in several interesting host matrices. This includes optimizing the ground state geometry and computing the absorption, as well as finding the stable structure for the triplet state, the emission properties and the corresponding Stokes shifts. Most of this work was performed at the SCF or CIS level. The ionic clusters included about thirty atoms plus hundreds of point charges.

In the second part, we illustrate the delocalization of spin in the first excited (triplet) state of a cluster consisting of a central Bi ion surrounded by three silicate (or germanate) ions and three extra oxygen ions saturating the dangling bonds with fifteen hydrogen atoms. In this case, the excitation is delocalized, so we cannot view it as a deformed excited  $Bi^{3+}$  ion as in the former cases of Tl and Ce.

We have recently developed a self-consistent cluster interaction model (SCCI) in which we calculate the electronic properties of an "active" closed shell cluster in the presence of a set of "passive" clusters, including the interaction of the "active" cluster with the rest. We have used the SCCI method to calculate complex ion materials, such as ammonium halides, both pure and doped with thalium. A new picture of ionic crystals as interacting dipoles has appeared from this method as applied to alkali halides.

# RECENT PROGRESSES IN THE DESCRIPTION OF SOLVENT EFFECTS WITH THE PCM CONTINUUM METHOD

Jacopo Tomasi

*Dipartimento di Chimica, University of Pisa, Via  
Risorgimento 35, 56126 Pisa (Italy)*

With the acronym PCM (Polarizable Continuum Model) we indicate a collection of methods addressed to the study of solvation problems in which the bulk solvent is described with the aid of continuous distributions. There have been considerable progresses from the first ab initio formulation of this code (1981) and the rate of innovation has greatly increased in the last months. We shall address the exposition to these last methodological innovations neglecting many other methods elaborated in the preceding years we consider still valid for a variety of solvation problems.

We report here some items introduced in the new PCM versions which are coded for the next releases of Gaussian and/or Gamess;

- 1) introduction in the effective Hamiltonian of new terms (repulsion and dispersion contributions to the solvation free energy);
- 2) extension of the QM codes to DFT and to post HF ab initio descriptions of the solute;
- 3) analytical calculation of the derivatives of the free energy with respect to the nuclear coordinates (geometry optimization);
- 4) calculation of non linear optical properties (both at the microscopic and the macroscopic level);
- 5) calculations of magnetic properties;
- 6) new formulations for the solute cavity addressed to gain precision for medium size solutes or to describe very large solutes;
- 7) a new formulation of the basic model able to treat at the same level, and with the same computational costs, solutes immersed in a isotropic solution, in a supercritical fluid, in a liquid crystal and in a salt solution.

The listing of new method we shall present actually is larger and probably will become even more large at the moment of the oral presentation because the rate of growth at present is quite large, as we have already said.

# The Calculated Electronic Spectra of Complex Systems

*Michael C. Zerner*

*Quantum Theory Project*

*University of Florida*

*Gainesville, FL 32611*

We examine the effects that condensed phases have on the electronic spectroscopy of molecules and ions. We first examine the simple reaction field models that seem successful in estimating solvent shifts in very many systems, and that consider in a reasonably systematic way the electronic, polarization and dispersion effects. We will show rather dramatic shifts caused by the environment in such very large systems as that present in the photosynthetic reaction center. (with M. Thompson and M. Cory)

We will examine the spectroscopy of  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{py}]^{+2}$  where the reaction field theory fails due to charge transfer. We will examine simulations that pick up the subtle red shifts associated, for example, with benzene in benzene liquid and benzene solid. (with K. Coutinho and S. Canuto)

We will also discuss the emission spectroscopy of lanthanide ions in alkaline earth calcogen lattices in an attempt to predict the optical properties of potential flat screen display panels that depend on  $f \leftarrow d$  transitions. These systems are studied as large supermolecule containing many quantum chemical atoms embedded in a periodic lattice of point atoms. (with T. O'Brien)

# Solvent Effects in Quantum Chemistry with the Direct Reaction Field approach

Piet Th. van Duijnen  
*Chemistry Department*  
*University of Groningen*  
*9747 AG, Groningen*  
*The Netherlands*

The Direct Reaction Field (DRF) [1] method is aimed at the description of a Quantum System (QS) which is embedded in a classical system (CS). The latter is modeled with point charges and/or polarizabilities and/or a dielectric continuum. The energy of CS is obtained in a self consistent way by solving a system of coupled linear equations, which are also solved for a set of unit charges positioned at expansion centers in QS. These solutions lead to formal one- and two-particle QS/CS interactions which are added to the vacuum hamiltonian of QS. QS may then be described by any appropriate wave function (RHF, ROHF, GVB, CI, MCSCF) and the description of the whole system is within the linear response of CS-self consistent. If CS represents e.g. a solvent at ambient temperatures, Monte Carlo or Molecular Dynamics sampling of the classical degrees of freedom may be performed to obtain results which are comparable with experiment. Applications range from biochemical problems [2] to solvatochromism [3] and excited state charge transfer [4], while calculation of (hyper)polarizabilities in the condensed phase is also possible. Recent developments will be presented.

1. A.H. de Vries, P.Th. van Duijnen, A.H. Juffer, J.A.C. Rullmann, J.P. Dijkman, H. Merenga and B.T. Thole, Implementation of reaction field methods in quantum chemistry codes, *J. Comp. Chem.*, 16 (1995) 37.
2. J.A.C. Rullmann, M.N. Bellido and P.Th. van Duijnen, The active site of Papain. All-atom study of interactions with protein matrix and solvent, *J. Mol. Biol.*, 206 (1989) 101.
3. A.H. de Vries and P.Th. van Duijnen, Solvatochromism of the  $\pi^*$ -n transition of acetone by combined quantum mechanical-classical mechanical calculations, *Int. J. Quant. Chem.*, 57 (1996) 1067.
4. R.W.J. Zijlstra, P.Th. van Duijnen and A.H. de Vries, Polarization of the excited states of twisted ethylene in a non-symmetrical environment, *Chem. Phys.*, 204 (1996) 439.

# ESTEREOQUÍMICA EM MOVIMENTO

( ... ou como usar a teoria quântica para descrever a )  
estereodinâmica de reações químicas, driblando )  
até o princípio da incerteza

Marcelo P. de Miranda

*Dpto. de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas*

PALAVRAS-CHAVE: DINÂMICA REACIONAL, ESTEREO DINÂMICA QUÍMICA, MECANISMO DE REAÇÃO.

Quando dois átomos ou moléculas colidem, as chances de que reajam são determinadas não apenas por seus estados internos e energia de colisão, mas também por suas direções de movimento e orientações relativas. A probabilidade de reação pode aumentar ou diminuir quando os reagentes se aproximam ao longo de uma ou outra direção ou quando as moléculas giram com um certo sentido em um plano de rotação particular. O mesmo raciocínio se aplica aos produtos da reação: se queremos definir precisamente o resultado de uma colisão reativa, temos que identificar não apenas os produtos formados, seus estados internos e energia translacional, mas também as direções de seus movimentos. Reações químicas são intrinsecamente anisotrópicas; sua dinâmica depende de direções no espaço. Entender a *estereodinâmica* de reações químicas (isto é, os aspectos direcionais de sua dinâmica) é importante para o estudo de propriedades de reações em geral, e crucial para a elucidação de seus mecanismos moleculares.

Na primeira parte desta apresentação descreverei o método teórico desenvolvido para a descrição quanto-mecânica da estereodinâmica de reações de troca atômica do tipo  $A + BC \rightarrow AB + C$  [1]. Esse método, que permite uma comparação rigorosa entre teoria e experiência, fornece uma descrição completa e exata da dinâmica reacional e de sua estereodinâmica em particular.

A segunda parte da apresentação será dedicada a resultados obtidos para as reações elementares  $H + D_2 \rightarrow HD + D$  [2] e  $F + H_2 \rightarrow HF + H$  [3]. Esses resultados mostram que a análise da estereodinâmica reacional leva à obtenção de importantes informações dinâmicas, que são perdidas quando as propriedades direcionais não são explicitamente consideradas. Prova disso é que, mesmo ao considerarmos as reações químicas mais profundamente estudadas até hoje, podemos observar aspectos relevantes da dinâmica reacional que até aqui não haviam sido notados [2, 3]. (Capes, EPSRC, UE, Fapesp)

---

[1] M. P. de Miranda e D. C. Clary, *J. Chem. Phys.* **106**, 4509 (1997).

[2] M. P. de Miranda, D. C. Clary, J. F. Castillo e D. E. Manolopoulos, submetido (*J. Phys. Chem.*).

[3] M. P. de Miranda, D. C. Clary, J. F. Castillo e D. E. Manolopoulos, submetido (*Chem. Phys. Lett.*).

# The Computation of Vibrational Frequencies for Adsorbates on Surfaces

John D. Head

Department of Chemistry, University of Hawaii, Hawaii, USA

Quantum chemical calculations on cluster models which simulate the vibrational motion of adsorbates on metal surfaces will be discussed. The computation of vibrational frequencies of isolated molecules using the standard techniques of quantum chemistry has already served as a valuable guide to making vibrational mode assignments for experimentally observed frequencies. We show similar calculations are helpful in characterizing the vibrational frequencies of adsorbates on surfaces observed in high resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS) and reflection-absorption infrared spectroscopy (RAIRS). HREELS and RAIRS are powerful tools in surface science because they can provide experimental information on both stable adsorbates as well as short lived intermediates undergoing chemical reactions on a surface. The cluster calculations should assist in identifying the reaction intermediate and in making reliable vibration mode assignments although the calculations involving polyatomic adsorbates are still challenging. Like in the isolated molecule calculations we advocate the use of energy gradient methods to optimize the adsorbate geometry and compute the vibrational frequencies. However in the frequency calculation, because of the cluster sizes and their inherent edge effects, we only compute the mass weighted energy second derivative matrix for a subset of the atoms in the cluster. We will demonstrate that a simple frequency correction formula can be used to verify the adsorbate vibrational frequencies are converged for an appropriate subcluster size. This frequency correction formula can also be used to obtain a measure of the range of the adsorbate/surface interaction. A comparison of computed and experimental vibrational frequencies for water, methyl and methoxy groups adsorbed on Al surfaces and hydrocarbons adsorbed on Ni surfaces will be presented.

# Ab Initio Molecular Dynamics: Study of $H_2$ Desorption from Si(100)- $2\times 1$

Antônio J. R. da Silva  
*Instituto de Física*  
*Universidade de São Paulo, CP 66318*  
*05315-970 São Paulo, SP, Brazil*

## Abstract

I will discuss the method of ab initio Born-Oppenheimer molecular dynamics. As an application, I will present results for simulations of  $H_2$  desorption from Si(100)- $2\times 1$  [1]. Two different mechanisms for the desorption (the prepairing mechanism and the isolated dihydride mechanism) are studied. Analysis of the desorbing trajectories are performed, and the mean translational, vibrational, and rotational energies, as well as the mean angle of desorption, are compared with experiment. We show that silicon dihydride species are the most likely desorption precursors and that surface corrugation is responsible for focusing desorbing trajectories, based on comparisons with experimental dynamical data. The equal roles played by the transition state (TS) structure and post-detachment dynamics is emphasized.

[1] A. J. R. da Silva, M.R. Radeke, and E.A. Carter, *Surf. Sci.* **381**, L628 (1997).

# Scaling in charged fluids: A Variational form of the Mean Spherical Approximation

Lesser Blum

Department of Physics, University of Puerto Rico  
P.O. Box 23343, Río Piedras, Puerto Rico 00931e

For systems with Coulomb and screened Coulomb interactions in the mean spherical approximation it has been shown that the solution of the Ornstein Zernike equation is given in terms of a single screening parameter  $\Gamma$ . For a rather large set of systems with sticky and associating interactions the entropy has a universal form. It is then conjectured that a variational principle for the mean spherical approximation (MSA) exists. It is assumed that for the most general case of an ionic mixture with arbitrary ions the internal energy of a mixture with arbitrary size ions is that of the sum of spherical capacitors, with a universal screening parameter,  $\Gamma$ , which is obtained minimizing the excess charging Helmholtz free energy  $A$ . The excess charging entropy is of the limiting form of the excess entropy of the Debye-Hückel theory

$$\Delta S = \frac{\Gamma^3}{3\pi}.$$

The principle reproduces previous MSA results obtained by solving the traditional integral equation formulation for a number of closures, such as the mean spherical and associating mean spherical approximations. The solutions of these equations are used to study the properties of electrolytes in bulk phase, and it is shown that excellent representation of experimental properties are obtained.

# ESTUDOS TEÓRICOS DE REAÇÕES QUÍMICAS CATALISADAS POR ZEÓLITOS PROTONADOS

Marco Antonio Chaer Nascimento  
Instituto de Química da UFRJ  
Departamento de Físico-Química  
Cidade Universitária, CT Bloco A sala 412  
Rio de Janeiro, RJ 21949-900

## RESUMO

Zeólitos são aluminossilicatos cristalinos utilizados como peneiras moleculares e amplamente empregados na indústria química, principalmente no craqueamento catalítico de frações pesadas do petróleo, e em reações de alquilação e isomerização de hidrocarbonetos. Apesar da grande importância dessas reações, pouco ainda se conhece sobre os seus mecanismos. Nesta comunicação apresentamos resultados de estudos sobre a difusão, adsorção e reações químicas de metano, etano, propano e i-butano em zeólitos protonados.

Os estudos de difusão foram conduzidos usando-se a técnica de dinâmica molecular. A etapa de adsorção foi investigada empregando-se as técnicas de Monte-Carlo, mecânica e dinâmica molecular. Nessas etapas o zeólito ZSM-5 foi representado por um aglomerado-modelo contendo quatro células cristalográficas ( 1152 átomos ), descritas pelo campo de força de van Santen et al. Os hidrocarbonetos, suas interações, mútuas e com a estrutura zeolítica, foram representadas pelo campo Dreiding II.

As reações químicas ( troca de hidrogênio, desidrogenação e craqueamento ) foram estudadas por métodos *ab-initio* ( HF/MP2, GVB+CI e DFT ), empregando um aglomerado 3T ( T= Si, Al ) para representar o sítio ácido do zeólito.

Serão apresentados resultados de coeficientes de difusão, energias de adsorção, barreiras de ativação e velocidades específicas de reação. A natureza dos estados de transição para as diversas reações também será discutida. Cálculos de deslocamento químico de <sup>13</sup>C também serão utilizados na investigação dos alcóxidos formados.

# Swollen Polymers -- Materials Properties by Molecular Simulation

Florian Müller-Plathe  
*Max-Planck-Institut für Polymerforschung,  
D-55122 Mainz, Germany*

Bringing a polymer into contact with a suitable solvent causes the polymer to take up some of the solvent thereby increasing its volume: The polymer swells. Swollen polymers are of interest in many technological contexts. Swelling can be detrimental to the polymer properties: The mechanical strength, the chemical stability and the barrier functions of the polymer can be adversely affected, often to the degree of rendering the polymer useless for its intended purpose. On the other hand, many polymers are only functional in their swollen states: ion-exchange resins, pervaporation membranes and superabsorbers, for example.

In many respects, the understanding of solvent-containing polymers at the molecular level is only just beginning. Over the last year, molecular simulation has made important contributions by studying elementary processes in solvent-polymer mixtures at various concentrations and temperatures. The studies were directed in particular at the molecular-level dynamics in these systems. Thus, it has been possible to calculate solvent diffusion coefficients for a variety of compositions with experimental accuracy, both for apolar systems (benzene in polystyrene [1, 2]) and hydrogen-bonded systems (water/ethanol in polyvinyl alcohol [3, 4]). At the same time, insight into the qualitative aspects of solvation structure and dynamics, solvent mobility and polymer mobility all as a function of composition has been obtained. These recent results will be reviewed in the talk.

## References

- [1] F. Müller-Plathe, Solvent Dynamics in Swollen Polymers, *Chem. Phys. Lett.* 252 (1996) 419.
- [2] F. Müller-Plathe, Local Structure and Dynamics in Solvent-Swollen Polymers, *Macromolecules* 29 (1996) 4782.
- [3] F. Müller-Plathe and W.F. van Gunsteren, Solvation of poly(vinyl alcohol) in water, ethanol and an equimolar water-ethanol mixture: structure and dynamics studied by molecular dynamics simulation, *Polymer* 38 (1997) 2259.
- [4] F. Müller-Plathe, Diffusion of water in swollen poly(vinyl alcohol) membranes studied by molecular dynamics simulation, *J. Membr. Sci.* (submitted).

## **THEORETICAL PREDICTION OF BAND SPECTRA OF NON-RIGID MOLECULES. APPLICATION TO FAR INFRARED SPECTRUM OF METHYLAMINE**

**Y.G. SMEYERS**, Instituto de Estructura de la Materia, C.S.I.C., Serrano, 123, 28006 Madrid, Spain,

**M. VILLA**, Departamento de Química, UAM, Iztapalapa, Av. Purisima y Michoacan, CP 09340, Mexico,

**D.F., M.L. SENENT**, Universidad de Burgos, Departamento de Química, Burgos, Spain.

### **Abstract**

The potential energy surfaces and the kinetic parameters for the methyl torsion and amine wagging, and for the amine wagging and symmetric bending in methylamine electronic ground state are determined at the RHF/MP2 level with the 6-31G++ (3df, 3pd) basis set. The numerical results are fitted as a function of the vibrational angles to two conveniently symmetry adapted functional forms. The Schrödinger equations for these two sets of motions are solved by expanding the solutions into a basis of products of trigonometric functions. From the energy levels, the vibrational functions and the electric dipole moment variations, the band locations and intensities are determined. The calculated spectra are compared with the available experimental data. It is found that whereas the torsional splitting and frequencies are reasonably well reproduced, the wagging frequencies appear to be slightly too high. This disagreement is attributed to the interactions with the remaining small amplitude vibration modes.

# UM ESTUDO QUÂNTICO PRECISO ( $J=0$ ) PARA A REAÇÃO $Na + FH$

R. Gargano and A. Laganà  
Dipartimento di Chimica  
Università di Perugia, Perugia, Italy

G.A. Parker  
Department of Physics and Astronomy  
University of Oklahoma, Norman, OK 73019

R.T Pack  
Theoretical Division (T12, MS B268)  
Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545

Cálculos quânticos exatos de espalhamentos reativos em três dimensões foram realizados para o sistema  $Na+FH$ , com o momento angular total igual a zero ( $J=0$ ), utilizando as coordenadas hiperesféricas APH (Adiabatically adjusting Principal axis of inertia Hyperspherical)[1]. O método ABM (Analytic Basis Method) foi empregado para calcular as funções de superfícies e respectivas autoenergias para diferentes valores do hiperáio necessários para a descrição do sistema[2].

A reação do átomo de sódio com a molécula  $FH$  é altamente endoérgica e com um estado de transição não colinear. Estas características impuseram grandes dificuldades no tratamento teórico deste sistema. De fato, um grande número de estados rovibracionais foram necessários para realizar cálculos de espalhamento reativos mesmo que para baixas energias. Os pontos *ab initio* usados para a construção da superfície de energia potencial (SEP) deste sistema foram sobrepostos usando polinômios em coordenadas *Bond Order* (BO)[3].

Em nossos cálculos[4], nenhuma contribuição para a reação foi encontrada quando o reagente  $HF$  se encontrava no estado fundamental ( $v=0$ ). Um aumento significativo da probabilidade de reação foi verificado quando o reagente  $HF$  se encontrava no primeiro estado vibracional excitado ( $v=1$ ). Estes resultados concordam qualitativamente com os resultados experimentais realizados por J. C. Polanyi e colaboradores usando o método CDM (Chemiluminescence Depletion Method)[5].

[1] R.T Pack and G.A.Parker, *J. Chem. Phys.* **87**,3888(1987).

[2] G.A.Parker and R.T Pack, *J. Chem. Phys.* **98**,6883(1993).

[3] E.García and A.Laganà, *Mol. Phys.* **56**,621(1985).

[4] R.Gargano, *Ph.D. thesis*, university of Perugia, Italy(1997).

[5] F.E.Bartoszek, B.A.Blackwell, J.C.Polanyi and J.J.Sloan, *J. Chem. Phys.* **74**,3400(1981).

# PLASMA DIAGNOSTICS BASED ON COLLISIONAL POLARIZATION SPECTROSCOPY

G. Csanak(PQ)

Theoretical Division, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM, 87545 USA

KEYWORDS: PLASMA DIAGNOSTICS, EMISSION SPECTROSCOPY,  
COLLISIONAL POLARIZATION SPECTROSCOPY

This presentation will review the physical principles upon which collisional polarization spectroscopy is based and summarize the key experimental and theoretical developments in this field in terms of the utility to plasma diagnostics.

The unique characteristics of the frequency distribution of the line emission spectra form the basis for the well developed and widely used remote sensing techniques of conventional intensity spectroscopy. Some information on excitation and ionization processes involving the constituent particles in the plasma can be inferred from the analysis of spectral intensity characteristics. However, if more detailed information as to the velocity distribution of charged particles and their possible anisotropy is desired, additional information must be obtained from the emitting species and polarization spectroscopy can provide the necessary additional data.

Polarization spectroscopy offers a means for obtaining additional information about the ionized media in that the electronically excited species (atoms, molecules, ions) which emit photons have excited-state populations produced, or modified, by collision processes. That is, the population properties of the emission spectrum, produced by spontaneous transitions to lower energy levels of the atomic or molecular species, contains information as to the quantum mechanical state of the ensemble of the radiating particles and their interaction with plasma environment.

Polarization of an emitted spectral line is a basic spectroscopic characteristic produced by an unequal distribution of magnetic sublevels in the emitting species and is of interest because it contains information on the polarization of the ensemble of emitting species. Most importantly, the polarization characteristics of an emission spectrum can contain valuable information as to

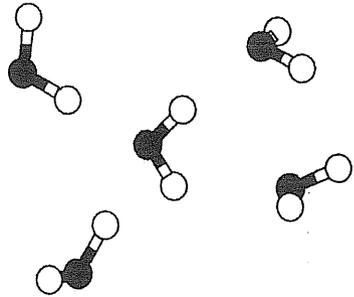
the polarization (alignment, orientation) present in the ensemble of species emitting optical radiation. The polarization of the emitting species in turn is related to the anisotropies in velocity spaces of the positive ions and electrons, the distribution of the internal fields within the medium, the energy transport by precipitating particles, or by heat conduction and to all boundary effects. As a consequence, polarization collisional spectroscopy can provide important information about the structure of an ionized medium which is not available from traditional intensity spectroscopy.

The physical concept behind polarization spectroscopy is that the polarization characteristics of the ensemble of emitting species is closely related to the characteristics of the anisotropies in the velocity distributions of particles which produce the ensemble. The theoretical foundations underlying impact polarization spectroscopy are derived from the quantum mechanical theory of angular momentum and group theory. That is, magnetic sublevel occupations of outer electron shells in the excited species possesses a particular ordering which contains information on the details of the collisional excitation process. On the mathematical side, this ordering is characterized by the polarization moments. The magnitude and sign of the polarization moments are directly connected to the spectropolarimetric characteristics of the emitted light by the corresponding cross sections of the impact ordering of the angular momenta and the relaxation constants.

The Author has benefited from collaboration with Professors S. A. Kazantsev and T. Fujimoto and Drs. D. C. Cartwright and S. Trajmar.

(financial support: IFGW/Unicamp)





*IX SBQT*

Caxambu, 1997

# Resumos dos Painéis



## ESTRUTURA ELETRÔNICA DE DERIVADOS DO CUBANO COM AÇÃO FARMACOLÓGICA

Paulo M. V. B. Barone (PQ)<sup>1</sup>, Alexandre Camilo Jr. (PG)<sup>2</sup> e Douglas S. Galvão (PQ)<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330, Juiz de Fora, MG

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Praça Santos Andrade s/n, 84010-330, Ponta Grossa, PR

<sup>3</sup>Instituto de Física "Gleb Wataghin", Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6165, 13081-970, Campinas, SP

**PALAVRAS-CHAVE:** CUBANO, MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS, MÉTODO HARTREE-FOCK

O cubano ( $C_8H_8$ ) é uma molécula com geometria de um cubo, com as ligações carbono-carbono bastante tensionadas, com uma energia associada de 166 kcal/mol. O cubano tem sido usado como bloco fundamental para a preparação de derivados explosivos, combustíveis e fármacos. Estudamos a conformação e as propriedades eletrônicas de fenilcubanos e dipivaloylcubanos, derivados com potenciais efeitos farmacológicos em câncer e AIDS, por meio de métodos semi-empíricos e do método Hartree-Fock, no vácuo e em solução aquosa. Os resultados, para diferentes métodos e conjuntos de bases, são comparados aos resultados experimentais. Os espectros óticos de absorção e a composição das transições eletrônicas foram estudados usando o método ZINDO-CI. A relevância dos resultados obtidos em relação à atividade farmacológica das moléculas é discutida com base nos dados disponíveis na literatura.

(FAPEMIG)

**ELECTRON IMPACT EXCITATION AND AB INITIO STUDY  
OF SOME PHTHALOCYANINES**

E. Hollauer<sup>a</sup> (PQ), M.L.M. Rocco<sup>b</sup> (PQ) and G.G.B. de Souza<sup>b</sup> (PQ)

<sup>a</sup>Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Morro do Valonguinho s/n, Centro, 24210-150, Niterói, RJ, Brazil.

<sup>b</sup>Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

KEY WORDS: AB INITIO, ELECTRON ENERGY-LOSS, PHTHALOCYANINES.

**ABSTRACT**

A great deal of research on metal-free phthalocyanine (H<sub>2</sub>PC) and metal-phthalocyanines (MPC) have been carried out in the last decade. Among the interesting properties of this system, its enhanced thermal stability, its electrical conductivity and catalyst properties make them suitable in a wide range of technological applications. These include the use of nickel complexed phthalocyanines as a molecular metal, energy conversion, photosensitizers, gas sensors, and dyes in textile and paint industries. The knowledge of its energy levels is therefore important to its photochemical and related properties. Recently, as part of a group effort in investigation of VUV excitation of molecules of technological interest, electron energy loss spectra (EELS) of H<sub>2</sub>PC and some of its metal complexes (Zn, Ni and Pt) have been studied at an impact energy of 1 keV and with an angular range from 2 to 5 degrees. In particular the EELS data point to low energy excitations that could possibly be assigned to triplet low energy excited states. In order to assign the spectra, ab initio calculations have been carried out for several members of this family. The metal and the neighbouring light atoms have been described through a double-zeta basis set while for the remaining passive atoms a minimal basis set was employed. Effective core potentials were used for all atoms. The vertical electronic spectra and ionization potentials have been investigated through HF/ROHF/CI and SAC-CI theory in order to understand the role of geometry, aromaticity, metal-complex bonds and symmetry breaking in the excited states description.

CNPq, FINEP, FUJB

## THE EFFECT OF CORRELATION-POLARIZATION POTENTIAL ON ELECTRON(MOLECULE) COLLISIONS

G. D. Meneses(PQ)\*\*, L.M. Tao(PQ)\*

\*\*Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, C.P.6165 13083-970 Campinas SP Brasil

\*Departamento de Química, UFSCar, 13560, S.Carlos, Brasil

**PALAVRAS CHAVE:** ELECTRON-ATOM ELASTIC COLLISION, CROSS SECTION, CORRELATION POTENTIAL

The theoretical complexity of electron- atom (molecule) scattering dynamics is due to the electron exchange effects and correlation. The exchange is fully accounted in the Hartree-Fock formalism, or static exchange theory, in which each electron is assumed to move in the average self-consistent field of the other electrons. Correlation is the correction to this average interaction. When a single electron is far enough from the other electrons, correlation takes the form of charge polarization of the inner charge distribution, resulting in an induced dipole moment of well known asymptotic limit proportional to  $r^{-4}$ . Unfortunately, its proper form at small  $r$  values is not simple and in general not known. There is a number of theoretical *ab initio* treatments which constitute formidable task even for modern computers. The approach has been to use some form of cut-of polarization potential having the known asymptotic form and some adjustable parameters semiempirically chosen to control the way in which the potential is cut of at small distances. We present here the results of a new distorted wave (DWA) calculation where, besides the exact Hartree-Fock static - exchange potential, the *parameter-free model* of the correlation-polarization potential<sup>1</sup> was introduced in the distorting potential for the scattering orbitals. This model has been used to obtain phase-shifts and elastic integral cross sections for the rare gases<sup>2</sup> and several e-molecules systems<sup>3</sup>. It combines the target correlation calculated from the local electron gas theory for short distances and the asymptotic form of the polarization potential. The numerical calculation was done for e-Mg collision for the static-exchange (SE), and for the SE + correlation and polarization (SECP) distorting potentials. In order to analyze the relative importance of the short range correlation and the long range polarization (Magnesium has a high dipole polarizability  $\alpha = 75.0$ ), another calculation was made, where we excluded the asymptotic polarization from the distorting potential (SEC calculation). We found that correlation accounts for the (more important) lower p.w. phase shifts and polarization, for higher p.w. phase shifts changes. Our results lead to the conclusion that at low energies, the correlation potential is the more important correction to the static exchange distortion potential. Comparison with experimental data<sup>4</sup> shows the excellent behaviour of SECP DCS's at low energies and  $\theta_e \leq 60$  degrees. For larger  $\theta_e$  however, discrepancies among measured and calculated values remain. We also found that at higher energies correlation can be safely discarded, whereas the asymptotic polarization potential can still give an important contribution to the DCS at small  $\theta_e$ . Present results show the good quality of the parameter free correlation- polarization model for elastic processes. DCS's for other energies, ICS's and additional analysis will be shown at the symposium. (This work was partially supported by CNPq)

### REFERENCES:

1. J P Perdew and A Zunger, *Phys Rev A* **23** 5048 (1981)
2. J K O' Connel and N F Lane, *Phys Rev A* **27** 1893 (1983)
3. N T Padial and D W Norcross, *Phys Rev A* **29** 1742 (1984)
4. W Williams and S Trajmar, *J Phys B: At Mol Phys* **16** 4419 (1983)

## EFEITOS DE CORRELAÇÃO ELETRÔNICA NAS EXCITAÇÕES VIBRACIONAIS DE MOLÉCULAS DE HIDROGÊNIO POR IMPACTO DE ELÉTRONS

Ricardo Fujiwara (PG) e Lee Mu-Tao (PQ)

Departamento de Química, UFSCar, CP676, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil

PALAVRAS-CHAVES: EXCITAÇÕES VIBRACIONAL, HIDROGÊNIO, EFEITOS DE CORRELAÇÃO

Nos últimos anos, nosso grupo de pesquisa vem desenvolvendo métodos para cálculos de seções de choque para colisões elásticas<sup>1</sup> e inelásticas<sup>2</sup> de elétrons por moléculas na faixa de energias baixa e intermediária. Particularmente, para as colisões elásticas, o método utilizado é o método variacional de Schwinger completado por amplitude de Born (Born-closure Schwinger variational method - BCSVM).<sup>1</sup> Para estes cálculos, o potencial de interação utilizado é do tipo estático-troca (SE) gerado a partir da função de onda Hartree-Fock do estado fundamental do alvo. Embora estes cálculos desprezem os efeitos de correlação eletrônica do alvo, as seções de choque obtidas para colisões elásticas de elétrons com moléculas diatômicas e poliatômicas estão em boa concordância com os dados experimentais disponíveis.

Entretanto, quando o BCSVM é aplicado para cálculos de seção de choque de excitação vibracional molecular, observa-se que embora as seções de choque diferenciais (SCD) estão em concordância qualitativa com as medidas experimentais. Quantitativamente, a concordância é muito pior, apresentando desvios com fatores que variam entre 2 a 4. Acreditamos que a principal fonte desta discordância se deve à descrição inadequada da variação de funções de onda do alvo com a mudança de distâncias internucleares usando a aproximação de Hartree-Fock.

Neste trabalho, apresentamos o estudo de excitação vibracional da molécula de hidrogênio por impacto de elétrons na faixa de energia até 20 eV. Cálculos foram realizados tanto ao nível de Hartree-Fock quanto ao nível de interação de configurações (IC).

Na figura 1 as seções de choque diferencial (SCD) para espalhamento vibracionalmente elástico ( $v = 0 \rightarrow v' = 0$ ) calculadas com HF e IC a 4.5 eV são comparadas com os resultados experimentais.<sup>3</sup> Os resultados de IC e de HF estão em boa concordância entre si e ambos concordam bem com os resultados experimentais. Na figura 2 comparamos as SCD para espalhamento vibracionalmente inelástico ( $v = 0 \rightarrow v' = 1$ ) calculadas com HF e IC a 0.7 eV. Neste caso, a discordância é nitidamente maior, mostrando que os efeitos de correlação eletrônica são muito mais importantes para excitações vibracionais. Resultados adicionais serão mostrados na conferência.

Este trabalho foi parcialmente apoiado pelas

agências: CNPq, FAPESP, FINEP-PADCT e CAPEP-PADCT.

### Referências

1. L. E. Machado, E. P. Leal, M.-T. Lee and L. M. Brescansin, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **335** 37-43 (1995)
2. M.-T. Lee, S. E. Michelin, T. Kroin, L. E. Machado and L. M. Brescansin, *J. Phys. B* **28** 1859 (1995).
3. F Linder and H. Schmidt, *Z. Naturforsch A* **26** 1603 (1971).

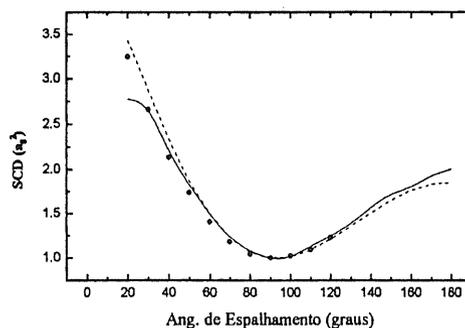


Fig.1: SCD para espalhamento vibracionalmente elástico de elétrons de 4.5 eV por  $H_2$ . Curva sólida, resultados calculados com função de onda IC, curva tracejada, resultados obtido com função de onda HF; pontos, dados experimentais da Ref. 3.

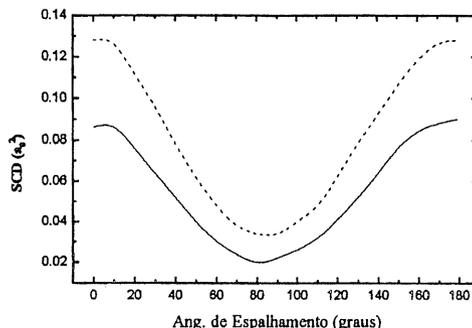


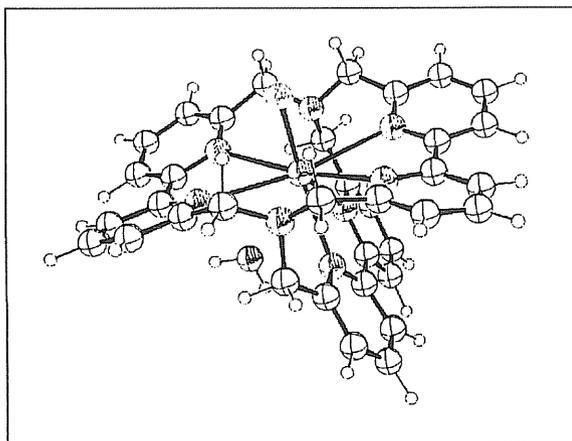
Fig.2: SCD para a excitação vibracional ( $v = 0 \rightarrow v' = 1$ ) de  $H_2$  a 0.7 eV. Os símbolos usados são os mesmos da Fig.1.

## APLICAÇÃO DOS MÉTODOS SMLC-AM1 E INDO/S-CI NA DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR E ELETRÔNICA DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS COM LIGANTES MACROCÍCLICOS

Ricardo Longo (PQ)  
Departamento de Química Fundamental - UFPE  
e-mail: longo@npd.ufpe.br

PALAVRAS-CHAVE: COMPLEXOS; SMLC-AM1; INDO/S-CI

A estrutura molecular e eletrônica de complexos de lantanídeos desempenha papel fundamental na previsão e desenvolvimento de novos materiais luminescentes que podem ser aplicados com dispositivos moleculares conversores de luz. Recentemente foram desenvolvidos e implementados metodologias teóricas capazes de fornecer excelentes resultados para a estrutura molecular destes compostos, bem como seus espectros eletrônicos de absorção. Utilizamos a nova parametrização do modelo de "sparkle" para complexos de lantanídeos (SMLC-AM1) que inclui funções gaussianas na interação caroço-caroço e que tornou o modelo SMLC mais consistente com o método AM1. O



complexo mostrado na figura corresponde à estrutura calculada com esta nova parametrização em ótima concordância com a geometria molecular determinada por difração de raio-x. Outro aspecto relevante é que a oxidação de uma das unidades bpy levando ao ligante N-óxido (bpy-NO) aumenta significativamente as propriedades luminescentes deste composto. A razão para tal aumento tem sido atribuída à possível expulsão da molécula de água de coordenação, que evitaria

então a supressão da luminescência. Esta suposição foi confirmada teoricamente, pois com a formação do N-óxido a água de coordenação se dissocia. Contudo, esta pode não ser a única explicação para o aumento significativo da transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo, pois a oxidação dos átomos de nitrogênio introduz estados tripleto com energias muito próximas aos níveis  $^5F_0$  e  $^3F_2$  do íon Eu(III). Estudos teóricos mais detalhados de outros complexos com vários substituintes nos anéis macrocíclicos estão em andamento, com o intuito de generalizar as conclusões sobre a importância da molécula de água de coordenação, bem como dos níveis de energia tripleto introduzidos pelos grupos N-óxidos.

[CNPq, PADCT, FINEP]

## CÁLCULO DO FATOR ELETRÔNICO PARA TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA FOTOINDUZIDA EM SISTEMAS PORFIRINA-PONTE-QUINONA.

M. Braga (PQ)<sup>†</sup> & Silmar A. do Monte (PG). Departamento de Química Fundamental  
Universidade Federal de Pernambuco. CEP 50.670.901 Recife - PE

**PALAVRAS-CHAVE: PET, CNDO/S, PORFIRINA-QUINONA**

Neste trabalho estudamos, utilizando métodos de química quântica a nível semi-empírico(CNDO/S) sistemas do tipo porfirina-ponte-quinona, nos quais a ponte é constituída de unidades repetitivas totalmente aromáticas ou totalmente saturadas ou ainda uma mistura de ambas. A partir destes cálculos obtemos o fator eletrônico para a transferência eletrônica fotoinduzida (PET), mediante cruzamento entre os estados CI apropriados. Em seguida discutimos a eficiência relativa dos diferentes tipos de ponte, em termos do acoplamento eletrônico ( $\Delta$ ) entre os estados relevantes para a transferência eletrônica, e as implicações dos nossos resultados para a transferência eletrônica feofitina→quinona no centro de reação da fotossíntese.

As pontes estudadas foram:

- (a): -(fenileno)<sub>n</sub>-, com n=1,...,5;
- (b): -fenileno-(biciclo[2,2,2]octil)<sub>n</sub>-, com n=0,...,2;
- (c): -(estafano)<sub>n</sub>-, com n=1,...,4;
- (d): -(biciclo[2,2,2]octil)<sub>n</sub>-, com n=1,...,3.

A ponte (a) mostrou-se a mais eficiente para o processo fotoinduzido (PET), embora a mesma possua uma quebra no decaimento exponencial do  $\Delta$ , com a distância entre os grupos doador e receptor ( porfirina e quinona), quando vamos de n=2 para n=3. De n=3 para n=5 o decaimento volta a ser exponencial. Fazendo-se um ajuste linear do  $\ln\Delta^2 \times R(\text{distância})$ , obtemos um decaimento bastante lento para este caso ( $\beta=0,32\text{\AA}^{-1}$ ). As pontes (b) e (d) mostraram, em contrapartida, um decaimento bem mais próximo do exponencial, com  $\beta=1,56\text{\AA}^{-1}$  e  $\beta=1,39\text{\AA}^{-1}$ , respectivamente. A ponte (c) também mostrou quebra no decaimento exponencial, neste caso quando vamos de n=1 para n=2. O ajuste linear para a ponte de estafanos resultou numa constante de decaimento  $\beta=0,98\text{\AA}^{-1}$ .

Uma explicação para o comportamento não-exponencial de  $\Delta$  com a distância pode ser encontrada analisando-se a estrutura dos estados eletrônicos localizados na região próxima ao cruzamento evitado entre o estado excitado local(excitação localizada no anel da porfirina) e o estado de transferência de carga porfirina-quinona. A quebra no decaimento exponencial ocorre nos casos em que há estados de transferência de carga com energias bem próximas, levando a uma grande mistura entre os mesmos e dificultando a caracterização do estado relevante para a transferência eletrônica.

Para o caso da ponte (a) utilizamos várias conformações para o cálculo de  $\Delta$  com cada valor de n. Aquelas nas quais as unidades de fenileno estão alternantes (+40° ou -40°) possuem os maiores acoplamentos eletrônicos. Os menores valores de  $\Delta$  ocorrem nas conformações em que a maioria dos fenilenos estão no mesmo plano. Nos outros casos há apenas uma conformação para cada valor de n.

<sup>†</sup> Em Memória.

(CNPq, FINEP/BID).

ESTUDO DE EXCITAÇÕES DE UM ELÉTRON DA CAMADA K EM CO<sub>2</sub> POR IMPACTO DE ELÉTRONS

K. T. Mazon\*(PG), S. E. Michelin†(PQ), M.-T.Lee\*(PQ), T. Kroin†(PQ) and D. P. Almeida†(PQ)

\* Departamento de Química, UFScar, CP676, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil

† Departamento de Física, UFSC, 88049 Florianópolis, SC, Brazil

PALAVRAS-CHAVES: EXCITAÇÃO, IMPACTO DE ELÉTRONS, CAMADA K

Recentemente, os processos que envolvem excitação ou ionização de um elétron da camada K em moléculas têm sido bastante estudados experimentalmente.<sup>1,2</sup> Por outro lado, na parte teórica, muito pouco tem sido investigado, particularmente para alvos moleculares. Os poucos estudos reportados são realizados exclusivamente com aplicações da Primeira Aproximação de Born (PAB). Embora seja sabido que a PAB pode fornecer resultados confiáveis de forças de oscilador generalizado para transições de camadas internas no limite de alta energia, esta não deve funcionar para as energias incidentes mais baixas, particularmente próximas do limiar de excitação ou ionização.

Recentemente, temos aplicado o método de ondas distorcidas (MOD) para estudos de excitação eletrônica em moléculas por impacto de elétrons.<sup>3,4</sup> Nossos estudos revelaram que em geral os resultados calculados com MOD concordam bem com os obtidos com métodos multicanais ao nível de aproximação de poucos canais. Devido a sua simplicidade, a extensão da aplicabilidade do MOD também para processos que envolvem elétrons de camada K é certamente de interesse.

Neste trabalho, reportamos aplicações do MOD para estudos de excitação de um elétron C(1s) em moléculas de CO<sub>2</sub>. Mais especificamente, calculamos as seções de choque diferencial (SCD) e integral (SCI) para as transições  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow 1,3\Pi_u$  em CO<sub>2</sub> na faixa de energia entre 320 a 800 eV.

O esquema de cálculo usado neste trabalho é o mesmo da Ref. 4. Basicamente, tanto as funções de onda de espalhamento quanto a matriz T são expandidas em ondas parciais. Os parâmetros de truncamento utilizados para estas expansões são  $l_c = 49$  e  $m_c = 4$ . também para a transição que leva ao estado excitado singleto, as contribuições devido às ondas parciais superiores são corrigidos por PAB.

Na figura 1, comparamos os valores calculados de razões entre as SCI obtidas para as transições que levam respectivamente aos estados excitados tripleto e singleto com os dados experimentais de  $R(3-A:1-A)^2$  na faixa de energia entre 320 a 800 eV. As razões  $R(3-A:1-A)$  são obtidas pelas intensidades de elétrons autoionizados do decaimento dos correspondentes estados excitados. Como é esperado, o processo de decaimento é

independente das energias do elétron incidente; as  $R(3-A:1-A)$  são de fato proporcionais às razões entre as SCI de excitação para estes estados. Pode ser notado que as razões calculadas quando é multiplicadas por um fator de 2 estão em muito boa concordância com as  $R(3-A:1-A)$  experimentais. Mais resultados serão apresentados durante do Simpósio.

Este trabalho é financiado parcialmente pelas agências CNPq, FAPESP, FINEP-PADCT e CAPEP-PADCT.

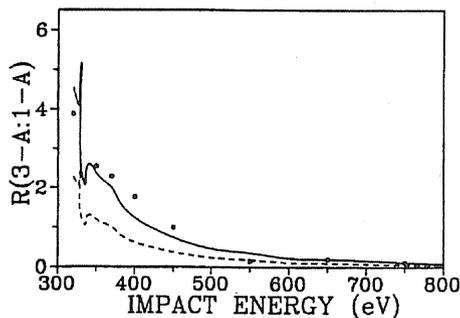


Fig. 1 Comparação de razões calculadas com a  $R(3-A:1-A)$  experimental. Curva tracejada, razões calculadas; curva sólida, razões calculadas multiplicadas por 2; pontos, resultados experimentais.

## Referências

1. H.M.B.Roberty, C.E.Bielschowsky and G.G.B.Souza *Phys. Rev. A* 44 1694, (1991)
2. D.P.Almeida, G.Dawber and G.King *Chem. Phys. Lett.* 233 1 (1995)
3. M.-T.Lee, S.E.Michelin, T.Kroin, L.E.Machado and L.M.Brescansin *J.Phys.B:At.Mol.Opt.Phys.* 29 1859 (1995)
4. M.-T.Lee, A.M.Machado, M.M.Fujimoto, L.E.Machado and L.M.Brescansin *J.Phys.B:At.Mol.Opt.Phys.* 29 4285 (1996)

## AVALIAÇÃO E APLICAÇÃO DA TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE NO CÁLCULO DE AFINIDADES ELETRÔNICAS

*Fabiane de Oliveira Guedes (PG) e Rogério Custodio (PQ)*  
*Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, UNICAMP*

*palavras-chave:* afinidade eletrônica, Teoria do Funcional de Densidade, Método da Coordenada Geradora.

Uma medida da estabilidade de íons negativos  $X^-$  é dada pela respectiva afinidade eletrônica (AE) do sistema X. Para um átomo, a afinidade eletrônica é definida como:  $AE(X) = E_0 - E_-$ , onde  $E_0$  e  $E_-$  são as energias dos estados fundamentais do átomo e de seu íon negativo, respectivamente.

Galbraith e Schaefer [1] aplicando a Teoria do Funcional de Densidade (TFD) no cálculo de afinidades eletrônicas dos sistemas  $SF_n$  e  $SF_n^-$  ( $n=1$  a  $7$ ) concluíram que, apesar de útil no estabelecimento das tendências das afinidades eletrônicas, a TFD não é quantitativamente confiável. Entretanto, os autores sugerem a necessidade de testes adicionais para estabelecer precisamente a confiabilidade dos diferentes métodos de funcional de densidade. Tendo-se em vista esses aspectos, o presente trabalho visa efetuar uma avaliação sistemática e rigorosa das potencialidades da TFD no cálculo de afinidades eletrônicas. O projeto está concentrado na dependência das afinidades eletrônicas com diferentes conjuntos de base, bem como com a utilização de 13 diferentes funcionais de densidade. Inicialmente foram estudados átomos do segundo e terceiro períodos da tabela periódica, avaliando-se uma possível correlação entre a TFD e um modelo denominado de método da coordenada geradora (MCG), com a finalidade de determinar-se a real necessidade de adaptação ou não de conjuntos de base otimizados em nível Hartree-Fock para serem utilizados em cálculos envolvendo a TFD. Os estudos com átomos mostraram que os conjuntos de base utilizados no cálculo de afinidades eletrônicas envolvendo a TFD podem ser tratados de maneira idêntica aquela efetuada em cálculos Hartree-Fock. Quimicamente o funcional mais adequado para o cálculo de AEs atômicas é o B3LYP. Cálculos para hidretos encontram-se em andamento. (FAPESP, CNPq, FAEP)

[1] J.M. Galbraith and H.F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **105**, 862 (1996).

## PREVISÃO TEÓRICA DO ESPECTRO DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA DA BETA-DICETONA BENZOILTRIFLUOROACETONA

H.J. Batista (PG); S.A. Júnior (PG); R.L. Longo (PQ)

Dept. de Química Fundamental – Universidade Federal de Pernambuco

**PALAVRAS-CHAVES:** ESPECTROSCOPIA MOLECULAR; BETA-DICETONA; TAUTOMERISMO CETO-ENOL.

Os efeitos de solventes, em geral, são marcantes no equilíbrio tautomérico ceto-enol de beta-dicetonas. Valores típicos para constantes de equilíbrio de beta-dicetonas em solução aquosa são da ordem de 0,2 (acetilacetona) ou 0,6 (benzoilacetona), o que significa que quantidades em semelhantes ordens de grandeza dos dois tautômeros coexistem na solução. Já em solventes apolares, tem-se a situação limite onde a forma enol predomina. Esta tendência pode ser monitorada pelos espectros de absorção eletrônica do composto em solvente polar, onde as bandas das formas ceto e enol se superpõem, e em solvente apolar, onde predominam as bandas da forma enol. Tal monitoramento foi feito para a benzoiltrifluoroacetona, num espectrofotômetro Perkin-Elmer Lambda 6.0, em soluções  $10^{-4}$ M em etanol e n-hexano. Com o intuito de confirmar tais verificações, foram calculadas pelo método INDO/S-CI as transições eletrônicas de absorção singleto dos dois tautômeros da benzoiltrifluoroacetona, a partir das suas geometrias otimizadas pelo método AM1. Apesar do solvente não ter sido levado em conta nos cálculos, os resultados foram excelentes em comparação com o experimento. No espectro previsto para a forma enol, observam-se nitidamente as mesmas bandas dominantes no espectro obtido em n-hexano, enquanto que o espectro obtido em etanol apresenta as bandas comuns simultaneamente aos dois espectros calculados, das formas ceto e enol. Os ótimos resultados qualitativos ensejam a continuação desta investigação num aspecto mais quantitativo, em se estimando as concentrações de equilíbrio pelo cálculo da variação de energia livre entre os tautômeros, por métodos perturbativos clássicos, bem como os cálculos dos espectros por métodos do tipo QM-MM seqüencial.

(CNPq, PADCT, FACEPE, FINEP)

**FLUTUAÇÕES DA DENSIDADE DE CARGA EM LÍQUIDOS MOLECULARES**

Munir S. Skaf (PQ)

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP

**PALAVRAS-CHAVES: DINÂMICA MOLECULAR, CORRELAÇÕES INTERMOLECULARES**

A função de resposta dielétrica longitudinal estática de solventes,  $\chi(k) = 1 - 1 / \epsilon_L(k)$ , é uma quantidade que aparece frequentemente na descrição de uma variedade de fenômenos físico-químicos, indo desde a termodinâmica de solvatação iônica e reações de transferência de carga em solução, a problemas de transporte de eletrólitos através de membranas e de propriedades estruturais e conformacionais de proteínas em solução. Em grande parte destas aplicações, tem-se empregado formas fenomenológicas para  $\chi(k)$  do solvente. Entretanto é possível obter estas funções para qualquer líquido molecular através do cálculo das funções de distribuições de pares por simulação. Neste trabalho, apresentamos resultados para  $\chi(k)$  para diversos líquidos polares, dipolares e não-polares, incluindo: água, metanol, acetonitrila, dimetil sulfóxido, tetracloreto de carbono, benzeno e dióxido de carbono. O formato destas funções, independentemente da polaridade, apresentam um pico característico que reflete precisamente a periodicidade da flutuações de carga do meio e conseqüentemente a periodicidade do potencial efetivo (blindado) criado por uma carga pontual no seio do líquido.

(CNPq, FAPESP)

## ESTRUTURA E PROPRIEDADES DA MOLÉCULA DE H<sub>2</sub> COM CARGA NUCLEAR FRACIONÁRIA

Sayuri Okamoto<sup>a</sup> (PG), Rogério Custodio<sup>a</sup> (PQ) e Antônio Carlos Pavão<sup>b</sup> (PQ)

a. Depto. de Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP

b. Depto. de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco

**PALAVRAS-CHAVE:** QUARKS, H<sub>2</sub>, PROPRIEDADES ELETRÔNICAS.

As propriedades moleculares são extremamente dependentes dos efeitos produzidos pela distribuição eletrônica e pela carga nuclear. A possibilidade da existência de quarks livres no universos sugere que os mesmos possam ser encontrados associados aos núcleos atômicos. Uma característica peculiar observada pela excesso de quarks nos núcleos seria a possibilidade de observar-se cargas nucleares fracionárias. Conseqüentemente, as propriedades físicas e químicas de tais espécies deveriam ser completamente diferentes das moléculas convencionais. No sentido de possibilitar a avaliação dos efeitos dos núcleos com carga nuclear fracionária, cálculos de propriedades da molécula de H<sub>2</sub> foram realizadas com os núcleos convencionais (H<sub>2</sub>) e modificados com um quark +1/3 em um núcleo (HQ) e dois quarks +1/3 nos dois núcleos (Q<sub>2</sub>). Os cálculos foram realizados com o programa Gamess/95. Empregou-se, até o momento, um conjunto de base duplo zeta do tipo STO-6G e cálculos MCSCF envolvendo os quatro orbitais moleculares resultantes. Construiu-se uma curva de potencial para cada uma das espécies moleculares e determinou-se algumas propriedades de interesse (ver Tabela abaixo). Um dos aspectos que mais chamam a atenção diz respeito a maior estabilidade, em termos de D<sub>e</sub>, obtido pela presença de um único quark +1/3 em um dos núcleos atômicos, enquanto que a presença de um par de quarks +1/3, um em cada núcleo, tornam a energia de dissociação consideravelmente menor em relação à molécula de H<sub>2</sub>. (FAPESP, CNPq, FAEP)

TABELA I: Propriedades calculadas das moléculas quarkônicas em comparação com H<sub>2</sub>(Z=+1)

	H <sub>2</sub>	HQ(Z=+4/3)	Q <sub>2</sub> (Z=+4/3)
E <sub>eq</sub> /u.a.	-1.1499	-1.5715	-1.8899
D <sub>e</sub> /u.a.	0.1586	0.1928	0.1300
Re	1.3877	1.3051	1.4166

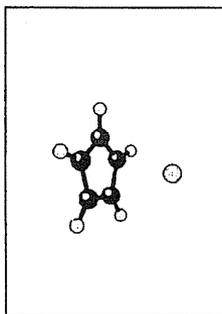
ANÁLISE TEÓRICA DO CLUSTER DE  
VAN DER WAALS  $C_5H_5 \cdots He$ 

Carlos Cunha (PG) e Sylvio Carruto (PQ)  
Instituto de Física da USP

Palavras-chave: Dispersão, van der Waals, *Ab initio*

Neste trabalho estudamos o complexo envolvendo o radical ciclopentadienil (Cpd) em presença de hélio. Obtemos a estrutura geométrica mais favorável, deduzida a partir da análise da superfície de energia potencial obtida via cálculo *ab initio*, com inclusão de correlação, utilizando teoria de perturbação até segunda ordem - MP2. A base escolhida para este estudo é bastante extensa, a saber, 6-311++G\*, com inclusão de funções difusas e de polarização. Fizemos esta análise considerando o Cpd tanto em uma simetria de grupo pontual  $D_{5h}$ , como também  $C_{2v}$ . Nossos resultados são comparados com resultados conhecidos para o  $C_6H_6 \cdots He$ . Mapeamos sua superfície de Born-Oppenheimer para várias distâncias intermoleculares e analisamos também a influência do erro de superposição de funções base - BSSE na energia de interação intermolecular.

Podemos inferir que o sistema  $C_5H_5 \cdots He$  é ligado basicamente por forças de dispersão, semelhante a outros complexos de van der Waals. Nossos resultados indicam que na estrutura mais estável o  $C_5H_5 \cdots He$  é ligado e se encontra verticalmente a 3,2 Å do centro do anel do  $C_5H_5$  (figura abaixo).



## PROPAGAÇÃO DE CARGA EM CIRCUITOS MOLECULARES

Geraldo Magela e Silva[PQ] e Paulo Hora Acioli[PQ]

*Departamento de Física, Universidade de Brasília, Brasília - DF - 70.910-900, Brasil*

Palavras-Chaves: POLIMEROS CONJUGADOS, SOLITONS, CIRCUITOS MOLECULARES

Os últimos anos foram muito promissores no desenvolvimento científico e tecnológico na área de materiais de alta performance, com muitos desenvolvimentos nos campos dos polímeros e compostos de polímeros. A combinação de polímeros condutores e moléculas ricas em elétrons  $\pi$  tem sido sugerida como um meio para a criação de dispositivos de dimensão molecular. O objetivo principal deste trabalho é desenvolver Hamiltonianas modelo e resolver numericamente as equações dinâmicas descrevendo o comportamento de circuitos moleculares. Extensões da Hamiltoniana de Su, Schrieffer e Heeger (SSH) são consideradas e fazemos um tratamento bi-dimensional da dinâmica molecular da rede. O sistema é modelado por uma Hamiltoniana estendida para incluir os efeitos de um campo elétrico externo e os graus de liberdade dos átomos nos nós. O transporte de carga numa cadeia de poliacetileno que se ramifica em duas é estudado. As equações de movimento do sistema são numericamente integradas e a evolução temporal da carga na cadeia é analisada. O papel da configuração inicial das ligações simples e duplas nos sítios ligados aos nós e sua implicação no processo de propagação de carga é esclarecido.(CNPq)

# STRUCTURE AND ELECTRONICS PROPERTIES OF $[(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta_5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Cr}]^+$ INVESTIGATED BY DFT CALCULATIONS. COMPARISON WITH SPECTROSCOPIC EXPERIMENTS.

P. Hébant<sup>1</sup>, D. Caurant<sup>1</sup>, D. Gourier<sup>1</sup>, E. Samuel<sup>1</sup> and C. Elschenbroich<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris  
11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris  
France

<sup>2</sup>Phillips-Universität  
Marburg University, Marburg-D35032  
Germany

**Keywords :** Electronic structure, Spin density, Organometallic chemistry

## Abstract

Bis-benzenechromium has recently shown interesting properties as a radical quencher [1] and the  $[(\eta_6\text{-C}_6\text{H}_6)(\eta_5\text{-C}_6\text{H}_7)\text{Cr}]^+$  complex (**1**) has been experimentally observed [1]. In order to determine its structure, both spectroscopic experiments (ESR and ENDOR) and DFT calculations have been performed. In this work, we present our results concerning the prediction of the geometry and of the electronic structure of (**1**).

We have used DMol software from Biosym / MSI [2]. Calculations were performed with the BLYP functional using the DNP basis set which is equivalent to the Gaussian 6-31G\*\*. The preliminary results obtained on  $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)^+$  whose geometry and electronic structure are well known allowed us to validate the methodology used.

Our results show that the computed spin densities on  $1s(\text{H})$ ,  $\sigma(\text{C})$  and  $\pi(\text{C})$  orbitals of benzene rings are in very good agreement with the ones obtained by ENDOR (Electron and Nuclear Double Resonance). The contribution of the  $d(\text{Cr})$  orbitals to the electronic ground state deduced from the  $g$  factor as well as the hyperfine coupling constants also agree with DFT calculation. The predicted geometry and electronic structure of (**1**) are able to explain the experimental spectra.

## Acknowledgements

We thank Dr. G. Picard for giving us computer time.

## References

- [1] - D. Caurant, D. Gourier, P. Hébant, E. Samuel and C. Elschenbroich, to be published;
- [2] - B. Delley, *J. Chem. Phys.*, **92**, 508 (1990).

EXCITAÇÃO EIETRÔNICA DE H<sub>2</sub> PELO MÉTODO DAS ONDAS DISTORCIDAS UNITARIZADAS

Ana M. A. Taveira(PG)\*, L.M. Brescansin(PQ)\*, e M.-T. Lee(PQ)†

\* Instituto de Física, UNICAMP, 13083-970 Campinas, SP, Brazil

† Departamento de Química, UFSCar 13565-905 São Carlos, SP, Brazil

PALAVRA-CHAVES: EXCITAÇÃO EIETRÔNICA, H<sub>2</sub>, ONDAS DISTORCIDAS UNITARIZADAS

O cálculo de seções de choque resultantes das diversas interações entre elétrons e moléculas é um problema complexo, pois a interação entre o elétron e o alvo molecular é de natureza de muitos corpos.

Mesmo considerando o alvo molecular mais simples como H<sub>2</sub>, embora alguns estudos com emprego de métodos teóricos de natureza multicanal<sup>1</sup> tenham sido realizados nos últimos dez anos, os resultados obtidos são ainda divergentes entre si, e também há diferenças significativas entre os dados teóricos e experimentais, indicando a necessidade de maiores esforços no desenvolvimento de novos métodos teóricos.

Em nossos estudos de excitação de alvos moleculares por impacto de elétrons, temos empregado o método de ondas distorcidas<sup>2</sup> (MOD), que já provou fornecer seções de choque bastante confiáveis na faixa de energia de impacto acima de 20 eV. Mas, para energias próximas do limiar de excitação, o acoplamento entre diversas canais de reação é importante. Como o MOD de primeira ordem não leva em conta estes acoplamentos, isto faz com que a matriz de espalhamento total (matriz  $S$ ) seja não unitária e, conseqüentemente, o fluxo total de partículas de projétil não seja conservado durante a colisão. Neste nosso trabalho, propomos a utilização de método de ondas distorcidas unitarizadas (MODU) para o estudo dos efeitos de acoplamento intercanal na excitação por impacto de elétrons dos primeiros seis estados eletrônicos ( $b^3\Sigma_u^+$ ,  $c^3\Pi_u^+$ ,  $a^3\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Sigma_u^+$ ,  $C^1\Pi_u^+$  e  $E(F)^1\Sigma_g^+$ ) da molécula de H<sub>2</sub>, a partir do estado fundamental ( $X^1\Sigma_g^+$ ), nas faixas de energia baixa e intermediária. A comparação entre os resultados obtidos no presente estudo com os dados experimentais recentes<sup>3-5</sup> e também com os resultados obtidos por outros métodos teóricos<sup>1</sup> pode nos fornecer importantes informações sobre os efeitos do acoplamento de canais no espalhamento de elétrons por moléculas nesta faixa de energia.

Para unitarizar a matriz  $S$ , utilizamos o método descrito por Seaton<sup>6</sup>. Neste método, a normalização da função de onda do espalhamento é feita através da matriz  $K$  de reatância. A matriz  $K$  de uma dada transição de  $m \rightarrow n$  é simplesmente expressa em:

$$K_{nm} = \langle \chi_n^P | U_{n0} | \chi_m^P \rangle \quad (1)$$

onde  $\chi^P$  são os valores principais das funções de onda distorcidas e  $U_{n0}$  é o potencial de excitação. A unitarização da matriz  $S$  é feita através da relação:

$$S = \frac{1 + iK}{1 - iK} \quad (2)$$

onde  $K$  representa a matriz de reatância total que incorpora todas transições em estudo. A matriz  $T$  de transição é obtida por:

$$T = 1 - S \quad (3)$$

O nosso trabalho consistiu no desenvolvimento do formalismo teórico e computacional, compreendendo as deduções dos elementos de matriz  $K$  envolvendo todas as transições de interesse (do tipo  $m \rightarrow n$ , que podem envolver dois estados de camada aberta) e o cálculo destes elementos. Em seguida, tratou-se da unitarização da matriz  $S$ , para cujo fim foi necessário desenvolver um programa computacional. As transições oticamente permitidas, devido à lenta convergência na expansão de ondas parciais, requerem um grande volume de trabalhos computacionais para os cálculos de seções de choque. O método do tipo Born-Closure<sup>7</sup> foi aplicado para incorporar as contribuições das ondas parciais altas.

No Simpósio, apresentaremos resultados de seções de choque de excitação dos estados eletrônicos acima referidos, para energia do elétron incidente de 15 eV.

#### Referências

1. M. A. P. Lima, T. L. Gibson, W. M. Huo and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **38** 4527 (1988).
2. M.-T. Lee, L. E. Machado, L. M. Brescansin and G. D. Menezes *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys* **24** 509 (1991).
3. M. A. Khakoo and S. Trajmar *Phys. Rev. A* **34** 138 (1986).
4. M. A. Khakoo and S. Trajmar *Phys. Rev. A* **34** 146 (1986).
5. M. A. Khakoo and J. Segura, *J. Phys. B: AT. Mol. Opt. Phys.* **27** 2355 (1994).
6. M. J. Seaton *Proc. Phys. Soc. London* **77** 174 (1961).
7. A. W. Fliflet and V. McKoy *Phys. Rev. A* **21** 1863 (1980).

## NÚMEROS MÁGICOS EM AGLOMERADOS PLANOS DE LÍTIO

Cristina Porto Gonçalves (PG), Reinaldo O. Vianna (PQ) e José R. Mohallem (PQ).

Departamento de Física, ICEX, UFMG, C.P. 702,30161 Belo Horizonte, Brasil.

palavras-chaves: AGLOMERADOS PLANOS, AGLOMERADOS METÁLICOS, NÚMEROS MÁGICOS.

Estudamos a estabilidade de aglomerados de Lítio, Lin, em duas dimensões. Contrariamente a Ray et al.[1], otimizamos a geometria desses aglomerados, constrangidos ao plano. Os cálculos são feitos nos níveis HF e SD-CI. Para nuclearidades  $n=7$  e  $n=10$  encontramos conformações de energia mínima, o que os torna suscetíveis a *imitar* superfícies de Lítio. Além disso, calculamos a energia de ligação por átomo, a qual tem um pico pronunciado para  $n=6$ , o qual é, portanto, interpretado como número mágico no plano. Essa conclusão é discutida à luz da teoria RVB (Resonating Valence Bond) de Linus Pauling. (CNPq, Finep, Fapemig)

[1].A.K.Ray, B.K.Rao e P.Jena, Phys. Review B **48**, 14702 (1993).

## SEÇÃO DE CHOQUE TRIPLAMENTE DIFERENCIAL DE IONIZAÇÃO DO ÁTOMO DE He NA GEOMETRIA COPLANAR SIMÉTRICA.

Monzani, A. L. (PG)†, Machado, L.E. (PQ)†, Mu-Tao, L. (PQ)\*

†Depto. Física e \*Depto. Química - UFSCar - São Carlos - SP

PALAVRAS-CHAVES: IONIZAÇÃO, ONDAS DISTORCIDAS, SEÇÃO DE CHOQUE

Estudos de processos de ionização por impacto de elétrons são importantes para a compreensão do problema fundamental de partículas interagindo via forças de Coulomb. As chamadas Seções de Choque Triplamente Diferenciais (SCTD) dão informações sobre processos ( $e, 2e$ ) para estados finais contendo dois elétrons do contínuo. O tratamento teórico de tais processos é difícil, porque não há uma solução analítica para a função de onda para dois elétrons movendo-se em um campo de Coulomb[1].

Neste trabalho realizamos cálculos de SCTD para ionização do átomo de He, na geometria coplanar simétrica, onde os três elétrons do contínuo estão no mesmo plano, e os elétrons espalhado e ejetado têm a mesma energia. Em nossos cálculos utilizamos a aproximação de ondas distorcidas combinada com o método variacional iterativo de Schwinger (SVIM). Alguns de nossos resultados de SCTD estão apresentados na figura abaixo, onde podemos verificar uma boa concordância entre eles e os dados teóricos de Zhang et al.[2] e experimentais de Gélébart e Tweed[3], Rösel et al.[4] e Frost et al.[5]. No Simpósio apresentaremos mais resultados para outras energias do elétron incidente.

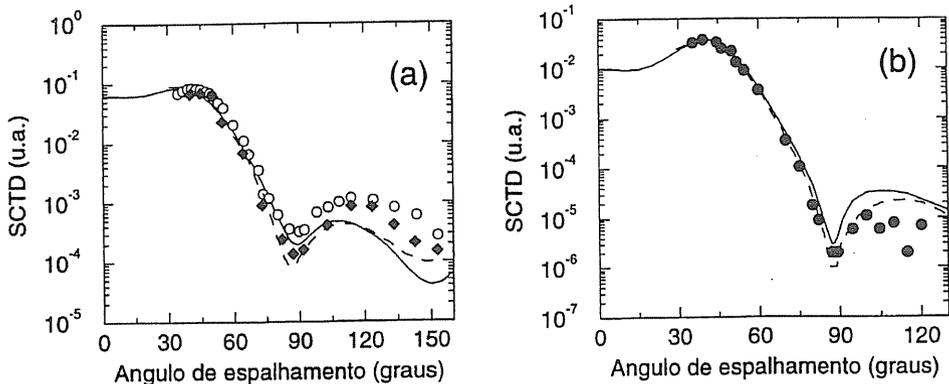


Figura 1: SCTD a (a) 100 eV e (b) 200 eV. Linha cheia, nossos resultados; linha tracejada, resultados da ref.[2];  $\diamond$  resultados da ref.[3];  $\square$  resultados da ref.[4] e  $\circ$  resultados da ref.[5].

- [1] Pan, C. and Starace, A.F. - *Phys. Rev. Lett.* **67**, 185 (1991); *Phys. Rev. A*, 4588 (1992).  
 [2] Zhang, X., Whelan, C.T. and Walters, H.R.J. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23**, L509 (1990).  
 [3] Gélébart, F. and Tweed, R.J. - *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **23**, L641 (1990).  
 [4] Rösel, T., Jung, K. and Ehrhardt, H. (1990); como citado na referência [2].  
 [5] Frost, L., Freienstein, P. and Wagner, M. (1990); como citado na referência [2].

(CNPq)

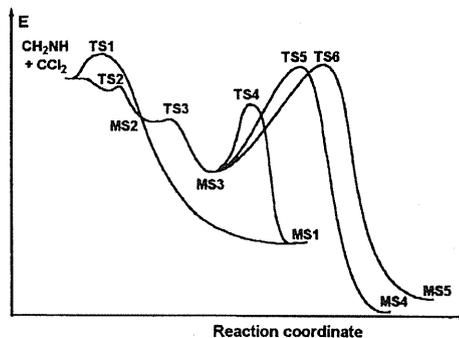
## THE REACTION OF $\text{CCl}_2$ WITH $\text{CH}_2\text{NH}$ AND THE FORMATION OF DIPOLAR AND BIRADICAL YLIDE STRUCTURES

Josefredo R. Pliego Jr. (PG) and Wagner B. De Almeida (PQ).

Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM).  
Departamento de Química, ICEX, UFMG, Belo Horizonte, MG, 31270-901 Brazil.

PALAVRAS-CHAVES: REACTION MECHANISM, AB INITIO, CHEMICAL KINETICS.

Ylides are important reactive intermediates used in organic chemistry to synthesize cyclic compounds. One method to generate ylides is by the reaction between carbenes and molecules with atoms having electrons lone pair, as for example imines. The knowledge of the reaction mechanism and of the presence of parallel reactions is an important goal in order to optimize the reactions conditions and to obtain the desired product in a higher yield. In this work<sup>1</sup>, the potential energy surface for the prototypical reaction between  $\text{CH}_2\text{NH}$  and  $\text{CCl}_2$  was investigated using ab initio methods. We have performed geometry optimizations at the MP2/6-31G\* level of theory, and single point calculations at the MP4(SDQ)/6-311++G\*\* level. The reaction step for ylide formation (TS2) has a free energy of activation predicted to be 5.0 kcal/mol. The parallel 1,2 cycloaddition reaction (TS1) has a calculated free energy barrier of 16.5 kcal/mol, resulting that this second pathway is not competitive with ylide formation. The structure of the azomethine ylide (MS2) formed in the first reaction step is similar to that found for the ylide resulting of the reaction of methylene with ammonia and corresponds to a dipolar species. This is highly unstable and rearranges (TS3) to its more stable isomer, the biradical azomethine ylide (MS3), which has a structure similar to the corresponding carbonyl ylide. This species has a free energy barrier to ring closure (TS4) calculated to be 21.2 kcal/mol, so it has reasonable kinetics stability. The resulting aziridine (MS1) has a free energy of just 24.1 kcal/mol lower than the biradical azomethine ylide, and the activation free energy to ring opening is calculated to be 45.3 kcal/mol. The figure above shows the potential energy surface profile. The transition states TS5 and TS6 correspond to hydrogen migration, forming two new imines (MS4 and MS5).



1 - J. R. Pliego Jr., W. B. De Almeida, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, in press.

(CNPq, FAPEMIG, PADCT)

ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRON POR SILANO NA FAIXA DE ENERGIA BAIXA

M.-T.Lee\*(PQ), L.E.Machado†(PQ) and L.M.Brescansin‡(PQ)

\* Departamento de Química, UFSCar, CP676, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil

† Departamento de Física, UFSCar, CP676, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil

‡ Instituto de Física 'Gleb Wataghin', UNICAMP, 13083-970 Campinas, SP, Brazil

PALAVRAS-CHAVES: ESPALHAMENTO, ELÁSTICO, SILANO

Rev. A 45 6323 (1992)

Recentemente, os nossos programas computacionais que são baseados no método variacional de Schwinger (SVIM) dentro da aproximação de potencial estático-troca (SE) e com aplicativos restritos a moléculas planares, foram estendidos para também tratar os alvos não planares com simetrias redutíveis ao grupo pontual  $C_{2v}$ . Além disso, uma contribuição do potencial de correlação-polarização (CP) local, calculada de acordo com a receita recomendada por Padial e Norcross<sup>1</sup>, foi também implementada nesta nova versão de programas. Neste trabalho nós reportamos a aplicação deste método para cálculos de seções de choque diferencial, integral e de transferência de momento (SCD, SCI e SCTM) para o espalhamento de elétrons de baixa energia por moléculas de silano na faixa de energia entre 0.1 - 40 eV. O formalismo teórico usado neste trabalho é o mesmo para alvos planares<sup>2</sup>.

Na figura 1, comparamos os nossos resultados de SCD para o espalhamento elástico de elétrons por silano na energia de 3 eV usando os programas de CP-SVIM com os resultados experimentais disponíveis<sup>3</sup> e também com dois conjuntos de resultados teóricos recentes.<sup>4,5</sup> Os nossos dados estão em boa concordância com os resultados experimentais, o que reforça a confiabilidade do nosso método. Resultados adicionais serão apresentados durante o Simpósio.

Este trabalho foi financiado parcialmente pelas agências de fomento a pesquisas: CNPq, FAPESP, FINEP-PADCT e CAPEP-PADCT.

1. N.Padial and D.W.Norcross *Phys. Rev. A* **29** 1742 (1984).

2. L.E.Machado, E.P.Leal, M.-T. Lee and L.M.Brescansin *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **335** 37 (1995)

3.

H.T.Tanaka, L.Boesten, H.Sato, M.Kimura, M.G.Dillon and D.Spence *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **23** 577 (1990)

4. A.Jain and D.G.Thompson *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **24** 1087 (1991)

5. W.Sun, C.W.McCurdy and B.H.Lengsfeld III *Phys.*

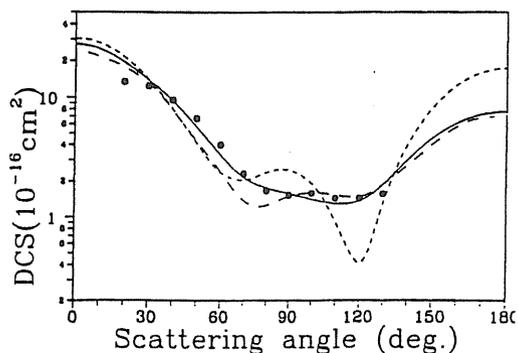


Fig. 1 : SCD do espalhamento elástico de  $e^-$ -SiH<sub>4</sub> na energia incidente de 3 eV. Linha contínua, resultados de CP-SVIM; linha com traços curtos, resultados calculados com SEP da Ref. 4 linha com traços longos, os resultados calculados com SEP da Ref. 5; pontos, resultados experimentais da Ref. 3.

**ON THE STABILITY OF FULLERENE-LIKE  $(\text{BN})_n$  CLUSTERS**

M.S.C. MAZZONI(PG) and H. CHACHAM(PQ)  
Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas,  
Universidade Federal de Minas Gerais

Keywords: FULLERENES, HARTREE-FOCK, ELECTRONIC STRUCTURE

We propose a family of fullerene-like clusters  $B_{30+n}N_{30+n}$ , with  $n$  from zero to six.  $B_{36}N_{36}$  has only 4 and 6-membered rings and has the lowest total energy per atom. The reduction of  $n$  by one, in the family, eliminates a 4-membered ring and creates two 5-membered rings. This results in a “wrong” B-B bond and a “wrong” N-N bond, increasing the total energy per atom at the HF level. The resulting  $B_{30}N_{30}$  in the family has a  $C_{60}$ -like topology with the smallest possible number of B-B and N-N bonds. This  $B_{30}N_{30}$  cluster has also a total energy (at the HF level) lower than that of a  $B_{30}N_{30}$  nanotube-shaped cluster. We also estimate that the energy necessary to create a pair of “wrong” B-B and N-N bonds by atom exchange in the  $B_{30}N_{30}$  fullerene cluster is 4.3eV, at the HF level.

(CNPQ)

EXCITAÇÃO DO ESTADO  $\tilde{a}^3B_{1u}$  DA MOLÉCULA DE ETILENO  
 POR IMPACTO DE ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA

E. M. S. Ribeiro (PG)<sup>§</sup>, L. E. Machado (PO)<sup>§</sup>, Lee Mu-Tao (PQ)<sup>†</sup> e L. M. Brescansin (PO)<sup>‡</sup>

(§) Depto. de Física, UFSCar, São Carlos, SP

(†) Depto. de Química, UFSCar, São Carlos, SP

(‡) Inst. de Física "Gleb Wataghin", Unicamp, SP

PALAVRAS-CHAVES: ETILENO, ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS, EXCITAÇÃO ELETRÔNICA.

No presente trabalho estudamos os processos de excitação eletrônica de moléculas por impacto de elétrons de baixas energias. A excitação estudada foi a transição  $X^1A_g$  (estado fundamental, N)  $\rightarrow$   $\tilde{a}^3B_{1u}$  (primeiro estado excitado triplet, T) da molécula de etileno ( $C_2H_4$ ).

O etileno é uma molécula poliatômica planar, pertencente ao grupo de simetria  $C_{2v}$ . A função de onda do estado fundamental foi determinada pelo método SCF, na geometria de equilíbrio deste estado ( $R_{CC}=1.339\text{Å}$ ,  $R_{CH}=1.086\text{Å}$ ,  $H-C-H=117.6^\circ$ ). Foi utilizado no cálculo o conjunto-base de gaussianas de Dunning<sup>(1)</sup>. A energia total obtida para o estado fundamental foi  $-78.06$  a.u., comparando bem com o limite HF<sup>(2)</sup> de  $-78.07$  a.u. . A mesma base e a mesma geometria foram utilizadas no cálculo do estado  $\tilde{a}^3B_{1u}$ , cuja função de onda foi obtida pelo método dos "improved virtual orbitals" (IVO). A energia de excitação vertical foi de  $3.783$  eV.

Para a obtenção das funções do contínuo e das seções de choque foram utilizados o Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM) e o Método de Ondas Distorcidas (DWM). Na figura 1 (a e b) apresentamos os nossos resultados de seção de choque diferencial (SCD) da excitação para energias do elétron incidente de 10 e 20 eV, respectivamente. Nossos resultados são comparados aos de Sun *et al*<sup>(3)</sup> e Rescigno e Schneider<sup>(4)</sup>. Outros resultados serão apresentados no Simpósio.

Referências

1. T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* 53, 2823 (1970).
2. P. George, M. Trachtman, A. M. Brett and C. W. Bock; *Int. J. Quantum Chem.* 12, 61 (1977).
3. Q. Sun, C. Winstead, V. McKoy and M. A. P. Lima; *J. Chem. Phys.* 96, 3531 (1992).
4. T. N. Rescigno and B. I. Schneider, *Physical Review A* 45, 2894 (1992).

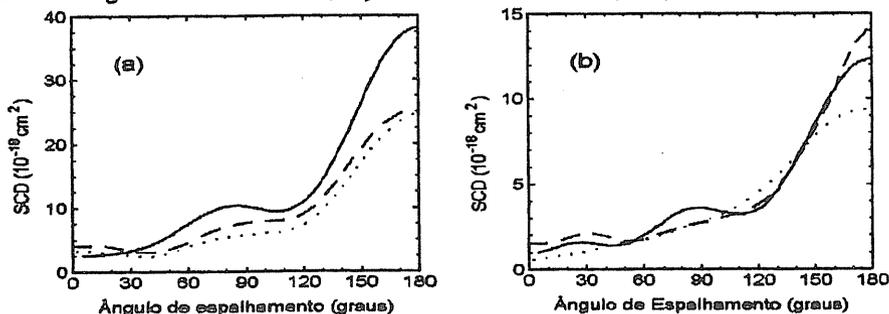


Figura-1: SCD para a transição  $X^1A_g \rightarrow \tilde{a}^3B_{1u}$  da molécula de etileno a 10eV (a) e a 20 eV (b), linha cheia, nossos resultados; linha tracejada, resultados da Ref. (3); linha pontilhada, resultados da Ref. (4).  
 (Financiamento: FAPESP, CNPq, FINEP-PADCT)

## ESTUDO TEÓRICO COMPARATIVO DAS FASES CÚBICA E TETRAGONAL DAS ESTRUTURAS SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> e PbTiO<sub>3</sub>.

Oswaldo Treu F<sup>o</sup> (PQ)<sup>1</sup>, Fabrício R. Sensato\* (PG)<sup>1</sup>, José A. Varela (PQ)<sup>2</sup> e Elson. Longo (PQ)<sup>1</sup>.

1-Universidade Federal de São Carlos, Departameto de Química, São Carlos, SP, Brasil.

\*e-mail: pfrs@power.ufscar.br

2-Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Araraquara, SP, Brasil.

PALAVRAS-CHAVES: PEROVSKITA, PIEZELETRICIDADE, *AB INITIO*

A perovskita mineral tem uma estrutura semelhante a óxidos do tipo ABO<sub>3</sub>. As perovskitas apresentam importantes propriedades como piezeletricidade e ferreletricidade.

Neste estudo, investigou-se as geometrias de equilíbrio das fases cúbica e tetragonal das perovskitas SrTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub> e PbTiO<sub>3</sub> através de cálculos teóricos em nível Hartree-Fock-Roothaan *ab initio* e as bases atômicas contraídas por Huzinaga: Ti (4322/42/3), Sr (43333/433/4), O (33/3), Ba (43222/4222/42) e Pb (432222/42222/422/2). Representou-se o cristal por aglomerados de átomos (MTiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, em que M= Sr, Pb e Ba. Os cálculos foram realizados em estações de tabalho RISC/6000 (CENAPAD-SP) e em SILICON GRAPHICS (SIN-UFSCAR e LIEC-DQ-UFSCAR).

Os parâmetros de rede otimizados estão sumariados na tabela:

Perovskita	Cúbica Å <sup>-1</sup>		Tetragonal Å <sup>-1</sup>			
	a = b = c calculado	a = b = c experim.	a = b calculado	a = b Experim.	c calculado	c Experim.
SrTiO <sub>3</sub>	3,6972	3,27	3,6440	-	3,7438	-
BaTiO <sub>3</sub>	3,7172	-	3,6928	3,994	3,8018	4,038
PbTiO <sub>3</sub>	3,6898	-	3,928	3,899	4,1438	4,153

Os resultados teóricos estão em boa concordância com os dados experimentais, que caracterizam as estruturas do PbTiO<sub>3</sub> e BaTiO<sub>3</sub> como tetragonais e a do SrTiO<sub>3</sub> como cúbica intimamente relacionadas com suas propriedades piezelétricas.

(FAPESP, CNPQ)

## ANÁLISE CONFORMACIONAL DE ALGUNS ÉSTERES E TIOÉSTERES 2-ALQUILTIOSSUBSTITUÍDOS POR MECÂNICA MOLECULAR

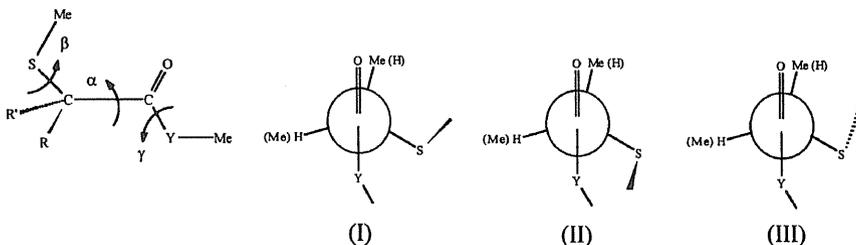
Júlio César Dias Lopes (PQ)

Departamento de Química, ICEx - UFMG

Palavras-chave: MECÂNICA MOLECULAR, ISOMERIA CONFORMACIONAL, COMPOSTOS CARBÔNÍLICOS.

Estudos anteriores da isomeria conformacional de ésteres e tioésteres alfa-alquiltio substituídos (SMe, SEt, S<sup>t</sup>Bu, S<sup>i</sup>Pr e S<sup>t</sup>Bu), derivados dos ácidos acético, propiônico e isobutírico, através de métodos espectroscópicos, sugeriram a ocorrência de um equilíbrio conformacional cis/gauche. Foi observado que o conformero gauche predomina em ambas as séries. A análise do efeito do solvente na banda de estiramento da carbonila mostrou uma baixa polaridade para o conformero cis, atribuída a uma interação entre o enxofre e a carbonila.

Nesta comunicação é apresentado um estudo da isomeria conformacional de alguns ésteres e tioésteres metílicos 2-alquiltio substituídos derivados dos ácidos acético, propiônico e isobutírico, realizada através de cálculos computacionais ao nível empírico, com o uso do programa MM2UEC. Foram utilizados como compostos-modelo os derivados 2-metiltio e 2-terc-butiltio substituídos.



A análise da isomeria conformacional desses compostos foi realizada com o programa MM2UEC, através de busca conformacional sistemática, variando-se os ângulos diédricos  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  (Figura), dois a dois, com intervalo de  $20^\circ$ . Os mínimos de energia observados foram novamente minimizados. Os resultados obtidos revelaram que as conformações mais estáveis apresentavam o ângulo  $\alpha$  igual a aproximadamente  $\pm 100^\circ$  e  $\beta$  igual a  $\pm 60^\circ$  ou  $180^\circ$  (Estruturas I a III), sendo  $\gamma$  próximo a  $0^\circ$  para os ésteres e  $\pm 70^\circ$  para os tioésteres. Estes ângulos variaram ligeiramente de uma série para outra. Todas as conformações obtidas apresentam geometria gauche. Em ambas as séries de compostos estudados a conformação I é a mais estável, com exceção dos substituintes terc-butílicos derivados dos ácidos acético e propiônico, onde as conformações III e II são as mais estáveis.

Um estudo anterior desses compostos (VIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica), utilizando o método PM3 (MOPAC 7.0), mostra a ocorrência de conformações do tipo I e II apenas, sendo a do tipo III ausente. Por outro lado não foi detectada a conformação cis (ângulo  $\alpha$  próximo de zero), corroborando-se assim a proposta de ocorrência apenas de conformações do tio gauche nessas classes de compostos. (CNPq, FAPEMIG)

**CONFORMATIONAL STUDIES ON VINYL SULFUR DIOXIDE COPOLYMERS  
WITH SULFUR ATOMS IN THE BACKBONE CHAIN**

Alvaro Antonio Alencar de Queiroz (PQ)  
Departamento de Física e Química, Instituto de Ciências  
Escola Federal de Engenharia de Itajubá  
PoBox 50  
37500-000, Itajubá-MG

*Key words:* dipole moments, sulfur dioxide copolymers, conformational.

Interest in the synthesis of sulfur dioxide based polymers has been sparked by the realization that the resulting material have found commercial application as engineering thermoplastics for high-temperature applications. In contrasting with the applications of the resultant polysulfones these polymers are not being well characterized in terms of their structures. Most of the work carried out on such systems was aimed at the determination of its composition and thermodynamic parameters. The sensitivity of the conformational properties to the stereoregularity of the chains may decrease whenever the side groups have a high degree of freedom with respect to the main chain. In this case, some configurational properties, such as dipole moments, may show a significant dependence on the conformational motions taking place on the side groups. It is purpose of this work to study the conformational statistics of vinylic sulfur dioxide copolymers chains with the aim of investigating how the conformational population about the C<sup>α</sup>-S bonds on the backbone and the side groups may affect the polarity of the polymeric chains. Values of the mean-square dipole moment per repeating unit  $\langle \mu^2 \rangle / x$ , were calculated by the method of Guggenheim and Smith. The values of  $\langle \mu^2 \rangle / x$  thus obtained were converted into dipole ratios  $D_x = \langle \mu^2 \rangle / x \mu_0$ , were  $\mu_0$  is the dipole moment of the repeating unit. The molecule of propenamide (H<sub>2</sub>C=CHCONH<sub>2</sub>) was used as model compound for this repeating unit. Thus, the charge distribution of this molecule was evaluated with the MOPAC program and MINDO procedure obtaining a value of  $\mu_0 = 1.53$  D which is in good agreement with experimental results measured in this kind of compounds. Conformational energies of both meso and racemic diads were computed with Sybyl molecular modeling package, performing a full minimization for each conformation of the chain. The results of this calculation were then used to determine averaged locations and relative weights of the Rotational isomers for the main backbone. Mean-squared dipole moments of chains containing  $x = 100$  repeating units and Bernouillian distribution of meso and racemic centers were calculated according to standard procedures of the matrix multiplication scheme. The results obtained are in excellent agreement with the spectroscopic (infrared and Raman) measurements for the polymeric systems studied.

## ESTUDOS DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DO LÍQUIDO CARBONATO DE ETILENO ATRAVÉS DE QUÍMICA QUÂNTICA E SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO

*Luciene Borges Silva (PG) e Luiz Carlos Gomide Freitas (PQ)*

Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos - São Carlos - SP  
e-mail [pluciene@power.ufscar.br](mailto:pluciene@power.ufscar.br)

**PALAVRAS-CHAVES:** simulação computacional, carbonato de etileno, estrutura de líquidos

O carbonato de etileno é um solvente atrativo para uso em sistemas eletroquímicos devido a algumas de suas propriedades, tais como, alta constante dielétrica, viscosidade relativamente baixa e alto momento de dipolo. A simulação computacional deste líquido foi efetuada em nosso laboratório e os resultados obtidos reproduziram dados termodinâmicos em bom acordo com dados experimentais. Neste trabalho serão apresentados os resultados estruturais derivados das funções de distribuição radial de pares obtidas na simulação. Devido à ausência de dados experimentais, cálculos *ab initio* de otimização parcial de geometria foram feitos para dímeros de carbonato de etileno em fase gasosa, a fim de auxiliar na interpretação dos resultados obtidos na simulação computacional. Estudos de dímeros em três conformações foram feitos usando método Hartre-Fock e MP2 com conjunto de bases 6-311G\*\*. Cálculos de otimização parcial da geometria e energias de ligação foram efetuados. Os resultados mostraram que as menores energias para os dímeros investigados foram obtidas nas conformações onde os dipolos da molécula estão antiparalelos. As funções de distribuição radial de pares mostraram bandas largas, características de interações dipolo-dipolo. A posição dos máximos obtidos nas distribuições radiais de pares correspondem a moléculas orientadas com dipolos em posição anti-paralela na estrutura do líquido.

Apoio FAPESP

# INTERACTIONS WATER-BENZENE : HYDROPHOBIC EFFECT AND MOLECULAR CLUSTERS

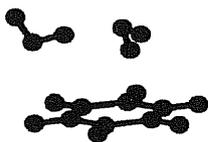
Sérgio Urahata (PG) e Sylvio Canuto (PQ)  
Instituto de Física - Universidade de São Paulo

Keywords : Hydrophobic, solvent, clusters.

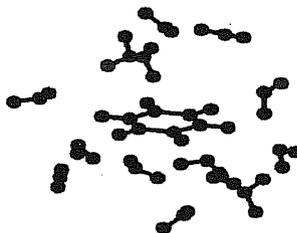
Structures formed by molecules of water around a molecule of benzene are studied using *ab initio* methods. The structures of interest are formed by one molecule of benzene bound to one or two molecules of water. Using geometrical structures obtained at the second-order MBPT(2) the binding energies of the clusters are obtained up to the CCSD(T) level. Selective use of basis set is made. The influence of BSSE is analyzed.

This work complements a previous investigation of the hydrophobic effect of benzene in water [1] using Monte Carlo and Quantum Mechanical methods. The main interest of our project is to characterize the hydrophobic effect, a phenomenon that is present when apolar systems are immersed in water. That effect has fundamental importance in a variety of processes, from micelle formation and biological membranes to the immiscibility of oil in water.

CLUSTER



MC



[1] S. Urahata, K. Coutinho e S. Canuto, Chem.Phys.Lett. 274 (1997) 269.

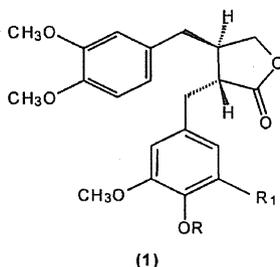
(CNPq, FAPESP, CENAPAD and FINEP)

## ANÁLISE CONFORMACIONAL DE DERIVADOS DA (-)-ARCTIGENIN E DE SEUS INTERMEDIÁRIOS

ARMELIN, E. A. (PG); DONATE, P. M. (PQ); GALEMBECK, S. E. (PQ).  
Laboratório de Modelagem Molecular, Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo.

palavras-chaves: ANÁLISE CONFORMACIONAL, ARCTIGENIN, LIGNANAS.

As lignanas naturais possuem vários tipos de estruturas que exibem uma vasta gama de atividades biológicas. A (-)-Arctigenin (1, R=R<sub>1</sub>=H) é uma lignana do tipo dibenzilbutanolida que ocorre em várias plantas e mostra uma forte atividade anti-HIV *in vitro*.



Utilizando-se as metodologias Monte Carlo e Osawa, efetuou-se a análise conformacional de derivados da (-)-Arctigenin (R=CH<sub>3</sub>, R<sub>1</sub>=H e OCH<sub>3</sub>) a fim de se estabelecer parâmetros para posterior comparação com os dados de ressonância magnética nuclear destes compostos.

A análise conformacional foi feita através de cálculos de mecânica molecular utilizando-se o campo de força Sybyl, e de métodos semi-empíricos (AM1), como implantado no programa Spartan 4.1.2.

Os resultados obtidos mostram que há um grande número de confôrmeros que possuem baixa população. Os confôrmeros mais estáveis apresentam um empilhamento entre os anéis fenílicos dos derivados da (-)-Arctigenin, indicando uma forte interação  $\pi$  entre esses anéis.

(CAPES, FAPESP, CNPq, IBM-Brasil)

## ESTUDO DOS ÍONS METAESTÁVEIS DUPLAMENTE CARREGADOS GERADOS PELA FOTODISSOCIAÇÃO DE HEXAMETILDISSILOXANO

Cristina da Mata Quintella<sup>1</sup> (PQ) (cristina@ufba.br), G. Gerson B. de Souza<sup>2</sup> (PQ)  
M. Suely P. Mundim<sup>3</sup> (PG), Frederico A. F. de Oliveira<sup>1</sup> (IC)

<sup>1</sup> Instituto de Química, UFBA, Brasil      <sup>2</sup> Instituto de Química, UFRJ, Brasil

<sup>3</sup> Instituto de Física, UFBA, Brasil

**PALAVRAS CHAVES:** hexametildissiloxano, multifotoionização, síncrotron

O conhecimento da cinética de mono e multi fragmentação molecular (PI e MPI) permite a otimização de processos de interação fóton-molécula poliatômica, quer aumentando seu rendimento quer diversificando as rotas utilizadas como no caso das aplicações em nanotecnologia e microeletrônica.

Hexametildissiloxano [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiOSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (HMDSO), um dos trimetilsilil-éteres, pode ser utilizado como molécula precursora para deposição de silício, através de sua fotofragmentação, em microeletrônica e nanotecnologia. Para aumentar a eficiência do processo é essencial a atomização eficiente da molécula precursora. A possibilidade de fotofragmentação através de fragmentos metaestáveis duplamente ionizados permite alta assimetria da nuvem eletrônica sugerindo um aumento da eficiência de atomização. Estudos<sup>a</sup> demonstraram que o processo MPI causa maior atomização que o PI.

Este trabalho visa continuar o estudo<sup>b</sup> da molécula de HMDSO estudando detalhadamente quais são esses fragmentos metaestáveis intermediários para ambos os processos de fragmentação.

PI produz os íons SiOSiC<sub>1,2,3,6</sub>H<sub>n</sub><sup>++</sup> e OSiC<sub>3</sub>H<sub>n</sub><sup>++</sup> decaindo preferencialmente por ejeção de íons de silício, ejeção de íons metila e quebra da ligação Si-O.

MPI produz uma vastíssima gama de íons metaestáveis duplamente ionizados que decaem preferencialmente por ejeção de íons hidrogênio, hidretos de carbono, óxidos de silício, silanos e siloxanos, sendo os dois primeiros predominantes.

Com base nestes dados se conclui que os íons duplamente ionizados têm papel relevante na extensa atomização através de MPI do HMDSO anteriormente descrita. Se sugere que sejam feitos cálculos da dinâmica molecular associada à existência de tais íons.

- a) Quintella, C.M., G. Gerson B. de Souza, M. Suely P. Mundim, Frederico A. F. de Oliveira "Comparative Study of Benzene Fotofragmentation through Monophotonic and Multiphotonic Processes", submetido ao Journal of the Brazilian Chemical Society. Quintella, C.M., G. Gerson B. de Souza, M. Suely P. Mundim "MPI and PI comparative study of CF<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> mixture", submetido ao Chemical Physics Letters, em revisão. Quintella, C.M., G. Gerson B. de Souza, Joselito Maciel; "Comparative Study of Methylmethacrylate Fotofragmentation through Monophotonic and Multiphotonic Processes", submetido ao Chemical Physics.
- b) Quintella, C. M., Souza, G.G.B, Mundim, M.S.P., Mihill, A., Maciel, J., "Fotodissociação Iônica da Molécula de Hexametildissiloxano usando Luz de Síncrotron (Processo Unifotônico) e Luz de Laser. VIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, Caxambu, 19 a 22 de novembro de 1995.

(CNPq, LNLS, CAMD)

## ESTUDO DE REAÇÕES QUÍMICAS ATRAVÉS DO MÉTODO DO POTENCIAL QUÂNTICO

Tarcísio Marciano da Rocha Filho (PQ) e Joaquim José Soares Neto (PQ)

Departamento de Física - Universidade de Brasília  
email: marciano@helium.fis.unb.br

**PALAVRAS CHAVE:** Potencial Quântico, Reação Química, Evolução Temporal

Neste trabalho aplicamos o método do potencial quântica de Bohm e Hiley ao estudo de reações químicas. Essa abordagem permite recuperar a noção de trajetória clássica para um sistema quântico, mantendo inalterados os valores esperados das grandezas físicas, introduzindo-se um termo de potencial adicional na equação de Hamilton Jacobi, potencial esse que deriva da equação de onda do sistema, i.e., preservando as predições experimentais da Mecânica Quântica. A reintrodução da noção de trajetória clássica nos permite eliminar a ambigüidade existente em conceitos como o tempo de tunelamento e tempo de reação. Discutimos os resultados obtidos para o cálculo do tempo de tunelamento para sistemas unidimensionais e aplicamos o método ao estudo da reação  $H+H_2$ , onde mostramos quais as condições iniciais correspondem a reações causadas pelo efeito tunel, comparando-as com as evoluções puramente clássica, i.e., sem o termo do potencial quântico. As trajetórias são obtidas integrando-se as equações de Newton pelo método de Runge-Kutta de segunda ordem. O potencial quântico necessário para essa evolução é obtido integrando-se a equação de Schrödinger dependente do tempo pelo método de separação de operadores de Fleit e Fleck. (J.J.S.N. é parcialmente financiado pelo CNPq)

**DERIVAÇÃO DA HAMILTONIANA (J QUALQUER) EM COORDENADAS  
HIPERESFÉRICAS PARA O SISTEMA DE QUATRO PARTÍCULAS.**

L. S. Costa (PG) e J. J. Soares Neto (PQ).

Departamento de Física. Universidade de Brasília- UnB.

**PALAVRAS CHAVE: MOMENTO ANGULAR , QUATRO PARTÍCULAS,  
COORDENADAS HIPERESFÉRICAS.**

Neste trabalho, é derivada a Hamiltoniana (para qualquer valor do momento angular total) para o movimento vibracional e rotacional de sistemas tetra-atômicos, em um sistema de coordenadas hiperesféricas. O sistema de quatro átomos possui 12 graus de liberdade. Em nosso trabalho expandimos a função de onda de uma forma que nos permite resolver analiticamente o operador energia cinética para 9 graus de liberdade, sendo 3 associados à translação do centro de massa, 3 relativos ao momento angular e outros 3 referentes à coordenadas internas do sistema. Tal desenvolvimento teórico torna viável por exemplo, o cálculo de estados ro-vibracionais de sistemas tetra-atômicos por meio de um algoritmo computacional.

(CAPES, CNPq)

**TRANSFERÊNCIA DE CARGA EM SISTEMAS DOADOR(D)-RECEPTOR(R)  
COM PONTES SATURADAS**

Ana E. de A. Machado(PG) e Manuel Braga(PQ)<sup>†</sup>

Departamento de Química Fundamental - CCEN - UFPE

**PALAVRAS-CHAVE; EFEITO DO SOLVENTE, ELETRÔNICA MOLECULAR,  
HIPERPOLARIZABILIDADE.**

Em oposição as pontes insaturadas, as pontes(P) do tipo n-arilapiperidina e n-arilatropanona(Verhoeven, 1991) exibem uma baixa força do oscilador e elevados momentos de dipolo da transição. Resultando uma 1<sup>a</sup> hiperpolarizabilidade( $\beta$ ) da ordem das moléculas orgânicas típicas D-P-R com pontes não saturadas. No modelo de dois estados, a  $\beta$  é dependente de um termo relativo a transferência de carga. Este é proporcional a diferença do momento dipolar do estado fundamental e o momento dipolar do estado excitado, bem como para o momento dipolo da transição(ou força do oscilador). Realizamos o cálculo auto-consistente do espectro de transferência de carga(TC) através do método CNDO/S-CI, incluindo 200 configurações com excitações simples. O campo de reação foi considerado através da técnica das esferas de Born; os raios adotados foram de 2,5Å e 2,3Å respectivamente para o doador e receptor. Para todas as conformações investigadas nossos resultados mostram satisfatória concordância com os dados experimentais. E são indicativos que a separação de carga ocorre, por uma distância superior ao tamanho da ponte, do D(fenila) para o R(dicianometileno). Caracterizando estas espécies como potenciais dispositivos para a eletrônica e opto-eletrônica. [CNPQ]

<sup>†</sup> In Memorium

## ASPECTOS DA ESTRUTURA GEOMÉTRICA E ELETRÔNICA DE HALETOS DE VANÁDIO

*André Severo Pereira Gomes(IC) e Rogério Custódio(PQ)*  
*Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, UNICAMP*

*palavras-chave:* tetrahaletos de vanádio, estrutura molecular,

Este trabalho tem como objetivo caracterizar a estrutura molecular e eletrônica de tetrahaletos de vanádio ( $\text{VF}_4$ ,  $\text{VCl}_4$  e  $\text{VBr}_4$ ). O interesse por estes compostos se deve a possíveis problemas de caracterização estrutural devido a distorções do tipo Jahn-Teller. Nesta etapa exploratória do trabalho foram utilizados métodos *ab initio* em nível Hartree-Fock e posterior correção de efeitos de correlação eletrônica através do método Møller-Plesset de segunda ordem, MP2. O conjunto de base inicial corresponde a conjuntos envolvendo todos os elétrons do tipo 3-21g\*.

Como resultados, verificou-se que os três tetrahaletos podem apresentar efeito Jahn-Teller estático e possivelmente efeito Jahn-Teller de segunda ordem, uma vez que sua forma mais estável não é a tetraédrica, mas sim uma configuração com pequenas distorções em relação a forma tetraédrica. Cálculos de estabilização das estruturas ao longo das coordenadas de simetria dessas espécies encontram-se em andamento.

As diferenças de energia entre a geometria tetraédrica e a distorcida mantém-se aproximadamente constantes mesmo com a inclusão de correlação eletrônica através do método MP2.

Agradecimentos: FAPESP, CNPq, CENAPAD-SP, SAE (Serviço de Apoio ao Estudante)

**ASPECTOS ESTRUTURAIS DE CLUSTERS DE SILÍCIO**Hermes Fernandes de Souza(PG)<sup>1</sup> e Rogério Custodio(PQ)<sup>1</sup>

1. Instituto de Química, Depto. Físico-Química, Unicamp

Palavras chaves: SEMICONDUCTORES, SILÍCIO, *AB-INITIO*

As propriedades eletrônicas de semicondutores amorfos são extremamente dependentes da inclusão de impurezas em sua estrutura molecular, em geral, o controle das propriedades físicas e químicas da mistura entre o semicondutor com a impureza depende da concentração do dopante adicionado. A ausência de informações sobre como o dopante encontra-se ligado a estrutura amorfa e conseqüentemente como esta interação altera as propriedades físicas em questão, nos possibilita fazer uma abordagem teórica empregando clusters do tipo  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ,  $\text{NSi}_4\text{H}_{12}$ ,  $\text{NSi}_4\text{H}_{12}^+$  e  $\text{NSi}_4\text{H}_{12}^-$ . Neste trabalho, os cálculos estão sendo realizados utilizando os programas Gaussian/94 e Gamess/95. Nos átomos de hidrogênio utilizou-se um conjunto de base mínima STO-3G que foi modificada de tal forma que fosse possível uma equalização de cargas para compostos contendo apenas átomos de Si e H. Desta forma, os átomos de H estariam simulando a presença de outros átomos de Si e saturando as ligações terminais da rede de Si. Dois conjuntos de expoentes são possíveis para os hidrogênios. Nos átomos de Si e N utilizou-se um conjunto de funções double zeta de Dunning. Inicialmente os átomos de Si foram arranjados numa estrutura tetraédrica  $\text{Si}_5\text{H}_{12}$  e posteriormente substituiu-se o Si central por N. As geometrias calculadas para o cátion não sofreram alterações significativas para qualquer dos conjuntos de expoentes. Para a espécie neutra e aniônica a distância entre o N e um dos átomos da rede de Si é sensivelmente aumentada para o conjunto de base mais difuso. As geometrias dessas estruturas foram então obtidas em nível Hartree-Fock e Funcional de Densidade (B3LYP), para os sistemas neutro e ionizado ( $\pm 1e$ ). A análise das frequências vibracionais calculadas e obtida experimentalmente em rede de Si sugerem que o conjunto de base mais difuso representa mais adequadamente o sólido cristalino.

(CNPq - FAPESP-FAEP)

**TENDÊNCIAS DA POLARIZABILIDADE DE CIANOS SUBSTITUÍDOS**

Ednalva D. R. da Silva Duarte (PG)<sup>1</sup> e Rogério Custódio (PQ)<sup>2</sup>

1. Faculdade de Engenharia e Ciências - Depto. de Química, UFRR e 2. Instituto de Química - Depto. de Físico-Química, Unicamp.

**Palavras Chaves:** POLARIZABILIDADE, CIANOS SUBSTITUÍDOS, FUNÇÕES DE BASE

A polarizabilidade( $\alpha$ ) é de grande interesse nos processos de interação atômica e molecular, e mais especificamente no processo de eletropolimerização de compostos conjugados que apresentem na sua estrutura o grupo ciano. Este trabalho apresenta um estudo *ab initio* de algumas propriedades para as moléculas de HCN, CH<sub>3</sub>CN, CH<sub>2</sub>=CHCN, CH<sub>2</sub>=C(CN)<sub>2</sub> e CH<sub>2</sub>=CHC≡CH. Neste estudo utiliza-se o GAUSSIAN/94 para efetuar cálculos, até o momento em nível Hartree-Fock, de comprimento de ligação, momento dipolar, polarizabilidade e hiperpolarizabilidade nos diferentes conjuntos de base: 3-21G, 3-21G\*, 6-31G, 6-31G\* e 6-31G\*\*.

De acordo com os resultados obtidos  $\alpha$  é bastante influenciada pelo aumento da cadeia observando-se que num mesmo conjunto de base  $\alpha$  segue uma progressão aritmética para a sequência das moléculas acima. Desta forma, pode-se reforçar a classificação de moléculas vinílicas, já existente na literatura, na seguinte ordem CH<sub>2</sub>=CHCN < CH<sub>2</sub>=CH≡CH < CH<sub>2</sub>=C(CN)<sub>2</sub>. As discrepâncias com os resultados experimentais são minimizadas a medida que os conjuntos de bases sejam convenientemente adaptados ou pelo aumento do conjunto de base ou pelo ajuste dos expoentes em função das propriedades moleculares que não seja o ajuste variacional.

[FAPESP, CNPq, FAEP, CAPES/PICD]

**Ab-Initio Pauling's Resonating Valence Bond: An Insightful Method to Study Chemical Reactions and Dissociative Processes. Application to Small Anionic Lithium Clusters.**

Andréa D. Quintão (PG), Reinaldo O. Vianna (PQ) and José R. Mohallem (PQ).

Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais

PALAVRAS-CHAVES: VALENCE-BOND, REACTIONS, CLUSTERS.

We recast the Resonating Valence Bond (RVB) theory, first introduced by Linus Pauling, in a non-orthogonal ab-initio Valence Bond formalism and apply the method to study the stability and dissociation of the specific cluster  $Li_4^-$  ( $C_{2v}$ ) and its dissociation products,  $Li_2^-$  and  $Li_3^-$ .

We show how to choose appropriate structures and orbitals, and also how to use the so called metallic orbitals. The problem of interpreting the role of a specific structure looking up its weight in the general wavefunction is elucidated. Informations about the excited states of the system are obtained.

The theory can make good qualitative predictions on the behaviour of the dissociation of the small clusters studied and the total energies are comparable to those obtained from MP2 theory.

(CNPQ)

## Study of Solvent Effects in Molecular Absorption Spectra Using a Discrete Model of Solvents

Kaline Coutinho(PG)

*Depart. Física da UMC, CxP. 411, 08701-970 Mogi das Cruzes, SP, Brasil  
e Instituto de Física da USP, CxP. 66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brasil*

Sylvio Canuto(PQ)

*Instituto de Física da USP, CxP. 66318, 05315-970 São Paulo, SP, Brasil*

and

Michael C. Zerner (PQ)

*Quantum Theory Project, University of Florida, Gainesville, FL 32611*

An approach based on the sequential use of Monte Carlo simulation and Quantum Mechanics is suggested for the treatment of solvent effects with special attention to solvatochromic shifts[1]. The basic idea is to treat the solute, the solvent and its interaction by quantum mechanics. This is a totally discrete model that avoids the use of a dielectric continuum. Statistical analysis is used to obtain uncorrelated structures. The radial distribution function is used to determine the solvation shells. Quantum mechanical calculations are then performed in supermolecular structures and the spectral shifts are obtained using ensemble average. Examples are shown for the spectral shift of benzene and acetone in different solvents.

### Reference

[1] K. Coutinho and S. Canuto; *Adv. Quantum Chem.* **28**, 89 (1997).

(CNPq, FAPESP, FINEP)

## ON THE PAIR POTENTIAL OF DENSE FLUID METHANE

H. Stassen (PQ)

Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, 91540-000 Porto Alegre – RS.

PALAVRAS-CHAVES: METANO LÍQUIDO, POTENCIAL INTERMOLECULAR, DINÂMICA MOLECULAR

Molecular dynamics computer simulations of liquid methane have been performed for the thermodynamic state at 150 K and a density of 28000 mol/m<sup>3</sup>. In order to obtain the best interaction model for liquid methane, thermodynamic data, the radial pair distribution function  $g(r)$ , atom-atom pair distribution functions  $g_{CH}(r)$  and  $g_{HH}(r)$ , self-diffusion coefficients, and time correlation functions (tcfs) for the first and second order orientations of a unit vector placed along the molecular z-axis, angular and linear center of mass velocities have been evaluated from the simulations for 13 different pair potentials already described in the literature as reliable models for thermodynamic properties and  $g(r)$  in condensed methane. The investigated pair potentials include four and five center Lennard-Jones models with partial charges representing electrostatic interactions, various five center exp-6 potentials established respecting experimental solid state and second virial coefficient data, and four and five center exp-6 models obtained from fitting quantum-chemical *ab-initio* and semi-empirical pair interactions.

The present study reveals several features: a) It is not sufficient to judge the pair potentials for liquid methane from thermodynamic data in combination with  $g(r)$ . b) Orientational correlations observed in the  $g_{CH}(r)$  and  $g_{HH}(r)$  are important in liquid methane, at least in the first coordination sphere. c) Tcfs in liquid methane depend strongly on the pair potential model. d) The best, but not perfect, agreement between simulated data and experimental results have been obtained for the five center (12/6) Lennard-Jones potential without Coulomb terms.

[FAPERGS, CESUP]

## A THEORETICAL STUDY OF THE ATMOSPHERIC REACTION BETWEEN DIMETHYL SULFIDE AND CHLORINE ATOMS

Stella M. Resende(PG) and Wagner B. De Almeida (PQ)

Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular

Depto. de Química, ICEx, UFMG, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brasil

PALAVRAS-CHAVES: ATMOSPHERIC REACTION, DIMETHYL SULFIDE, *AB INITIO*

Dimethyl sulfide (DMS) is a product of the biodegradation of organosulfur compounds in marine environments, and its oxidation process in the atmosphere is subject of several works in atmospheric chemistry. Among others, one real possibility for this decomposition is the reaction with chlorine atoms, and this process was studied theoretically at the UQCISD(T)/DZP//UMP2/DZP level of calculation. The molecular structure and relative stability of several possible adducts between these two species were investigated, and we have obtained five structures. These complexes are very weakly bound, except the  $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdot\text{Cl}$  adduct. The four possible channels for the reaction were investigated, and we have found that the  $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdot\text{Cl}$  adduct and the products of hydrogen abstraction,  $\text{CH}_3\text{SCH}_2$  and  $\text{HCl}$ , are the most important ones. The rate constants for these two channels are very significant, because these reactions proceed without energy barrier, and the reaction  $\Delta G^\circ$  values are negative,  $-5.63$  kcal/mol and  $-5.33$  kcal/mol, respectively. The formation of the  $\text{CH}_3\text{S}$  and  $\text{CH}_3\text{Cl}$  products is much hindered. Despite the fact that this pathway being spontaneous ( $\Delta G^\circ = -12.13$  kcal/mol), it has a high activation energy barrier ( $\Delta G^\ddagger = 31.45$  kcal/mol), and the rate constant was estimated in  $2.1 \times 10^{-30} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . The channel that lead to the  $\text{CH}_3\text{SCH}_2$  and  $\text{CH}_3$  products is conditional to the formation of the  $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdot\text{Cl}$  adduct, but its high activation energy ( $\Delta G^\ddagger = 29.25$  kcal/mol) and its instability in relation to reactants ( $\Delta G^\circ = 9.23$  kcal/mol) makes this pathway not feasible to the atmospheric fate of the  $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdot\text{Cl}$  adduct. The rate constant for this channel was evaluated to be  $2.2 \times 10^{-9} \cdot \text{s}^{-1}$ . These results show that the principal products of this reaction will be the  $(\text{CH}_3)_2\text{S}\cdot\text{Cl}$  adduct and  $\text{CH}_3\text{SCH}_2 + \text{HCl}$ , with the products  $\text{CH}_3\text{S} + \text{CH}_3\text{Cl}$  and  $\text{CH}_3\text{SCH}_2 + \text{CH}_3$  being highly hindered.

(CNPq, FAPEMIG, PADCT)

**AB INITIO STUDIES OF STRUCTURAL, ELECTRONIC AND OPTICAL PROPERTIES OF PPP AND PPV**R. B. Capaz<sup>1</sup> (PQ), M. J. Caldas<sup>2</sup> (PQ), F. Rossi<sup>3</sup> (PQ), E. Molinari<sup>3</sup> (PQ)<sup>1</sup>*Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro*<sup>2</sup>*Instituto de Física, Universidade de São Paulo*<sup>3</sup>*Dipartimento di Fisica, Università degli Studi di Modena, Italia*

PALAVRAS-CHAVES: POLYMERS, AB INITIO, OPTICAL PROPERTIES

Poly(*para*-phenylene) (PPP) and poly(*para*-phenylene vinylene) (PPV) are among the most promising materials for polymer-based optical devices. The recent observation of lasing activity from PPV [1] has attracted even more interest to these materials. It is thus relevant to investigate the mechanisms determining light emission.

So far, theoretical investigations have been carried out through HF/CI (Hartree-Fock with Configuration Interaction) for small oligomers, and through LDA (Local Density) approaches for infinite periodic chains. A comparison between both approaches would be important in order to discriminate between molecular-like (localized) and extended character of the optical activity. However, HF/CI results are not easily compared to standard LDA results since the latter do not include Coulomb correlation between electrons and holes. Moreover, both approaches do not allow the description of non-linear effects arising in the high-photoexcitation regime typical of laser device operation.

In this work, we start by performing fully *ab initio* LDA calculations of structural and electronic properties of 1D chains of PPP and PPV. Total-energy calculations are based on the pseudopotential and supercell approximations. Atoms are fully relaxed to the ground-state configuration according to their Hellman-Feynman forces. We find structural parameters (bond lengths and angles) in excellent agreement with experimental results. Our calculated band structures are also in agreement with previous LDA results.

To calculate the optical properties, the LDA eigenstates are used as input for a many body description based on semiconductor Bloch equations (SBE), following a theoretical approach successfully applied to quantum wires obtained from conventional compound semiconductors [2]. The role of correlation and excitonic effects is investigated in the linear as well as in the non-linear regimes, and compared to previous findings for other quasi-one dimensional systems.

\* We acknowledge the use of supercomputer facilities at NACAD-COPPE (UFRJ).

[1] Tessler *et al.*, Nature **382**, 695 (1996); Hide *et al.*, Science **273**, 1833 (1996).

[2] F. Rossi and E. Molinari, Phys. Rev. B **53**, 16462 (1996); Phys. Rev. Lett. **76**, 3642 (1996).

## O USO DE DINÂMICA MOLECULAR COMO INSTRUMENTO DE ESTUDO DA FORMAÇÃO DE COMPOSTOS DE INCLUSÃO

Mauro S. Carvalho (PG)\*, Marco. A. C. Nascimento (PQ)\*, Edwin Weber (PQ)†

\*Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro  
CT Bloco A, sala 412, Cidade Universitária - Rio de Janeiro - RJ  
CEP 21949-900 e-Mail: mauro@chopin.iq.ufrj.br

† Technische Universität Bergakademie Freiberg - Alemanha

PALAVRAS CHAVES: COMPOSTOS DE INCLUSÃO, SIMULAÇÃO, DINÂMICA MOLECULAR

A química dos compostos de inclusão (CI) tem grande importância tanto científica quanto tecnológica. Sua utilização como sensores químicos específicos e na separação de enantiômeros são alguns exemplos. A modelagem da formação de CI possibilitaria enorme otimização do oneroso processo de síntese e identificação dos respectivos pares hóspede-hospedeiro.

Neste trabalho foram estudados sistemas formados pela molécula de spirobifluoreno, como hospedeira, e as seguintes moléculas hóspedes: 1,4-dioxano, tolueno, o-, m- e p-xileno. Usando o campo de força Dreiding II, com cargas obtidas através da metodologia de *charge equilibration*, foram geradas trajetórias de até 170 ps, no *ensemble* NPT. Para cada par hóspede-hospedeiro foram estudados sistemas formadores e não formadores de CI, em função da estequiometria.

A análise das trajetórias revelou que, no caso dos sistemas que sabidamente formam CI, as conformações correspondentes aos mínimos de energia mostram enorme semelhança, ao contrário daquelas correspondentes aos mínimos dos sistemas que não formam CI, que são bastantes distintas. Embora o número de sistemas investigado seja ainda pequeno, este tipo de análise parece ser capaz de prever se o sistema irá ou não formar um CI. O fato das configurações dos mínimos relativos, observadas nos sistemas formadores de CI, serem quase equivalentes, sugere uma certa organização molecular típica de sistemas cristalinos. (CNPq, Finep)

## DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE AUTO-DIFUSÃO DE HIDROCARBONETOS POR SIMULAÇÃO MOLECULAR

Luiz A. F. Coelho (PG<sup>1</sup>); José V. Oliveira (PQ<sup>1</sup>) e Frederico W. Tavares (PQ<sup>2</sup>)

<sup>1</sup>Programa de Engenharia Química, COPPE-UFRJ; <sup>2</sup>Escola de Química - UFRJ

PALAVRAS-CHAVES: COEFICIENTE DE DIFUSÃO - SIMULAÇÃO MOLECULAR

A técnica de dinâmica molecular de sistemas em equilíbrio foi aplicada para a obtenção de propriedades termodinâmicas configuracionais e coeficiente de auto-difusão de hidrocarbonetos lineares em várias condições de temperatura e densidade. As moléculas de hidrocarbonetos são modeladas como cadeias de esferas tangentes, representando os grupos CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub> correspondentes. O potencial de Lennard-Jones foi utilizado para descrever as interações entre os grupos não diretamente adjacentes; sendo incluídos, também, os potenciais de torção (para moléculas de tamanho maiores que C<sub>4</sub>) e restrições de ângulos. Os parâmetros correspondentes deste potencial completo foram retirados da literatura. As simulações foram conduzidas à temperatura e densidade constantes, usando o algoritmo Rattle, empregando-se o termostato de Hoover-Nose. Foram realizadas simulações para C<sub>2</sub>, C<sub>4</sub> e C<sub>8</sub> (correspondentes a 2, 4, e 8 esferas tangentes) em densidades reduzidas de 0.1 a 0.9. O coeficiente de auto-difusão foi obtido através da relação de Einstein, apresentando boa concordância com os dados de literatura, para modelos de moléculas com potenciais simplificados, e com os valores experimentais, usando o potencial completo (parâmetros publicados por Smit et al. (1995)).

**ESTUDO DO COMPLEXO PAPAÍNA-LEUPEPTINA ATRAVÉS DE MÉTODOS  
DE DINAMICA MOLECULAR CLÁSSICA E MÉTODOS HÍBRIDOS  
QUANTICO/CLÁSSICOS**

Dardenne, L.E (PG) e Bisch, P.M. (PQ)

*Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho - UFRJ*

A papaína, protease do mamão, tem sido utilizada como base para prover modelos de estrutura e extrapolar propriedades relacionadas à atividade enzimática de cisteíno proteases de mamíferos e de parasitas protozoários. A leupeptina é um peptídeo aldeídico (Ac-Leu-Leu-Arginal) que inibe a ação enzimática da papaína. No primeiro passo do processo de inibição, a leupeptina se liga não-covalentemente ao sítio ativo da papaína através de uma combinação de cinco pontes de hidrogênio e de interações hidrofóbicas. No segundo passo, o sítio ativo da enzima realiza um ataque nucleofílico no carbono aldeídico do inibidor. Com o objetivo de comparar metodologias e investigar as duas etapas deste processo de inibição, realizamos simulações (à 300 K) de dinâmica molecular (programa THOR) utilizando um campo de força clássico (GROMOS) e um campo de força híbrido clássico/quântico semiempírico. Resultados preliminares mostram que a utilização, nas simulações clássicas, de cargas parciais obtidas via método semiempírico AM1 (ao invés das cargas usuais GROMOS), permite descrever com maior acurácia as pontes de hidrogênio, entre a leupeptina e a papaína, formadas durante a primeira etapa da reação de inibição.

**PALAVRAS-CHAVES : PAPAÍNA; DINAMICA MOLECULAR; MÉTODOS HÍBRIDOS  
(CNPq)**

## ESTUDO DO CAMPO DE FORÇA EMPÍRICO DE COMPLEXOS FORMADO ENTRE FERRO (III) E ÁCIDOS HIDROXÂMICOS.

Bianca da Cunha Machado (PQ)<sup>1,2</sup>, Juan Omar Machuca Herrera (PQ)<sup>2</sup> e Sérgio de Paula Machado (PQ)<sup>2</sup>

1- Departamento de Química Geral e Inorgânica - Instituto de Química  
Universidade Federal Fluminense

2 - Laboratório de Química Inorgânica Computacional  
Departamento de Química Inorgânica - Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

**PALAVRAS-CHAVE:** COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO, ÁCIDO HIDROXÂMICO, MECÂNICA MOLECULAR.

Os ácidos hidroxâmicos são um dos principais centros de complexação presentes em uma série de agentes quelantes de ferro de ocorrência natural, denominados sideróforos (do grego *sideros* ferro e *phoros* transportador). Estas moléculas são ligantes de pequeno peso molecular excretadas por fungos e bactérias visando o transporte e assimilação de ferro pelos mesmos, desta forma existe um grande interesse em utilizar ácidos mono-, di- e tri-hidroxâmicos simples, no tratamento tanto da deficiência quanto do excesso de ferro no organismo humano.

As estruturas destes sideróforos apresentam, em geral, três sítios de coordenação bidentados, onde, os seis oxigênios se situam nos vértices de um octaedro para uma melhor complexação com o ferro. Entretanto estudos correlacionando a geometria molecular e a eficiência dos ligantes ainda são muito limitados.

Este trabalho tem como objetivo mostrar a potencialidade de cálculos de mecânica molecular na compreensão dos mecanismos que regem tal complexação.

Foram realizados cálculos para uma série de complexos de Fe(III) -  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{R}_1\text{C}(\text{O})\text{N}(\text{O})\text{R}_2)^{2+}$  com ácidos hidroxâmicos substituídos em  $\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$ , onde  $\text{R}_1 = \text{CH}_3$  e  $\text{C}_6\text{H}_5$  e  $\text{R}_2 = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$  e  $\text{C}_6\text{H}_5$ .

$\text{R}_1/\text{R}_2$	$\text{CH}_3/\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_5/\text{CH}_3$	$\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5/\text{H}$	$\text{CH}_3/\text{CF}$
Fe-O(N) (Å)	2,0403	2,0349	2,0315	2,0336	2,0352	2,0401
Fe-O(C) (Å)	1,9348	1,9300	1,9253	1,9291	1,9330	1,9330

Os resultados para as geometrias moleculares mostraram uma boa correlação com os estudos experimentais realizados por Crumbliss *et alli*<sup>1,2</sup>, onde é relatado o aumento da densidade eletrônica no oxigênio da carbonila favorecendo a complexação com o ferro, observado pela determinação das constantes de equilíbrio, o que está plenamente de acordo com os resultados calculados, que mostraram uma diminuição do comprimento da ligação Fe-O(C).

### Bibliografia:

- 1) Crumbliss, A.L. & Monzyk B. *J. Am. Chem. Soc.*, **101**(21), 6203, 1979.
- 2) Crumbliss, A.L. & Brink, C.P. *Inorg. Chem.* **23**, 4708, 1984.

(FUJB/FINEP)

ESTUDO DOS ESTADOS DE MAIS BAIXA ENERGIA DA MOLÉCULA DE NH<sub>2</sub>.

Emerson Allevato Furtado(PG); Edilson Clemente da Silva(PQ).

*Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UFRJ - Centro de Tecnologia  
e-mail: emerson@iq.ufrj.br*PALAVRAS-CHAVES: AMIDOGÊNIO, *AB INITIO* E ESTADO EXCITADO.

A espécie radicalar NH<sub>2</sub> (amidogênio) tem sido alvo de numerosas técnicas de investigações tanto do ponto de vista teórico como experimental, isto se devendo principalmente a seu grande potencial em estudos teóricos (e experimentais) na área de espectroscopia e, à sua relativa simplicidade estrutural.

Apesar de todo estudo já realizado, surpreendentemente, alguns dos estados moleculares mais simples da molécula de NH<sub>2</sub> não tem uma descrição estrutural totalmente elucidada, tal como o estado  $\tilde{B}^2B_2$  (segundo estado excitado da molécula).

Infelizmente, uma descrição de estados eletrônicos a partir do método dos orbitais moleculares (HFR-OM) não permite uma análise qualitativa da ligação química. Para tal, se faz necessário a utilização de metodologias que trabalhem com funções de onda mais sofisticadas, tais como: funções do tipo GVB (Generalized Valence Bond) ou Multiconfiguracional (MCSCF).

Considerando todos os cálculos realizados e a peculiar geometria do estado excitado  $\tilde{B}^2B_2$  da molécula de NH<sub>2</sub> (ângulo muito fechado e distância de ligação N-H muito grande em comparação com o estado fundamental), suspeita-se de que este estado apresenta caráter bem diferente do estado fundamental e do primeiro estado excitado da molécula.

Este caráter é sugerido para o estado  $\tilde{B}^2B_2$  da molécula de NH<sub>2</sub> por vários resultados obtidos no trabalho, sendo os maiores indícios: a ocorrência de três pares de orbitais GVB para a espécie  $\tilde{B}^2B_2$  todos diferentes entre si, logo não evidenciando a formação das ligações N-H encontradas nos outros dois estados (estado fundamental e primeiro estado excitado).

Outra forte evidência, é a representação de regiões isoprobabilísticas obtida para um dos orbitais moleculares do estado  $\tilde{B}^2B_2$ , que possui alta densidade eletrônica entre os átomos de hidrogênio e um plano nodal entre estes e o átomo de nitrogênio (observa-se isto mesmo sendo este um orbital deslocalizado), colaborando assim com a noção da existência de um forte acoplamento entre os átomos de hidrogênio, e baixo acoplamento destes com o átomo de N.

Por último, a extrema dificuldade em se calcular as frequências vibracionais para este estado, mesmo em nível MCSCF, pode ser decorrência, primeiro de que as ligações N-H são extremamente lábeis e pouco fortes, segundo, pode haver tão pouca diferença entre este estado e seus fragmentos formadores que, ao se tentar obter as frequências vibracionais, acaba conduzindo a molécula para um estado dissociativo, pois o sistema molecular do estado  $\tilde{B}^2B_2$ , provavelmente já apresentaria estrutura muito próximo desta forma dissociativa (que seria N + H<sub>2</sub>).

Assim sendo, conclui-se que para o estado excitado de valência  $\tilde{B}^2B_2$  da molécula de NH<sub>2</sub> pode-se considerar como o modelo mais interessante para descrevê-lo o de um átomo de nitrogênio sofrendo uma perturbação em sua eletrosfera de uma estrutura “quase-ligada” formada pelos átomos de hidrogênio.

## HOMOCUBYL CATION. A COMPARISON OF SEMI-EMPIRICAL AM1 AND PM3 METHODS WITH AB INITIO CALCULATIONS

J. W. de M. Carneiro (PQ) e P. R. N. de Souza (PG)

Depto de Química Inorgânica - Instituto de Química - Universidade Federal Fluminense

PALAVRAS-CHAVES: AM1, PM3, AB INITIO, HOMOCUBYL CATION

Trustful calculations of carbocations request the use of high level ab initio calculations which, due to computational cost, is necessarily limited to small systems. There is thus the need to know the efficacy of the less time consuming semi-empirical methods in calculations involving carbocations. The purpose of the present work is to compare the AM1 and PM3 methods with ab initio calculations at the HF and MP2 level as applied to the 9-homocubyl cation.

Structures 1-5 were completely optimised at the semi-empirical and ab initio levels. The results are summarised below. AM1 and PM3 agree in general except for the relative stability of structures 4 and 5. While AM1 gives 4 is the most stable, PM3 shows 4 and 5 to have similar stability. In contrast, ab initio results indicate 5 to be the most stable, with 4 at least 30 kcal/mol above. The semi-empirical methods overestimate the relative stability of the classical structure (1) as compared to the more delocalized one (3).



Relative Energies (Kcal/mol)

AM1	10.14	10.14	36.43	0.00	16,12
PM3	3.94	3.94	30.21	0.00	-0,15
HF/6-31G*	39.53	36.91	35.20	33.77	0.00
MP2/6-31G*	48.43	39.10	29.76	34.31	0.00

## ESTUDO TEÓRICO DE PEQUENOS AGLOMERADOS DE GaN

S. Guerini(PG), R. Mota(PQ) e P. Piquini(PQ)

Departamento de Física, Universidade Federal de Santa Maria, 97119-900, Santa Maria,  
RS, Brazil

PALAVRAS-CHAVES: Aglomerados, GaN, Cálculos ab initio

Nos últimos anos tem havido um crescente interesse da comunidade científica no conhecimento de sistemas de dimensões intermediárias entre moléculas diatômicas e cristais[1]. Teoricamente, a descrição das propriedades químicas e físicas destes sistemas representa um desafio, visto que o emprego de métodos de química quântica e de física de estado sólido apresentam limitações computacionais ou mesmo conceituais. Neste trabalho estudamos aglomerados mistos de gálio e nitrogênio com até seis átomos através do método de Hartree-Fock ab initio seguido da teoria de perturbação de segunda ordem. Nossos cálculos são comparados com resultados similares para aglomerados de gálio e arsênio[2]. O papel da eletronegatividade e a influência da hibridização no padrão de aglomeração destes diferentes sistemas são discutidos. Resultados para o potencial de ionização e afinidade eletrônica verticais são também apresentados. (FAPERGS, CNPq).

[1] Science, **271**, 240-242 (1996).

[2] P. Piquini, A. Fazzio e S. Canuto, Z. Phys. D **33**, 125 (1995). P. Piquini, S. Canuto e A. Fazzio, submetido para publicação.

## A CONTRIBUIÇÃO ELETROSTÁTICA DA BASE HIPERMODIFICADA Y NA ENERGÉTICA DA INTERAÇÃO CODON ANTICODON NO tRNA<sup>PHE</sup>

Araken S. Werneck<sup>1</sup> (PG), Marçal de Oliveira Neto<sup>2</sup> (PQ) e Elaine Rose Maia<sup>2</sup> (PQ).

1. Departamento de Física, Universidade de Brasília, Campus Universitário, Asa Norte, 70.910-900 - Brasília, DF.
2. Departamento de Química, Universidade de Brasília, Campus Universitário, Asa Norte, 70.910-900 - Brasília, DF

**PALAVRAS-CHAVES:** BASE HIPERMODIFICADA Y, POTENCIAIS ELETROSTÁTICOS, EMPARELHAMENTO CODON ANTICODON, tRNA<sup>Phe</sup>

Resultados *ab initio* ao nível Hartree-Fock/6-31G serão apresentados para a contribuição eletrostática da interação codon anticodon do tRNA<sup>Phe</sup>. Foi empregado um protocolo em dinâmica molecular com o objetivo de relaxar a estrutura cristalográfica estudada. Potenciais eletrostáticos devido à presença da base hipermodificada Y e de uma guanina substituída na posição 37 do tRNA<sup>Phe</sup> são comparados. Os resultados dos potenciais eletrostáticos gerados nos planos das bases que constituem o codon complementar UUC indicam uma forte estabilização quando uma base Y está presente (alcançando até 90% de contribuição) quando comparado com os resultados devido a guanina substituída. Estes resultados fornecem alguns dados moleculares sobre o mecanismo de emparelhamento codon anticodon e estão relacionados com estudos que sugerem que hipermodificação em tRNAs contribuem para a regulação genética.

## UM ESTUDO *AB INITIO* DAS CARGAS ATÔMICAS EM COMPLEXOS DE HIDROGÊNIO

Regiane de Cássia M.U. Araújo\* (PG) e Mozart N.Ramos# (PQ)

\*Departamento de Química-Universidade Federal da Paraíba-58036-300-João Pessoa - PB.

#Departamento de Química Fundamental-Universidade Federal de Pernambuco  
50739-901- Recife - PE

PALAVRAS CHAVES : *AB INITIO* , COMPLEXOS DE HIDROGÊNIO , CARGAS ATÔMICAS.

A formação de um complexo de hidrogênio é acompanhada de transferência de carga da molécula receptora de próton para a molécula com o hidrogênio deficiente de elétrons. Nos complexos aqui estudados, a transferência de carga se dá (i) de um par de elétrons não-compartilhado na molécula de HCN e (ii) de elétrons  $\pi$  na molécula de HCCH, ambos (i) e (ii), para o orbital  $\sigma^*$  de HX, dando origem aos complexos lineares de HCN-HX e aos complexos-T de HCCH-HX, respectivamente, onde X = F, Cl, CN, NC e CCH.

Consideramos duas partições de cargas atômicas para avaliar a quantidade de carga transferida, (i) as cargas padrões de Mulliken,  $q^M$ , e (ii) as cargas padrões de Mulliken corrigidas,  $q^C$ , onde essas cargas foram obtidas através dos cálculos MP2/6-311++G\*\* (i) de otimização de geometria e (ii) dos espectros vibracionais, respectivamente.

As duas partições de cargas dão origem a distribuições de cargas atômicas de diferentes magnitudes. Por exemplo, (i) para os complexos-T de HCCH-HX as cargas corrigidas mostram que a carga no carbono do acetileno torna-se menos negativa devido a complexação com HX, enquanto as cargas de Mulliken apresentam um comportamento contrário. Neste caso, a carga corrigida no átomo de carbono reflete adequadamente a transferência de carga intermolecular de  $C\equiv C$  para o orbital  $\sigma^*$  de HX. Por sua vez, as duas partições mostram que o hidrogênio de HX torna-se menos positivo após a complexação, indicando a transferência de carga para este átomo. (ii) Para os complexos lineares de HCN-HX, tanto as cargas de Mulliken quanto as cargas corrigidas apresentam o comportamento esperado quando da transferência de carga do par de elétrons não-compartilhado do nitrogênio para o orbital  $\sigma^*$  de HX, onde o átomo de nitrogênio torna-se menos negativo no complexo. Quanto ao átomo de hidrogênio de HX, as cargas corrigidas mostram que este torna-se menos positivo no complexo, enquanto as cargas de Mulliken se comportam diferentemente. Esta redistribuição de carga, quando da formação da ligação de hidrogênio, é evidenciada experimentalmente através da mudança na intensidade infravermelha de HX.

Temos ainda, para ambos os complexos, que os valores de transferência de carga, usando as cargas corrigidas,  $\Delta Q^C$ , apresentam excelente correlação com (i) a força da ligação de hidrogênio e (ii) com o deslocamento da frequência de estiramento HX, sendo este último uma observável experimental.

(CNPq, CAPES-PADCT, FACEPE e FINEP)

## POLARIZABILIDADE DE ÁTOMOS E MOLÉCULAS CÁLCULO COMPARATIVO ENTRE DFT E *AB INITIO*

Renato Medeiros (PG) e Sylvio Canuto (PQ)  
Instituto de Física - Universidade de São Paulo

Palavras Chaves: Propriedades Elétricas, Íons, MBPT, DFT

Este trabalho apresenta um estudo sistemático da determinação teórica da polarizabilidade de dipolo usando vários métodos de Teoria de Funcional de Densidade (DFT), tais como o XAVWN, BP86, BLYP, BPL e Becke3LYP, e comparamos com cálculos *ab initio* até quarta ordem em teoria de perturbação de muitos corpos ( MBPT(4) ) e também Coupled Cluster incluindo substituição simples, duplas e triplas ( CCSD(T) ). A motivação deste estudo se deve ao fato do custo computacional para sistemas muito grandes, ou seja com um número de função base muito extenso, ser muito caro uma vez que o custo escala com  $N^4$  em cálculos HF e  $N^7$  em MBPT(4) e CCSD(T). Já para o DFT este custo é bem inferior e escala com  $N^3$  de modo que se tivermos uma acuracidade comparável dos métodos de DFT com os métodos *ab initio*, poderemos ter uma vantagem computacional. Para observarmos este comportamento realizamos uma série de cálculos iniciando com sistemas pequenos e avançamos até sistemas mais complexos. Os sistemas que utilizamos foram o Li, o F, o Be, e as moléculas de H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> e a de Benzeno. Para que tivéssemos uma uniformidade nos cálculos definimos como padrão o conjunto de função base como sendo o 6-311++G\* do Gaussian 92 para todos os sistemas em todos os cálculos. Utilizamos também a opção “polar” até o nível MBPT(2) em *ab initio* e em todos os métodos de DFT. Para cálculos acima de MBPT(2) tomamos o valor do campo elétrico aplicado como sendo de  $10^{-3}$  a.u.. Entretanto para os íons negativos Li<sup>-</sup> e F<sup>-</sup> nós utilizamos um conjunto de funções base maior uma vez que estes sistemas apresentam alguma peculiaridades no cálculo de suas propriedades elétricas. De posse dos resultados obtidos para a polarizabilidade de dipolo e do tempo de CPU para cada método utilizado podemos então verificar como o Funcional de Densidade se comporta com o aumento da complexidade do sistema a ser tratado.

Agência Financiadora: CNPq e FAPESP

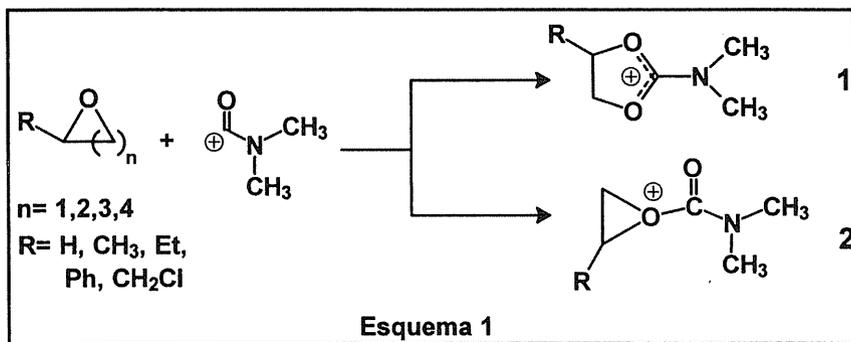
## ESTUDOS TEÓRICOS DOS MECANISMOS DE UMA NOVA REAÇÃO DE EXPANSÃO DE ANÉIS HETEROCÍCLICOS EM FASE GASOSA

Luiz Alberto B. Moraes (PG) e Marcos N. Eberlin (PQ)  
 Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP  
 Instituto de Química - CP6154 13083-970 Campinas - Brasil  
<http://thomson.iqm.unicamp.br>

“Palavras-Chave”: reações íon/molécula, cálculos *ab initio*, espectrometria de massas

A versatilidade<sup>1</sup> dos éteres cíclicos, principalmente os epóxidos, em reações orgânicas, está relacionada a sua alta reatividade, a qual é proveniente da tensão angular de seu anel heterocíclico. A literatura<sup>2</sup> descreve uma reação de expansão de anel do oxirano em anéis de quatro membros pela inserção de carbenos.

Neste trabalho estudamos na fase gasosa uma nova reação íon/molécula que ocorre pela expansão de anéis heterocíclicos. As reações de heterocíclicos neutros (epóxidos e análogos) com íons acílios (**Esquema 1**) foram realizadas através de experimentos MS<sup>2</sup> e MS<sup>3</sup> em um espectrômetro de massas pentadrupolar.



Cálculos *ab initio* ao nível MP2/6-311 G(d,p)//6-311 G(d,p) + ZPE forneceram as energias relativas dos reagentes, produtos e intermediários de reação, e permitiram a elaboração de diagramas de superfície de energia potencial, levando assim ao entendimento dos mecanismos de expansão de anel.

[FAPESP, CNPq, CENAPAD]

<sup>1</sup> McEwen; Kumli; Bladé-Font; Zanger; Vander Werf; *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 2378.

<sup>2</sup> Paquette, L. A. “*Principles of Modern Heterocyclic Chemistry*”, W. A. Benjamin, Inc. 1968.

## PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ESTRUTURAIS DE CLUSTERS DE PIRIDINA E ÁGUA

*Nestor Saavedra (PG), Sylvio Canuto (PQ)*

Depto de Física de Materias, Instituto de Física da USP.

Palavras-chave: polarizabilidades, efeito solvente, pontes de hidrogênio.

Com o advento do laser e da tecnologia fotônica, o interesse por compostos que ofereçam uma resposta não-linear a campos eletromagnéticos externos vem crescendo muito nos últimos anos. Atualmente, os compostos orgânicos vem sendo mais intensamente estudados do que os inorgânicos, devido a sua facilidade de síntese e de sua resposta não-linear ser desde já bastante promissora. No entanto, qualquer aplicação prática destas moléculas deverá ocorrer em fase condensada, devido as circunstâncias de utilização. Então, cresce o interesse pelo estudo de moléculas orgânicas neste estado, seja ele líquido ou sólido, ao contrário do que era feito até há pouco, onde o sistema era estudado apenas em fase gasosa. No nosso caso, ao estudarmos sistemas em fase líquida, a fim de obtermos as propriedades estruturais do líquido, bem como as propriedades elétricas (momento de dipolo, polarizabilidades), nos deparamos agora com os efeitos de forças intermoleculares que advêm da interação do soluto com o solvente que envolve no líquido, ocasionando o conhecido efeito solvente, que manifesta-se em várias propriedades do soluto, tal como deslocamentos no espectro (solvatocromismo), entre outros. No nosso caso, estudamos o sistema de piridina em água, haja vista que a classe das azinas, que são anéis aromáticos com os grupos CH substituídos por Nitrogênios, tem uma infinidade de dados experimentais disponíveis, fazendo com elas apresentem um bom compromisso para testar a fiabilidade do nosso modelo. Nosso método constitui em simular o sistema soluto-solvente a partir de um modelo discreto através de uma simulação de Monte Carlo desenvolvido no programa DICE. Conseguimos então as estruturas formadas pela água ao redor da molécula de piridina, onde observamos que este sistema privilegia a formação de pontes de hidrogênio entre as moléculas de água tanto com o nitrogênio da piridina como com a nuvem de elétrons  $\pi$  deslocalizados no anel aromático. Em seguida, analisamos a influência das pontes de hidrogênio nas propriedades elétricas da piridina, através de cálculos *ab initio* feitos no programa GAUSSIAN 94. Os resultados obtidos nessa parte apontam para uma não aditividade entre as propriedades das moléculas do soluto e do solvente.

FAPESP.

**ESTUDO FATORIAL DA ESTABILIDADE CONFORMACIONAL DOS  
CIS E TRANS – DIHALOETILENOS (F e Cl)**

João Bosco P. da Silva (PG)

Departamento de Química Fundamental – UFPE – 50760.901 - Recife (PE)

**PALAVRAS-CHAVES:** ESTABILIDADE, 1,2-DIHALOETILENOS, *AB INITIO*

Quando alguém compara dois isômeros rotacionais, naturalmente se questiona: qual é o isômero mais estável? Mesmo em sistemas simples, considerações baseadas em argumentos estéricos e eletrostáticos podem ir contra ao senso químico comum. Um exemplo típico é a maior estabilidade em fase gasosa da forma *cis* dos 1,2 dihaloetilenos (F e Cl), relativo a forma *trans*.

Neste estudo realizamos cálculos *ab initio* da diferença de energia entre as formas *cis* e *trans* dos 1,2 – dihaloetilenos utilizando ou não funções difusas e de polarização para os conjuntos de base 6-31G e 6-311G, tanto a nível HF quanto MP2. Sobre o conjunto de dados obtido aplicamos a técnica exploratória multivariada de Planejamento Fatorial de Dois Níveis (PFDN) para a identificação e quantificação dos efeitos mais importantes no cálculo de  $\Delta E$ .

Os resultados do PFDN indicam que para os difluoroetilenos praticamente apenas dois efeitos são importantes, i.e., os efeitos principais adição de funções difusas e de polarização, sendo este último o maior deles. É interessante notar que a correlação eletrônica aqui investigada possui um pequeno efeito no cálculo de  $\Delta E$ . Para os dicloroetilenos por sua vez, os efeitos mais importantes são os efeitos principais polarização e correlação eletrônica. Neste caso, a correlação eletrônica surge como o maior dos efeitos. Em ambos os sistemas, os efeitos de interação são menores que os efeitos principais.

A partir da análise de PFDN introduzida neste trabalho é possível visualizar pela primeira vez os efeitos individuais e coletivos na função de onda para o cálculo de  $\Delta E$ , bem como compreender e confrontar de forma simplificada os resultados apresentados na literatura.

(CNPq, FINEPE, PADCT)

## CÁLCULO DA POLARIZABILIDADE DE AZO-CORANTES UTILIZANDO MÉTODOS *AB-INITIO* COM DIFERENTES CONJUNTOS DE BASE

Idelazil C. Nascimento (PG), Rogério Custódio (PQ) e Teresa D. Z. Atvars (PQ)  
Depto de Físico-Química, UNICAMP - CEP 13083-970, Campinas, São Paulo

Palavras-Chaves: AZO-CORANTES, POLARIZABILIDADE, *AB INITIO*

Azo-corantes são uma classe de substâncias com uma vasta gama de aplicações, entre elas, utilização como dispositivos com propriedades de ótica não-linear. Neste sentido, um estudo das características espectroscópicas desta classe de substâncias torna-se importante para avaliar a natureza das transições eletrônicas e da polarizabilidade destas moléculas. O objetivo desse trabalho consiste em avaliar teoricamente, através de métodos *ab initio*, a tendência qualitativa de polarizabilidade empregando dois diferentes conjuntos de base (STO-31G e 631G\*\*). As moléculas a serem analisadas são os azobenzeno e azobenzenos substituídos. Os pacotes computacionais utilizados foram GAMESS e Gaussian 94. As geometrias dessas espécies moleculares foram completamente otimizadas com os respectivos conjuntos de base em nível Hartree-Fock.

Os valores da polarizabilidade calculados, usando o conjunto de base STO-3G para os azobenzenos substituídos (amarelo de metila (AM), amarelo de alizarina R (AR), amarelo de alizarina G (AG) e vermelho de metila (VM)) mostraram um leve aumento no valor da polarizabilidade ( $\alpha$ ) para os corantes AM, AG e VM, quando passamos da configuração *cis* ( $0^\circ$  entre os dois anéis benzênicos) para  $90^\circ$ , com posterior diminuição do valor quando na configuração *trans* ( $180^\circ$  entre os dois anéis benzênicos). Já com o conjunto de base 631G\*\* ocorre um aumento significativo para AR e VM quando passamos de *cis* para *trans*, passando por  $90^\circ$  e, para AM e AG o valor de  $\alpha$  se mantém constante de  $0^\circ$  para  $90^\circ$  aumentando quando para  $180^\circ$ . A diferença nas tendências observadas nos valores das polarizabilidades calculados sugerem que os conjuntos de base não podem ser restritos a funções de base mínima nem mesmo para previsão de tendências qualitativas.

FAPESP, CNPq

# MODELOS ANALÍTICOS E NUMÉRICOS PARA ESTUDO DE ESPALHAMENTO MULTICANAL

EMILSON F. FONSECA (PG), JOAQUIM J. SOARES NETO (PQ)

Departamento de Física - Universidade de Brasília; 70910-900 Brasília-DF

PALAVRAS-CHAVES: ESPALHAMENTO MULTICANAL, ESPALHAMENTO REATIVO,  
MATRIZ  $\mathbf{R}$

O objetivo deste trabalho é estudar o espalhamento reativo usando a formulação variacional da matriz  $\mathbf{R}$ . Resolvemos o problema de espalhamento multicanal para alguns modelos analíticos e numéricos visando o completo entendimento de como ocorre uma reação química em seus mínimos detalhes.

(Capes)

## ESTRUTURA E NÍVEIS EXCITADOS DOS LIGANTES 3-NH<sub>2</sub>pic E O-phen EM COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS

M. E. de Mesquita<sup>a</sup> (PG), G. B. da Rocha<sup>b</sup> (PG), G. F. de Sá<sup>b</sup> (PQ) e A. M. Simas<sup>b</sup> (PQ)

<sup>a</sup>Departamento de Química, UFS, 49100-000, São Cristóvão, SE

<sup>b</sup>Departamento de Química Fundamental, UFPE 50.590-470, Recife. PE

**PALAVRAS CHAVES:** SMLC/AM1, ESPECTROSCOPIA, LANTANÍDEOS

Recentemente desenvolvemos o modelo SMLC/AM1 (Sparkle Model for Lanthanide Complexes/AM1) e o implementamos no MOPAC 93. Agora é possível a predição de geometrias destes complexos - seus monocristais são difíceis de serem obtidos experimentalmente - e de seus estados excitados e espectros eletrônicos.

Neste trabalho foram previstas as estruturas dos complexos Eu(3-NH<sub>2</sub>pic)<sub>3</sub>.O-phen e do Gd(3-NH<sub>2</sub>pic)<sub>3</sub>.O-phen, onde 3-NH<sub>2</sub>pic e O-phen representam, respectivamente, o ácido 3-aminopicolínico e a 1,10-fenantrolina. O modelo SMLC/AM1, seguido do o INDO/S CI, foi utilizado no cálculo dos espectros eletrônicos e estados excitados dos ligantes. Tais dados (ver tabela abaixo) são úteis, por exemplo, para estudos da taxa de transferência de energia ligante-metal.

### Resultados experimentais e teóricos dos espectros eletrônicos de absorção e emissão dos ligantes 3-NH<sub>2</sub>pic e 1,10-fenantrolina nos compostos dos íons Eu<sup>+3</sup> e Gd<sup>+3</sup>

Absorção (cm <sup>-1</sup> )	Eu(3-NH <sub>2</sub> pic) <sub>3</sub> phen		Gd(3-NH <sub>2</sub> pic) <sub>3</sub> phen
Teórico	44642	37453	30581
Experimental (em etanol)	43668	39215	28248
Emissão (cm <sup>-1</sup> )			
Teórico			24113      17990
Experimental (sólido)			23809      18867

Os resultados teóricos para o espectro de emissão comprovam a capacidade de predição do modelo SMLC/AM1 e evidenciam a ressonância do nível triplete excitado de maior intensidade (18867 cm<sup>-1</sup>) com o nível <sup>5</sup>D<sub>1</sub> do íon Eu<sup>+3</sup> (18700 cm<sup>-1</sup>). As discrepâncias para os espectros de absorção são devidas ao efeito do solvente, no caso, etanol.

(CNPq, FINEP, PADCT, CAPES/PICD, FACEPE)

## EXCITAÇÕES VIBRÔNICAS DE VALÊNCIA DO CS

Marcus H. Campino\* (IC), Itamar Borges Jr\*\* (PG), Alexandre B. da Rocha\* (PG),  
e Carlos E. Bielschowsky\* (PQ)

\* Instituto de Química (UFRJ), \*\* Instituto de Física (UFRJ)

PALAVRAS CHAVES: ESPECTROSCOPIA. FORÇA DO OSCILADOR ÓTICA E  
EXCITAÇÃO ELETRÔNICA

A espectroscopia eletrônica do CS ainda não foi suficientemente explorada, encontrando-se em aberto diversas questões relacionadas com atribuições e intensidades das bandas vibrônicas observadas com espectroscopia ótica. O estudo desta molécula, encontrada em uma série de ambientes astrofísicos, como nuvens interestelares densas, cometas e estrelas ricas em carbono é feito através da análise do espectro ótico emitido.

Do ponto de vista experimental, apenas o processo de excitação do estado fundamental a estados vibrônicos do estado  $A^1\Pi$  foi explorado com algum detalhe, com a determinação da posição da série vibrônica e intensidades óticas<sup>(1)</sup>. Os resultados dos demais estados não apresentam resolução vibracional suficiente, com atribuições pouco detalhadas.

A configuração do CS no estado fundamental é  $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 5\sigma^2 6\sigma^2 7\sigma^2 1\pi^4 2\pi^4$ . Neste trabalho estamos determinando a posição e força do oscilador ótica para os quatro mais importantes processos de excitação do CS, correspondendo, em uma visão monoconfiguracional, a dois processos de excitação a estados finais de simetria  $\Pi$ ,  $A^1\Pi$  ( $7\sigma \rightarrow 3\pi$ ) e  $1^1\Pi$  ( $2\pi \rightarrow 8\sigma$ ), e para três estados finais de simetria  $\Sigma$ ,  $A^1\Sigma^+$  ( $2\pi_{x,y} \rightarrow 3\pi_{x,y}$ )<sup>(2)</sup>,  $1^1\Sigma^-$  ( $2\pi_{x,y} \rightarrow 3\pi_{y,x}$ ), e  $2^1\Sigma^+$  ( $7\sigma \rightarrow 8\sigma$ ), sendo 1 e 2 estados cuja atribuição com o espectro experimental ainda está sendo estudada.

Os estados eletrônicos são descritos no contexto da aproximação de Born-Openheimer através de uma função de onda *ab-initio* Hartree-Fock seguido de Interação de Configurações (HF-CI). Os estados fundamental e excitados são considerados independentemente, ou seja, não utilizamos a aproximação de caroço congelado, resultando em funções de onda para os estados fundamental e excitados não ortogonais. Os elementos de matriz de transição de dipolo que resultam na força de oscilador ótica são determinados através de um processo de biortogonalização. Não utilizamos a aproximação de Franck-Condon, determinando os elementos de matriz de dipolo ao longo da curva de potencial.

Ja' obtivemos as energias de transição dos estados mencionados em nível Hartree-Fock:  $A^1\Pi$  (4,834 eV),  $1^1\Pi$  (8,943 eV),  $A^1\Sigma^+$  (8,909 eV),  $1^1\Sigma^-$  (4,688 eV), e  $2^1\Sigma^+$  (8,158). Para o estado  $A^1\Pi$  também já obtivemos a energia de transição em nível CI de 5,306 eV e a força de oscilador ótica em nível CI de  $0.6335 \times 10^{-1}$ .

Estes resultados serão utilizados, em colaboração com a Profa. Heloisa Boechat Roberty (O.V.), na determinação da abundância do CS em uma série de cometas.

1- T. A. Carlson *et al.*, Chem. Phys. 42, 81 (1979)

2- J.M. Robbe and J. Schamps, J. Chem. Phys. 65, 5420 (1976)

## ESTUDO TEÓRICO DE COMPLEXOS DINUCLEARES DE RUTÊNIO

L. W. C. PAES(PG), R. B. FARIA(PQ), J. O. MACHUCA-HERRERA(PQ) e

S. de P. MACHADO(PQ)

*Laboratório de Química Inorgânica Computacional*

*Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química-UFRJ*

**PALAVRAS-CHAVES:** COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO, EXTEND HÜCKEL, RUTÊNIO.

Grande importância tem sido dada aos compostos binucleares de Ru contendo a ponte  $\mu$ -oxo como compostos modelo para as metano-monoxigenases e hemeritrinas, que contêm o núcleo Fe-O-Fe. Além disso, a labilidade dos ligantes *trans* dos compostos dinucleares de rutênio contendo a ponte  $\mu$ -oxo, tem sido um grande impulsionador dos estudos cinéticos nesses compostos. A compreensão desse *efeito trans* ainda carece de uma discussão aprofundada dos orbitais moleculares envolvidos nas ligações do núcleo Ru-O-Ru, em especial, das ligações  $\pi$ .

Nesse trabalho apresentamos os resultados dos cálculos de orbitais moleculares para o complexo dinuclear de rutênio(IV),  $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4+}$ , empregando-se o método Extended Hückel<sup>1</sup>, largamente utilizado nos cálculos de compostos de coordenação. Até então, só era conhecido um único diagrama qualitativo elaborado por Dunitz e Orgel<sup>2</sup> o qual tem tido uso abusivo na literatura<sup>3,4,5</sup> sem que fosse até agora confirmado por qualquer tipo de cálculo. Os cálculos foram feitos empregando-se a geometria experimental,  $D_{4h}$ , considerando-se o composto diamagnético com a ligação Ru-O-Ru linear<sup>6</sup>, e considerando todos os átomos de cloro.

Os resultados obtidos confirmaram, na sua maior parte, o diagrama qualitativo elaborado por Dunitz e Orgel, considerando apenas as interações  $\pi$  entre os dois átomos de Ru e o oxigênio. Como resultado obtivemos a seguinte seqüência calculada para os orbitais de fronteira:  $(5E_g)^4 (6E_g)^4 (2B_{2g})^2 (2B_{1u})^2 (7E_u^*)^0$ , com os orbitais  $(6E_g)^4 (2B_{2g})^2 (2B_{1u})^2$  praticamente degenerados.

Comparando-se com a seqüência dos orbitais de fronteira de Dunitz e Orgel,  $(E_u^b)^4 (E_g)^4 (B_{2g})^2 (B_{1u})^2 (E_u^*)^0$ , observa-se a concordância para o LUMO, assim como para o conjunto dos orbitais aproximadamente degenerados  $(E_g)^4 (B_{2g})^2 (B_{1u})^2$ . O orbital  $E_u^b$  aparece como  $1E_u$  uma vez que o esquema de Dunitz e Orgel considerou apenas o sistema  $\pi$ . Na seqüência calculada nesse trabalho, o orbital  $(5E_g)^4$  envolve apenas orbitais  $\pi\pi$  dos átomos de Cl. Com base no diagrama calculado podemos atribuir as transições eletrônicas (nm;  $\epsilon$  entre parênteses) 714(60), 479(5.200), 375 (10.000) e 254 (22.200) como sendo  $E_u^* \leftarrow B_{1u}$ ,  $E_u^* \leftarrow B_{2g}$ ,  $E_u^* \leftarrow E_g$  e  $E_u^* \leftarrow E_g$ , podendo-se caracterizar pela primeira vez essa última transição como uma transferência de carga metal (Ru  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ )  $\leftarrow$  ligante (Cl,  $\pi\pi$ ). A natureza do LUMO ( $E_u$ ), se revela como sendo um orbital antiligante de natureza  $\pi$  entre os átomos de oxigênio e rutênio, o que explicaria a não existência de compostos do tipo  $(X_5\text{Ru}^{\text{III}}\text{-O- Ru}^{\text{III}}\text{X}_5)^{6-}$ , pois a adição de elétrons no  $E_u$  desestabilizaria o sistema  $\pi$  da ponte.

### REFERÊNCIAS:

- 1- HOFFMANN, R.E. *J.Chem.Phys.*, 1963, 39, 1397.
- 2- DUNITZ, J. D.; ORGEL, L. E. *J. Chem. Soc.* 1953, 2594.
- 3- SAN FILIPO Jr., J.; FAGAN, P. J.; DI SALVO, F. J. *Inorg. Chem.* 1977, 16, 1016.
- 4- CLARCK, R. J. H.; FRANKS, M. L.; TURTLE, P. C. *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 2473.
- 5- CAMPBELL, J. R.; CLARK, R. J. H. *J. C. Soc. Faraday II* 1980, 1103.
- 6- DELOUME, J.-P.; FAURE, R.; THOMAS-DAVID, G. *Acta Cryst.* 1979, B35, 558.

(FAPERJ, FINEP, FUJB, CNPQ)

**OBSERVATION OF NONE STANDARD BEHAVIOUR OF ARGON 3S  
SATELLITES USING DETUNED EXCITATION**

O. Björneholm<sup>1</sup> (PQ), R. R. T. Marinho<sup>2</sup> (PG), A. Naves de Brito<sup>2</sup> (PQ), S. Sudin<sup>1</sup>  
(PQ), S. Svensson<sup>1</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Department of Physics, Uppsala University Box 530, S-751 21, Uppsala Sweden

<sup>2</sup>Department of Physics, Brasilia University, 70910-900 Brasilia-DF, Brazil

**KEY-WORDS:** RESONANT AUGER , SYNCHROTRON RADIATION, DETUNING

We have recorded the Argon resonant Auger spectra of the 3s satellites when detuning the excitation photon energy around the  $2p_{3/2}^{-1} 4s$  resonance. Recently a collapse of the vibrational structure in the Auger Raman spectrum of CO when the photon energy was detuned from the  $C1s \rightarrow \pi^*$  resonance was observed [1]. While the time scale for the nuclear motion is considerably slower than for electronic decay, it is still a question whether detuned excitation would play a role on the faster electronic processes.

Our experiments in Argon show photon energy dependence of some 3s satellite lines strictly different from the resonant absorption spectrum. Furthermore, the intensity of these peaks showed an asymmetric behaviour for photon energies below and above the  $2p_{3/2}^{-1} 4s$  resonance. A full analysis of the present spectra will be presented in the conference.

<sup>1</sup>S. Sudin, F. Kh. Gel'mukhanov, H. Ågren, S. J. Osborne, A. Kikas, O. Björneholm, A. Ausmees, and S. Svensson, Phys. Rev. Lett., in press (1997)

**ESTUDO DA RELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA QUÍMICA E DECOMPOSIÇÃO  
TÉRMICA DE PESTICIDAS.** Francisco Manoel dos Santos Garrido (PQ) e Luciana Jansen  
de Oliveira Figueiredo (PQ), Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química/UFRJ.  
**PALAVRAS-CHAVE:** PESTICIDAS, CÁLCULO SEMI-EMPÍRICO, QUIMIOMETRIA.

Pouco se conhece sobre as relações entre estrutura química e comportamento térmico, o que objetivamos neste trabalho. Foram escolhidos alguns pesticidas: Propazin, Prometrin, Prometon, Simazin, Atrazina, Dieldrin, Endrin, Aldrin, DDT, Metoxiclor e DDE.

Os dados sobre estrutura eletrônica foram obtidos por cálculos semi-empíricos de orbitais moleculares (AM1 e PM3) enquanto que os dados sobre comportamento térmico foram obtidos experimentalmente por Catalani e colaboradores<sup>1</sup> (curvas de TGA e DSC). Análise multivariada, via análise de componentes principais e separação hierárquica por graus de similaridade (pacote ARTHUR), foi utilizada para relacionar estrutura química e comportamento térmico. As variáveis escolhidas foram: energia de HOMO, momento dipolar, carga sobre sítios selecionados, temperatura de decomposição e energia de ativação relacionada à decomposição térmica.

As duas primeiras componentes principais respondem por 71% da variância total dos dados e mostram separação em dois grupos; energia do HOMO, cargas sobre sítios selecionados e temperatura de decomposição são as variáveis de maior peso nesta separação; a análise do dendrograma corrobora a análise de componentes principais, mostrando que este tipo de análise é razoável.

(1)- F. Rodante, G. Marrosu e G. Catalani, *J. Thermal Analysis*, **38** (1992), 2669.

(Agradecemos a infra-estrutura computacional cedida pelo Prof. Marco A. Chaer Nascimento).



## DETERMINAÇÃO TEÓRICA DA TEMPERATURA $\theta$ PARA SISTEMAS BINÁRIOS COMPOSTOS DE SOLVENTE E POLÍMERO

José André T. Azevedo(PG); Márcio J. E. de M. Cardoso(PQ); Edilson C. da Silva(PQ).

*Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UFRJ  
e-mail: zeandret@iq.ufjf.br*

### PALAVRAS-CHAVES: POLÍMERO, SOLUÇÕES E TEMPERATURA TETA.

O trabalho tem por objetivo determinar teoricamente a temperatura  $\theta$  para sistemas binários compostos de solvente e polímero, pela utilização do modelo Flory-Huggins acoplado a uma metodologia de simulação molecular para determinação dos parâmetros energéticos de interação<sup>1</sup>. A temperatura  $\theta$  é definida como a temperatura em que a energia livre de Gibbs de diluição, em excesso, é zero. Pela teoria de Flory-Huggins<sup>2</sup>:

$$\Delta G_m = (\phi_1/x_1) \ln \phi_1 + (\phi_2/x_2) \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \quad \text{e} \quad \chi = z \Delta w_{12}/RT \quad (1)$$

onde  $\phi_1$  e  $\phi_2$  são frações volumares,  $z$  é o número de coordenação de rede e  $\Delta w_{12}$  é a energia de mistura.

Temos a seguinte dependência entre temperatura crítica de miscibilidade ( $T_c$ ), grau de polimerização ( $x$ ) e temperatura  $\theta$ :

$$1/T_c = (1/\theta)(1 + (1/\varphi)(1/x^{1/2} + 1/2x)) \quad (2)$$

onde  $\varphi$  é o parâmetro entrópico. Este parâmetro se relaciona com o parâmetro entálpico ( $\kappa$ ) e com o parâmetro energético de interação ( $\chi$ ) através das seguintes equações:

$$\chi = \frac{1}{2} - (\varphi - \kappa) \quad (3)$$

$$\kappa/\varphi = \theta/T \quad (4)$$

Através das equações 2, 3 e 4 obtemos os valores de temperatura  $\theta$ ,  $\kappa$ ,  $\varphi$  e  $\chi$ .

Os sistemas estudados foram poliisobutileno (PIB) com diisobutil cetona e etil benzeno, poliestireno (PS) com etil benzeno e ciclohexano e polimetacrilato (PMMA) de metila com heptanona-4. Os resultados obtidos e os valores experimentais de literatura são apresentados na tabela abaixo:

Sistemas	$\theta$ (K)	$\theta$ (K)	$\varphi$	$\varphi$	$\kappa$	$\kappa$	$\chi$	$\chi$
	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.
PIB - etil benzeno	251	247	0.14	0.09	0.1156	0.0747	0.4756	0.4846
PIB - diisobutil cetona	331	335	0.05	0.06	0.0591	0.0624	0.5057	0.5069
PS - etil benzeno	156	162	0.11	0.03	0.0610	0.0172	0.4510	0.4856
PS - ciclohexano	307	302	0.13	0.10	0.1297	0.1005	0.4997	0.5013
PMMA - heptanona-4	307	293	0.08	0.09	0.0815	0.0863	0.5015	0.4985

(CAPES)

**Desenho de Inibidores do Agente Coagulante de Sangue  $\beta$ -factor XII-a**

A. Melo <sup>\*</sup>, M.J. Ramos <sup>\*</sup>, W.B. Floriano <sup>#</sup>, N. Reuter <sup>+</sup>, G. Monard <sup>+</sup>, J.A.N.F. Gomes <sup>\*</sup>, J.F.R. Leão <sup>\*</sup>, A.L. Magalhães <sup>\*</sup>, B. Maignet <sup>+</sup>, A. Cartier <sup>+</sup> e M.A. Chaer Nascimento <sup>#</sup>

<sup>\*</sup> Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre 687, 4150 Porto, Portugal ; <sup>#</sup> Instituto de Química da UFRJ, Departamento de Físico-Química, Rio de Janeiro, RJ 21949-900 ; <sup>+</sup> Laboratoire de Chimie Théorique UA CNRS 510, Université de Nancy I, B.P. 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy, Cedex, France.

**PALAVRA CHAVE : MODELAGEM DE ENZIMAS**

O processo de coagulação sanguínea é bastante complexo e envolve uma série de reações em cascata, das quais participa o agente  $\beta$ -factor XII-a. Sua sequência de amino-ácidos é conhecida experimentalmente mas pouco se sabe sobre sua estrutura tridimensional, devido à dificuldade de obtenção de RX. Portanto, a primeira etapa de um estudo que visa desenhar possíveis inibidores daquele agente é necessariamente a de construção de um modelo tridimensional do fator  $\beta$  XII-a. Esta enzima apresenta alto grau de homologia com a tripsina ( apesar da grande diferença de tamanho entre elas ) para a qual se conhece um inibidor natural, o BPTI. Apesar do alto grau de homologia, o BPTI não inibe o fator XII-a. Entretanto, um estudo detalhado das interações responsáveis pela estabilidade do complexo tripsina-BPTI pode dar informações importantes sobre a natureza das forças que deveriam estar presentes em complexos do fator XII-a com seus possíveis inibidores.

Nesta comunicação apresentamos os resultados, até aqui obtidos, das diferentes etapas envolvidas no processo de modelagem de um inibidor do fator XII-a , a saber : a) obtenção de um modelo tridimensional do fator ; b) estudo detalhado da região de contato entre o BPTI e a tripsina. Na obtenção do modelo tridimensional, diferentes campos de força (CF) foram utilizados, com o intuito de verificar como a escolha do CF afeta os detalhes estruturais da enzima, principalmente na região do sítio ativo. Os estudos das interações específicas no sistema tripsina-BPTI envolveram cálculos de energia livre de ligação, associada com mutações (CHARMM15), a modelagem do processo de transferência de próton ( MP2/6-31G\*\*) em sistemas modelo e a modelagem do mecanismo de inibição da tripsina pelo BPTI (LSCF). Com base nestes resultados, é proposto um modelo sintético para um possível inibidor do fator XII-a. ( CNPq, Finep, EEC ).

## ESPECTRO VIBRACIONAL DO ACETILENO VIA MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO

Paulo H. Acioli [PQ] e J. J. S. Neto [PQ]

*Departamento de Física, Universidade de Brasília, Brasília- DF- 70.910-900, Brasil*

**Palavras-Chaves:** Estados Vibracionais, Moléculas Tetra-atômicas, Monte Carlo Quântico

Neste Trabalho reportamos resultados de cálculos de Monte Carlo Quântico para os estados excitados vibracionais da molécula de HCCH em sua conformação linear (acetileno). Usamos as técnicas de integração de Monte Carlo para calcular os elementos de matriz da Hamiltoniana completa. Usando a técnica de amostragem correlacionada e a técnica de Monte Carlo de difusão, nós projetamos os estados excitados à partir das funções de base iniciais. Testamos o método nas moléculas tri-atômicas de H<sub>2</sub>O, HCN e H<sub>3</sub><sup>+</sup>, onde a concordância com os métodos tradicionais e com experimento é excelente. Nós comparamos os nossos resultados para HCCH com experimento e com outros estudos teóricos e acreditamos que nossos resultados sejam dos mais acurados. (CNPq)

CONSTRUÇÃO DE CONJUNTOS DE FUNÇÕES DE BASE  
ADAPTADOS A PSEUDOPOTENCIAL PARA FUNCIONAL DE DENSIDADE

NELSON HENRIQUE MORGON (PQ)

Instituto de Química - UNICAMP

**PALAVRAS-CHAVES:** afinidade por próton, funções de base, funcional de densidade

O desenvolvimento de técnicas aplicadas a cálculos teóricos deve contemplar basicamente dois aspectos: 1) - precisão nos resultados, quando comparados a valores experimentais bem definidos, e 2) - aplicabilidade a sistemas químicos de interesse, considerando os recursos computacionais disponíveis. Deste modo, com o desenvolvimento de conjuntos de funções de base compactos e de boa qualidade obtidos usando o método da coordenada geradora e a teoria do funcional de densidade, representando-se os elétrons internos por pseudopotencial, objetiva-se satisfazer os dois aspectos acima. O funcional utilizado foi, para o termo de troca, o de Becke, combinado ao de correlação não local dado pela expressão de Perdew (Becke3P86). Aplicação das bases construídas no cálculo de próton afinidade de um conjunto de hidretos forneceram desvios médio e absoluto médio em relação aos resultados experimentais de 3,2 e 2,2  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectivamente, comparados com 5,8 e 2,8  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para G2(MP2). A obtenção de conjuntos de base de boa qualidade deve-se graças ao uso de pseudopotencial na representação dos elétrons internos, cuja definição do corte se dá através da análise da função peso do MCG, bem como pela correção do caráter difuso de sistemas aniônicos corrigidos pela adição de funções extras.

[CENAPAD/SP - CNPq - FAPESP]

## Energias de Transição e Forças de Oscilador Ótico para Excitações de Camada Interna, e Constantes Espectroscópicas para Moléculas de $N_2$ com *Quarks*

André Gustavo Horta Barbosa(PG) e Marco Antonio Chaer Nascimento(PQ)

Instituto de Química, Departamento de Físico-Química - UFRJ

### PALAVRAS-CHAVES: QUARK, EXCITAÇÃO DE CAMADA INTERNA

Em 1964 Gell-Mann e Zweig propuseram a existência de uma nova partícula elementar, denominada *quark*, de carga fracionária  $\pm 1/3$  ou  $\pm 2/3$ . Desde então, várias experiências foram propostas e realizadas com o intuito de se observar a existência destas partículas. Essas experiências podem ser classificadas em dois tipos: a) aquelas que tentam liberar um *quark* do interior de um núcleon, usando para tal aceleradores de partículas de altíssima energia ou b) aquelas que tentam observar alterações em alguma propriedade físico-química de átomos ou moléculas que pudessem ter associado *quarks* livres em seus núcleos. Até hoje nenhuma experiência do primeiro tipo foi capaz de revelar diretamente a existência de um *quark*. Para que experiências do segundo tipo possam ser bem-sucedidas, seria importante poder prever, teoricamente, possíveis alterações nas propriedades de átomos ou moléculas com *quarks* associados. A aplicação de técnicas de Química Quântica ao estudo dessas espécies pode revelar alterações nas suas propriedades, sugerindo experiências a serem realizadas, com a finalidade de identificar a presença de *quarks* livres na matéria. Neste trabalho examinamos as transições de caroço ( $1\sigma_{g,u} \rightarrow 1\pi_g$ ) na molécula de  $N_2$ . Os elétrons mais internos, por estarem mais próximos dos núcleos, sentem mais fortemente a influência da carga fracionária. Embora as transições de caroço possam ser menos intensas que as transições de valência, isto pode ser compensado experimentalmente com a utilização de fontes intensas de radiação (sincrotron) na frequência apropriada, ditada pelo cálculo teórico. Foram determinadas também as constantes espectroscópicas para os dois sistemas considerados, corrigindo-se a massa dos núcleos para a presença do quark. (Capes, CNPq, Finep, Faperj)

Excitation	$\Delta E$ (eV)	OOS
N—N		
$1\sigma_u \rightarrow 1\pi_g$	402.55	0.20
$1\sigma_g \rightarrow 1\pi_g$	402.62	
N(+1/3)—N(-1/3)		
$1\sigma\{N(+1/3)\} \rightarrow 2\pi$	445.00	0.11
$2\sigma\{N(-1/3)\} \rightarrow 2\pi$	363.25	0.15
N(+2/3)—N(-2/3)		
$1\sigma\{N(+2/3)\} \rightarrow 2\pi$	489.35	0.21
$2\sigma\{N(-2/3)\} \rightarrow 2\pi$	325.57	0.12

## POTENCIAL DE TROCA E CORRELAÇÃO DE ÍONS NEGATIVOS

A. C. Pedroza [PQ] e Paulo H. Acioli [PQ]

*Departamento de Física, Universidade de Brasília, Brasília- DF- 70.910-900, Brasil*

Palavras-Chaves: Íons negativos, Potencial de troca e correlação, Monte Carlo Quântico,

Efeitos de correlação eletrônica desempenham um papel fundamental em íons negativos, haja visto que estes não são estáveis do ponto de vista de cálculos de campo auto-consistente. Neste trabalho encontramos potenciais de troca e correlação acurados para os íons negativos  $H^-$ ,  $Li^-$ ,  $B^-$  e  $C^-$ . O procedimento adotado é de obter o potencial de troca e correlação da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) cuja solução da equação de Kohn-Sham correspondente reproduz a densidade eletrônica obtida a partir de cálculos acurados para estes íons. Para obtenção das densidades usamos o método Monte Carlo quântico que trata os efeitos de correlação eletrônica de maneira direta e acurada para sistemas variando de pequenos átomos até sólidos e superfícies. Teste para o átomo de berílio mostra concordância qualitativa com potencial de troca e correlação obtido de densidade gerada em cálculos de interação de configuração [CI] extremamente acurados. Nossos resultados para os íons negativos são bastante acurados e podem ser usados para teste e desenvolvimento de novas aproximações não-locais para o potencial de troca e correlação.

## ENSINO A DISTÂNCIA DE TÉCNICAS COMPUTACIONAIS EM QUÍMICA

Carlos E. Bielschowsky (PQ), Aline R. Martins (IC), Edilson Clemente (PQ), Graciela Arbilla (PQ) e Marcio Estillac (PQ)  
Departamento de Físico-Química, Instituto de Química da UFRJ

**PALAVRAS CHAVES:** ENSINO DE QUÍMICA TEÓRICA, ENSINO A DISTÂNCIA

Há cerca de quatro anos implementamos no Departamento de Físico-Química da UFRJ a disciplina eletiva de Graduação “Técnicas Computacionais em Química”, cuja descrição pode ser encontrada na ref 1. Esta disciplina aborda práticas teóricas em química tais como cálculo de função de onda, determinação de grandezas espectroscópicas e cálculos com mecânica molecular e cinética química.

Estamos redesenhando o curso com uma tecnologia de ensino interativo à distância, que permitirá sua utilização remota por alunos de outros Institutos da UFRJ e de outras Instituições de Ensino Superior Brasileiras. Visamos estruturar um ensino à distância interativo, com a criação de grupos de discussão entre os alunos e entre alunos e professores bem como favorecer o ensino/aprendizagem com ênfase na experimentação.

Nossa opção de software foi o Notes da Lotus, em particular o aplicativo Learning Space recentemente lançado. Esta ferramenta permite ao aluno consultar roteiros, bibliografia, executar códigos computacionais e também escrever relatórios e comunicar com o professor e seus colegas de disciplina.

O curso apresenta para o aluno quatro “espaços virtuais”: No primeiro, com o nome de *schedule*, estão colocados os roteiros e a dinâmica do curso em termos de práticas computacionais. No segundo, *media center*, está o acesso aos simuladores (códigos computacionais de química quântica, espectroscopia, cinética química, etc) bem como disponibilizada a literatura pertinente. O terceiro, *Course Room*, é o canal onde se estrutura a comunicação entre alunos, entre alunos e professores bem como são passados os relatórios finais. No quarto, *Profiles*, estão colocados o perfil (texto, fotos) das pessoas que participam do curso, alunos e professores.

Considerando a infra-estrutura de comunicação de rede que dispomos no momento, optamos em enviar o software necessário ao curso para sua colocação no micro dos alunos, ficando a comunicação via rede restrita a transmissão de textos e gráficos.

1. C.E. Bielschowsky, G. Arbilla e D. Togacshi, Química Nova 17, 234 (1994)

## ESTUDO SEMI-EMPÍRICO DA TRANSFERÊNCIA INTRAMOLECULAR DE PRÓTON NO ESTADO EXCITADO NO 2-(2-HIDROXIFENIL)BENZOXAZOL

*Rodrigo S. Iglesias (PG), Valter Stefani(PQ), Paolo R. Livotto(PQ).*

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química -  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

PALAVRAS-CHAVES: AM1, ESIPT, 2-(2-Hidroxifenil)benzoxazol.

Moléculas que apresentam transferência protônica intramolecular no estado excitado (ESIPT) possuem espectro de emissão com grande deslocamento de Stokes, por isto têm alto interesse fotofísico, com aplicação na geração de laser e como estabilizadores UV. Neste trabalho realizou-se um estudo teórico da reação de transferência intramolecular do próton no 2-(2-hidroxifenil)benzoxazol (HBO), utilizando o método semi-empírico AM1. Os cálculos foram realizados utilizando o programa MOPAC 7.0. Foram feitos cálculos de otimização geométrica das formas enólica (HBO-E) e cetônica (HBO-K) da molécula, nos estados fundamental ( $S_0$ ), singlete ( $S_1$ ) e triplete ( $T_1$ ). Obteve-se também o estado de transição (TS) nos três estados eletrônicos. Os resultados obtidos são apresentados na tabela abaixo:

	Energia (Kcal/mol)		
	$S_0$	$S_1$	$T_1$
HBO-E	14,74	107,73	67,13
HBO-K	23,81	71,11	57,62
TS	43,78	118,41	93,27

Os resultados indicam que a forma cetônica é estabilizada em 36,3 Kcal/mol no singlete excitado e 9,5 Kcal/mol no triplete excitado. O processo de transferência protônica via estado triplete apresenta uma barreira de 26,1 Kcal/mol enquanto no estado singlete esta barreira é de 10,7 Kcal/mol, indicando o mecanismo via singlete como mais provável.

[FAPERGS]

## UM ESTUDO COMPARATIVO SOBRE ANIQUILAÇÃO DE PÓSITRONS EM GASES MOLECULARES DE $N_2$ E $C_2H_2$

José S. E. Germano \*, Euclimar P. da Silva ☆, Cláudia R. C. Carvalho e Marco A. P. Lima

Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, 13083-970, Campinas, SP

\* Departamento de Física, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, CTA, 12228-900, S. J. Campos, SP

☆ Departamento de Física, Universidade Federal do Ceará, 60455-760, Fortaleza, CE

Estudos sobre espalhamento de pósitrons de baixa energia contra alvos moleculares tornou-se interessante nos últimos anos, principalmente depois do desenvolvimento da técnica de estabilização de nuvens de pósitrons [1], que permite efetuar medidas de taxa de aniquilação de pósitrons em ambientes moleculares. O parâmetro de aniquilação de pósitrons  $Z_{eff}$  tem sido medido para temperatura ambiente (onde a formação de positrônio livres não é permitida) para vários sistemas [2], e os resultados encontrados tem sido muito maior do que o valor clássico esperado (proporcional a  $Z$ -o número de elétrons na molécula). Recentemente, efetuamos um estudo teórico sobre espalhamento de  $e^+ - C_2H_4$  [3] onde mostramos que a formação de positrônio virtual no sistema composto (pósitron +molécula) pode explicar o valor medido de  $Z_{eff}$  (1200 [2] contra o valor teórico de 1000 [3]).

Neste congresso apresentaremos um estudo comparativo de duas moléculas isoeletrônicas:  $N_2$  e  $C_2H_2$ . O parâmetro de aniquilação para  $N_2$  é 30.5 [2] e para  $C_2H_2$  não

foi medido ainda. Até o presente momento efetuamos um cálculo preliminar para  $C_2H_2$  cujo resultado para seção de choque integral é:

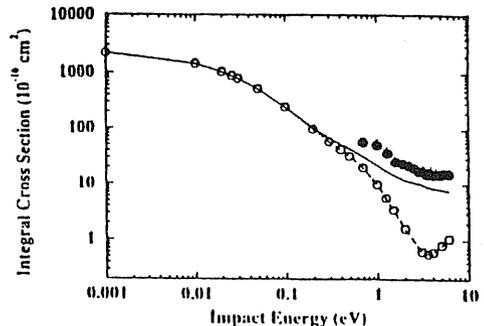


Figura 1. Linha sólida: presente resultado; linha pontilhada com círculos: simetria  $\Sigma_g$ ; círculos cheios: resultados experimentais [4]

[1]- T. J. Murphy and C. M. Surko, Phys. Review Lett. 67, 2954 (1991)

[2]- K. Iwata, R. G. Greaves, T. J. Murphy, M. D. Tinkle and C. M. Surko, Phys. Review A 51,473(1995)

[3]- E. P. da Silva, J. S. E. Germano and Marco A. P. Lima, Phys. Review Lett. 77, 1028 (1996)

[4]- O. Sueoka and S. Mori, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys, 22, 963 (1989)

## ESTUDO CRISTALOGRÁFICO E SEMI-EMPÍRICO DA 6 $\alpha$ , 7 $\beta$ -DIIDROXI-N-ETIL-VOUACAPAN-17 $\beta$ -AMIDA

*Maria Teresa do Prado Gambardella<sup>1</sup> (PQ), Marcelo Cardoso Branco<sup>1</sup> (PG), Sérgio Emanuel Galembeck<sup>2</sup> (PQ), Silvana Guilardi Ruggiero<sup>3</sup> (PQ)*

<sup>1</sup>Instituto de Química de São Carlos - USP, <sup>2</sup>Departamento de Química - FFCLRP - USP, <sup>3</sup>Departamento de Química - UFU

PALAVRAS-CHAVES: ESTRUTURA CRISTALINA, MODELAGEM MOLECULAR, FURANO DITERPENÓ

Este trabalho teve como objetivo a caracterização estrutural da 6 $\alpha$ , 7 $\beta$ -diidroxil-N-etilvouacapan-17 $\beta$ -amida (MEA), um derivado do ácido 6 $\alpha$ , 7 $\beta$ -diidroxivouacapan-17 $\beta$ -óico (ADV), por cristalografia de raios-X e métodos quântico semi-empíricos.

A difração de raios-X possibilitou a elucidação da estrutura cristalina e molecular de MEA mostrando duas moléculas independentes na cela unitária com conformações distintas. Dados cristalográficos: a=29,277(2); b= 8,9805(8); c=9,8486(6) Å; sistema ortorrômbico; Grupo espacial P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>; D<sub>calc.</sub>= 1,228 Mg/m<sup>3</sup>; R(F)= 4,5 % e R<sub>w</sub>(F<sup>2</sup>)= 12,4 % para I  $\geq$  2 $\sigma$ (I).

A análise conformacional de MEA por mecânica molecular(SYBYL) revelou 18 conformeros de mesma energia, os quais foram otimizados através do método semi-empírico AM1 resultando em apenas 9. A análise conformacional foi efetuada através do programa SPARTAN 4.1.2.. A superposição entre as estruturas cristalográficas e otimizadas, revelou que as duas moléculas independentes de MEA cristalizam próximas de 2 mínimos de energia (-173,17 e -173,24 Kcal/Mol).

[FAPESP, CNPq e FINEP]

**Cálculo de Energias de Adsorção de Hidrocarbonetos em Zeólitos. Um Estudo Comparativo Usando Técnicas de Monte-Carlo, Mecânica e Dinâmica Molecular.**

João Otávio Milan de Albuquerque Lins(PG) e Marco Antonio Chaer Nascimento(PQ)

Instituto de Química da UFRJ, Cidade Universitária CT Bloco A, Rio de Janeiro, RJ 21949-900

**PALAVRAS CHAVE: ENERGIA DE ADSORÇÃO, ZEÓLITOS, MODELAGEM MOLECULAR**

A etapa de adsorção é de grande importância em qualquer processo catalítico heterogêneo. Para sistemas complexos, como zeólitos, a determinação experimental da energia de adsorção de substratos em seus microporos é dificultada por conta dos processos de adsorção nos mesoporos e na superfície do cristal. Do ponto de vista teórico, o tratamento *ab-initio* fica limitado a pequenos aglomerados. Uma alternativa seria o uso de técnicas do tipo Monte-Carlo, mecânica e dinâmica molecular.

Neste trabalho apresentamos resultados de estudos de adsorção de metano, etano, propano e i-butano, em zeólitos do tipo ZSM-5, usando as metodologias acima mencionadas. O zeólito foi representado pelo campo de força de van Santen e uma estrutura contendo 4 células cristalográficas (1152 átomos). As moléculas de hidrocarbonetos, e as suas interações com a estrutura zeolítica, foram descritas pelo campo de força Dreiding II. Os resultados obtidos indicam que as três metodologias fornecem resultados equivalentes e satisfatórios quando comparados com os dados experimentais disponíveis. ( CNPq, Finep ).

**Energias de Adsorção ( kJ/mol), a 300K.**

	DM	MC	MM	Exp.
Metano	21,6	24,4	22,3	20,9 ; 28,0 ; 20,0
Etano	30,2	33,7	32,8	29,0
Propano	44,7	52,1	48,0	
i-Butano	46,7	50,1	53,1	48,9

EXCITAÇÃO ELETRÔNICA DA MOLÉCULA DE CH<sub>2</sub>O POR IMPACTO DE ELÉTRONS

A. Arruda Sobrinho\*(PG), L. E. Machado\*(PQ), S. E. Michelin†(PQ),  
M-T.Lee\*\*(PQ) and L. M. Brescansin††(PQ)

\* Departamento de Física, UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil

† Departamento de Física, UFSC, 13565-905, Florianópolis, Brasil

\*\* Departamento de Química, UFSCar, 13565-905, São Carlos, SP, Brasil

†† Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, 13083-970, Campinas, SP, Brasil

PALAVRAS-CHAVES: FORMALDEÍDO, ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS, SEÇÕES DE CHOQUE

Neste trabalho aplicamos o método de ondas distorcidas (MOD) para calcular seções de choque de excitação eletrônica por impacto de elétrons para a transição  $X^1A_1 \rightarrow \tilde{a}^3A_2(2b_2 \rightarrow 2b_1^*)$  da molécula de formaldeído, para energias do elétron incidente de 20 a 80 eV. Estas seções de choque são de interesse em estudos de Astrofísica, devido à presença de moléculas de formaldeído em nuvens interestelares<sup>1</sup>.

A amplitude de espalhamento no sistema de referência da molécula (BF) é dado por:

$$f(k_i, k_f) = -2\pi^2 T_{if} = \langle \varphi_1 \Psi_{k_f} | U | \varphi_0 \Psi_{k_i} \rangle. \quad (1)$$

onde  $\vec{k}_f$  ( $\vec{k}_i$ ) é o momentum linear do elétron espalhado (incidente),  $\varphi_0$  ( $\varphi_1$ ) é a função de onda inicial (final) do alvo,  $\Psi_{k_i}$  ( $\Psi_{k_f}$ ) é a função de onda distorcida do elétron incidente (espalhado) e  $U$  é o potencial de interação elétron-molécula. Em nosso trabalho  $\varphi_0$  foi obtido num cálculo SCF e  $\varphi_1$  num cálculo IVO. Usamos o método variacional iterativo de Schwinger<sup>2</sup> para a obtenção das funções de onda distorcidas,  $\Psi_{k_i}$  e  $\Psi_{k_f}$ .

Na figura 1 mostramos nossos resultados para a seção de choque diferencial (DCS) para a transição estudada e energia do elétron incidente de 25 eV, juntamente com outro resultado teórico disponível na literatura<sup>3</sup>. Podemos notar uma boa concordância entre os dados. Mais detalhes da teoria e outros resultados serão apresentados no Simpósio.

### Referencias

1. M J Weiss, C E Kuyatt and S Mielczarek S, J Chem Phys 54, 4147 (1971)
2. R R Lucchese, G Raseev and V McKoy, Phys Rev A 25, 2572 (1982)
3. Q Sun, C Winstead, V McKoy, J S E Germano and M A P Lima, Phys Rev A 46, 2462 (1992).

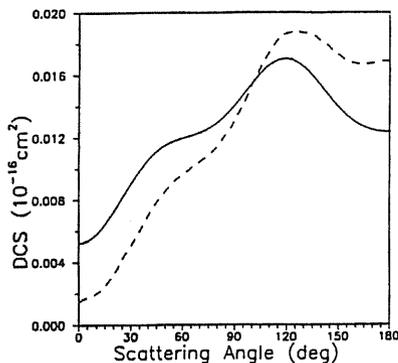


Figura 1 : DCS para a transição  $X^1A_1 \rightarrow \tilde{a}^3A_2(2b_2 \rightarrow 2b_1^*)$  da molécula de formaldeído por impacto de elétrons a 25 eV. Linha cheia, nossos resultados; linha tracejada, resultados teóricos da Ref. 2. (Financiamento: FAPESP, CNPq, FINEP-PADCT)

## ESTUDOS COMPUTACIONAIS DOS EFEITOS PROTOTRÓPICOS NO CÁTION FLAVÍLIO

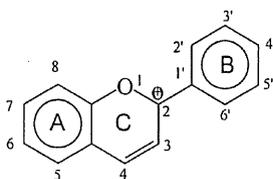
*Sérgio Emanuel Galembeck(PQ), Fernanda Janku Cabral(IC).*

Laboratório de Modelagem Molecular (LAMMOL) - Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Universidade de São Paulo

**PALAVRAS-CHAVES:** FLAVÍLIO, ESPECTROS ELETRÔNICOS, EFEITOS DE SUBSTITUIÇÃO

Os flavonóides são metabólicos secundários presentes em todas as plantas superiores. Cerca de 3000 destes compostos já foram isolados e caracterizados. Eles são compostos polifenólicos que possuem dois anéis aromáticos interligados por três carbonos. Esta unidade de três carbonos pode apresentar diferentes estados de oxidação, resultando nas várias classes de flavonóides conhecidas. Os estudos experimentais do equilíbrio prototrópico mostraram que a troca de prótons, durante o equilíbrio, altera a coloração e a estabilidade dos compostos derivados do cátion flavílio. As moléculas foram inicialmente pré-otimizadas no programa PC-MÓDEL e otimizadas no AM1. Os espectros eletrônicos foram calculados utilizando, o programa ZINDO.

Neste trabalho foram estudados os espectros eletrônicos e a estabilidade relativa das substituições na posição 7-OH no cátion flavílio.



cátion flavílio

Quanto a estabilidade, notou-se que o 7-hidróxi-flavílio apresenta maior estabilidade. A análise da estabilidade indica que a chalcona-cis é a mais instável, seguida da chalcona-trans e da hemiacetal. Comparando os espectros eletrônicos conseguiu-se uma boa reprodutibilidade, usando o CI 7x7.

CNPq-PIBIC, FAPESP, IBM-Brasil.

## MODELO SEMIEMPÍRICO DE REATIVIDADE DE $\eta^6$ -ARENO-CROMO TRICARBONILAS.

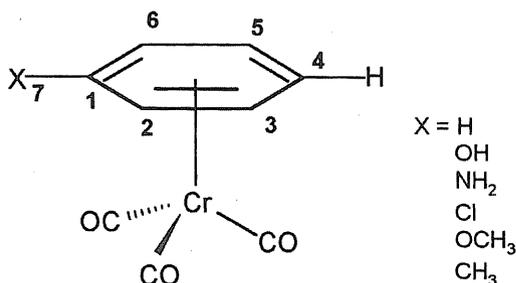
*Márcia Nogueira da Silva (IC) e Juan Omar Machuca-Herrera (PQ).*

Laboratório de Química Inorgânica Computacional - LQIC. Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

**PALAVRAS-CHAVES:** DUREZA GLOBAL, SEMIEMPÍRICO, REATIVIDADE.

A reatividade de Arenos é modificada dramaticamente pela presença do radical  $\text{Cr}(\text{CO})_3$ , favorecendo a substituição nucleofílica no anel, além de incrementar a acidez dos prótons aromáticos em relação ao anel sem complexação. Modelos teóricos usando orbitais moleculares ao nível ab initio têm sido propostos<sup>1</sup>, mais os resultados para serem consistentes têm que utilizar bases estendidas o que dificulta o cálculo sistemático. Por outro lado, a utilização de métodos semiempíricos ao nível do Extended Huckel tem ampla aceitação na química dos compostos organometálicos.

Neste trabalho é apresentado um modelo de reatividade baseado no conceito de ácidos duros e moles desenvolvido por Parr e Pearson utilizando a teoria do funcional de densidade<sup>2</sup>. Dronskowski adaptou estes conceitos para o modelo do Extended Huckel, introduzindo os conceitos de dureza absoluta e Incrementos de reatividade<sup>3</sup> (Icr) no estudos de óxidos metálicos. Estas idéias foram usadas no estudo da reatividade de alguns  $\eta^6$ -Areno-Cromo-Tricarbonilas ( figura abaixo ).



Os Incrementos de reatividade são valores relativos entre 0 ( átomo inerte ) e 1 (átomo muito reativo). Estes resultados são mostrados para o fenol e o fenol-cromo-tricarbonila na seguinte tabela abaixo. Estes resultados mostram que o Icr do oxigênio no complexo é maior que o correspondente no fenol, em acordo com o aumento observado na acidez do complexo ( $\text{pK} = 7,09$ ) em relação ao fenol ( $\text{pK} = 11,02$ ), apontando para a aplicabilidade desta metodologia no estudo de compostos organometálicos.

Átomos:	O	H	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)
Livre	0,606	0,000	0,112	0,877	1,000	0,000	0,998	0,879
Complexado	0,747	0,757	0,684	0,660	0,864	0,696	0,869	0,664

1) Gernot, F.; Ulrich, P.; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1997, 1653-1662.

2) Parr, R.G. Pearson; J. Am. Chem. Soc. 1983, 105, 7512-7516.

3) Dronskowski, R.; J. Am. Soc. 1992, 114, 7230-7244.

**OLEFIN INSERTION REACTION IN THE HETEROBIMETALLIC  $d^8$   
FIVE-COORDINATE  $Pt(H)(PH_3)_2(SnCl_3)(C_2H_4)$  COMPOUND.  
A QUANTUM MECHANICAL STUDY.**

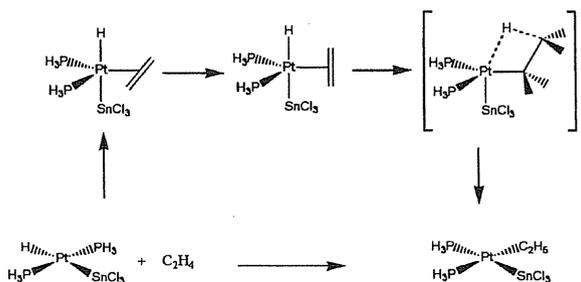
William R. Rocha (PG) and Wagner B. De Almeida (PQ)  
Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM)  
Depto. de Química, ICEX-UFMG, Belo Horizonte, MG 31270-901

**KEYWORDS:** AB INITIO, CATALYST, HYDROFORMILATION.

The Hydroformilation of Olefins catalyzed by Platinum complexes in combination with group IV A metal halides is of great interest. As an example, catalyst precursors of the type *cis*- $Pt(Cl)_2(PR_3)_2$ , when combined with  $SnCl_2$  have been shown to be highly active and selective in hydrogenation and Hydroformilation of primary olefins. However, there still exist some questions related to this catalyst, like for example: 1) why the catalytic activity is observed only in the presence of  $SnCl_2$  *in situ* ? 2) what is the influence of the  $SnCl_3$  group on the stabilization of the intermediates and transition states in the catalytic cycle ? These questions suggests that the Pt-Sn bond plays a fundamental role in the catalytic cycle. Therefore, an understanding of the nature of the Pt-Sn bond is very important (W. R. Rocha and W. B. De Almeida, *Int. J. Quantum Chem.* (1997) *in press*).

In this work we investigated the reaction path for the insertion reaction of etilene (First step in the hydroformilation catalytic cycle, see figure below) in the compound *trans*- $Pt(H)(PH_3)_2(SnCl_3)$  at the *ab initio* level of theory. Full symmetry unconstrained geometry optimizations job were performed at the MP2 level, using the ECP and valence basis set of Hay and Wadt for the Pt and Sn atoms, 6-31G basis set for the P, Cl and C atoms, 3-21G basis set for the hydrogen atoms. A set of five d polarization functions ( $\alpha=0,180$ ) were added to the Sn in order to analyze the role of the d empty orbitals of the Tin atom on the nature of the Pt-Sn bond. To obtain better energetic results we performed a MP4(SDQ) single point calculations on the MP2 geometry.

The results shows us that the main role of the  $SnCl_3$  ligand is to stabilize the penta-coordinate intermediates formed. The high *trans* influence of the  $SnCl_3$  group labilize the Pt-H bond *trans* to it and so, the insertion reaction proceeds through a much lower barrier comparing with that industrially used and well-known Rhodium catalyst.



FAPEMIG, CNPq, PACT

**ABSOLUTE PROTON AFFINITY AND BASICITY OF THE CARBENES  
CH<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>, CCl<sub>2</sub>, C(OH)<sub>2</sub>, FCOH, CPh<sub>2</sub> AND FLUORENYLIDENE.**

Josefredo R. Pliego Jr. (PG) and Wagner B. De Almeida (PQ).  
Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular.  
Depto. de Química, ICEx, UFMG, Belo Horizonte, MG, 31270-901 Brazil.

PALAVRAS-CHAVES: CARBENES, PROTON AFFINITY, AB INITIO.

The reaction of carbenes with hydroxyl groups was object of several controversies<sup>1</sup>, and three general mechanism were proposed: (a) proton transfer from hydroxylic group to carbene, followed by addition of the ion pairs, (b) ylide formation followed by proton migration to form the corresponding ether, (c) direct insertion of carbene into O-H bond. In view of these questions, proton affinity of the carbenes is an important parameter to predict their reactivity with hydroxyl groups. In this work, ab initio molecular orbital calculations were performed in order to determinate the proton affinity and basicity of some carbenes. For the species CH<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>, CCl<sub>2</sub>, C(OH)<sub>2</sub>, and FCOH, the G2(MP2) method was utilized. For CPh<sub>2</sub> and fluorenylidene carbenes, the calculation was performed at the HF/DZ+(P)//HF/DZ and MP2/DZ//HF/DZ levels of theory. The obtained values are in table I. For CH<sub>2</sub> and CCl<sub>2</sub>, there are a good agreement between theoretical and experimental  $\Delta H$  values. For CF<sub>2</sub> occurs a difference of 5 kcal/mol. Because the G2(MP2) method is very accurate, the experimental value should be revised. An analysis of the proton affinity of these species suggest that they can react by the following mechanisms: the more basic carbenes (CPh<sub>2</sub> and Fluorenylidene) should react in protic solvents by proton transfer, while the less basic one (CF<sub>2</sub>, FCOH) should not. The intermediate species CH<sub>2</sub>, CCl<sub>2</sub>, C(OH)<sub>2</sub> could abstract proton in neutral and acid solutions.

**Table I** - Absolute proton affinities ( $\Delta H$ ) and basicity ( $\Delta G^\circ$ ) at 298.15 K for some carbenes. Experimental values are in parenthesis. Units in kcal/mol.

Molecules	$\Delta H$	$\Delta G^\circ$
CH <sub>2</sub>	207.0 (206.3 $\pm$ 0.8)	200.1
CF <sub>2</sub>	177.4 (172 $\pm$ 2)	170.1
CCl <sub>2</sub>	209.6 (209.6 $\pm$ 2.0)	202.2
C(OH) <sub>2</sub>	217.3	210.1
FCOH	199.9	192.2
CPh <sub>2</sub>	275.0	267.1
Fluorenylidene	272.4	264.7

1 - J. R. Pliego Jr., W. B. De Almeida, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93**, (1997), in press.  
(CNPq, FAPEMIG, PADCT)

## SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL E COORDENADA DE REAÇÃO PARA A ISOMERIZAÇÃO DE ÁCIDO NITROSO NO ESTADO FUNDAMENTAL

G. F. Bauerfeldt (IC) ; L. M. M. Albuquerque (PG) ; E. C. da Silva (PQ) ; G. Arbilla (PQ)  
Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UFRJ

Palavras-chave : HONO ; Superfície de Energia Potencial ; Estado de Transição

O objetivo deste trabalho é determinar os pontos estacionários da Superfície de Energia Potencial (SEP) para a isomerização do ácido nitroso (HONO), obtendo-se a coordenada de reação, em nível *ab initio*, e as constantes de velocidade, segundo as teorias RRKM e TST variacional.

Geometrias das estruturas cis-HONO e trans-HONO foram otimizadas, a nível HF, utilizando a base DV95\*\*, assim como a estrutura do estado de transição foi determinada, e um caminho de reação pode então ser descrito numa SEP (figura 1) . Os dados obtidos foram ajustados para uma superfície analítica, tendo o potencial como função das distâncias internucleares (figura 2) .

O isômero cis foi determinado como sendo o mais estável, por uma diferença de energia de 1,063 Kcal/mol. A barreira de energia para a isomerização trans  $\rightarrow$  cis foi determinada em 10,92 Kcal/mol. As propriedades termodinâmicas relativas ao processo foram avaliadas e constantes de velocidade  $k(T)$  foram determinadas em diversas temperaturas.

Os métodos empregados neste trabalho trazem resultados satisfatórios. Outros níveis de cálculo estão sendo empregados para tratar a dinâmica deste processo, bem como o da dissociação HONO  $\rightarrow$  OH + NO.

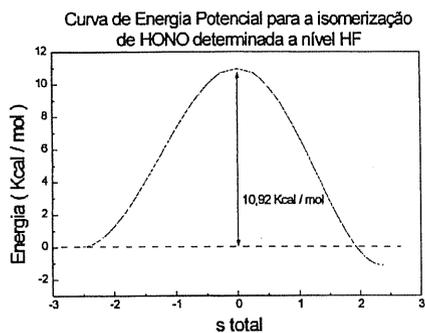


figura 1

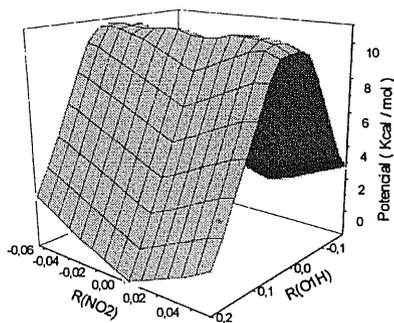


figura 2

Apoio : CNPq , FAPERJ , Finep , NCE / UFRJ

## QUÍMICA DE ÁTOMOS COM CARGAS NUCLEARES FRACIONÁRIAS

A.C. Pavão (PQ)<sup>1</sup>, F. Neri de Souza (PG)<sup>1</sup> e R. Custódio (PQ)<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Fundamental, UFPE, <sup>2</sup>Instituto de Química, UNICAMP

PALAVRAS CHAVES: QUÍMICA DE QUARKS, ELETRONEGATIVIDADE, ENERGIA DE LIGAÇÃO.

Com a aplicação da mecânica quântica para descrever a interação de cargas elétricas do tipo  $\pm 1/3e$  ou  $\pm 2/3e$  com a matéria atômica é possível obter algumas informações úteis acerca da Química de Quarks. Neste trabalho calculamos algumas propriedades eletrônicas de átomos com cargas nucleares fracionárias, como energia de ligação, eletronegatividade e dureza, visando conhecer um pouco mais acerca da reatividade destes sistemas *quarkônicos*. Átomos com quarks  $\pm 1/3e$  no núcleo têm eletronegatividades na mesma faixa dos átomos neutros, entretanto aqueles com cargas  $\pm 2/3e$  podem ser classificados como quimeras químicas, pois possuem eletronegatividades muito diferentes daquelas conhecidas na matéria atômica usual. A elevada dureza dos sistemas positivos indica que estas são espécies altamente reativas na captura de elétrons. Ao contrário, as espécies com cargas  $-2/3e$ , por ex., são bases muito *soft*. A dependência  $E = -kZ^n$ , incluindo os átomos quarkônicos, foi analisada e comparada com resultados tipo Thomas-Fermi ( $Z^{7/3}$ ) e outras aproximações. O fit dos expoentes com os presentes resultados aug-cc-pV5Z MP4 SCF-HF para sistemas neutros e com carga nuclear fracionária mostraram uma boa concordância com Foldy (1951), onde a energia varia aproximadamente com  $Z^{12/5}$  para grandes cargas nucleares. Uma consequência desta dependência não linear da energia de ligação com  $Z$  é que reações do tipo par quark-antiquark com dois átomos neutros,  $2A + q + \bar{q} \rightarrow Aq + A\bar{q}$ , liberam energia, e portanto, podem ser empregadas para modelar processos de estabilização de pares quark-antiquark. As modificações na estrutura eletrônica devidas à presença de quarks no núcleo dos átomos também foram calculadas e servem como guia para experimentos de detecção de quarks pela via espectroscópica.

**CÁLCULOS SEMI-EMPÍRICOS SOBRE TRANSFERÊNCIA DE CARGA INTRAMOLECULAR (“TWISTED”) NO VERMELHO DO NILO**

LAURO C. DIAS JÚNIOR (PG) Departamento de Química - Univ. Federal do Paraná,  
ROGÉRIO CUSTÓDIO (PQ) Instituto de Química - Univ. Estadual de Campinas e  
FRANCISCO B. T. PESSINE (PQ) Instituto de Química - Univ. Estadual de Campinas.

PALAVRAS-CHAVE: “twisted”, vermelho do nilo, transferência de carga

O modelo de transferência de carga intramolecular “twisted” propõe que moléculas possuindo grupos doadores (D) e aceptores (A) de cargas separados por uma ligação simples podem, quando no estado excitado, transferir densidade eletrônica acompanhado de uma torção em torno da ligação (D)-(A). Estes grupos tornam-se ortogonais entre si originando o estado chamado de “twisted” o qual possuiu propriedades diferentes daquelas observadas no estado planar.

Neste trabalho foram realizados cálculos semi-empíricos com a molécula vermelho do nilo através dos métodos AM1 (MOPAC e GAMESS), CNDO/S e HAM/3, obtendo-se as energias e distribuições de cargas tanto no estado fundamental como nos estados excitados, com o objetivo de se prever a existência do processo acima mencionado. Foram utilizadas diferentes geometrias moleculares, através da variação do ângulo diedro formado pelos grupos (D) e (A).

Para o vermelho do nilo, ocorre uma diminuição da energia total dos dois primeiros estados eletrônicos excitados a medida que o ângulo diedro caminha de 0 para 90 graus, e as transições deslocam-se para o vermelho. Estes resultados foram correlacionados com o comportamento espectroscópico do corante. Assim, a diminuição do rendimento quântico da fluorescência e o deslocamento espectral com o aumento da polaridade do solvente dar-se-ia devido à formação do estado “twisted” de menor energia e mais polar, o qual seria não fluorescente, como sugerido na literatura em função das observações experimentais.

(CAPES/PICD, CNPq)

## PARAMETRIZAÇÃO PAPQMD DA 1,3-DIIDROIMIDAZOL-2-ONA

Odonório Abrahão Júnior (PG) & Sérgio Emanuel Galembeck (PQ)  
Laboratório de Modelagem Molecular - Departamento de Química da Faculdade de Filosofia Ciências  
e Letras de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo

PALAVRAS-CHAVE: MECÂNICA MOLECULAR, PARAMETRIZAÇÃO, AMBER94.

Métodos de mecânica molecular possibilitam inúmeras possibilidades de estudos de sistemas moleculares complexos a um baixo custo computacional. As expressões analíticas utilizadas para avaliar interações ligadas e não-ligadas incluem parâmetros de um determinado “campo de força” que deve conter todos os termos que descrevam as interações do sistema em questão. No entanto, nem sempre todos os parâmetros necessários são disponíveis no campo de força usado e a parametrização torna-se indispensável.

Neste trabalho empregamos a estratégia PAPQMD (Program for Approximate Parametrization from Quantum Mechanical Data) para a obtenção de parâmetros de estiramento e deformação angular da 1,3-diidroimidazol-2-ona; um fragmento molecular comum em uma série de inibidores da enzima Transcriptase Reversa do vírus HIV-1, especificamente, derivados da TIBO (Tetrahydroimidazobenzodiazepinonas). Para a obtenção de parâmetros torsionais escolhemos modelos moleculares mais simples que contenham o ângulo diedro sem parâmetros. Os perfis de energia rotacional foram obtidos pela rotação do ângulo diedro de interesse por 180° ou 360°. A molécula foi completamente otimizada em cada ponto da curva, a nível semi-empírico com o método AM1 implementado no programa MOPAC 6.0.

Todos os parâmetros foram adicionados no campo de força AMBER94 implementado no pacote de programas MACROMODEL, donde foram criados tipos de átomos próprios para o sistema molecular estudado. A qualidade dos resultados foi analisada pela comparação da geometria de equilíbrio e das frequências vibracionais obtidas com cálculos ab-initio ao nível HFR/6-31G\*\* realizados com o programa GAMESS.

(FAPESP, CAPES, IBM-Brasil, PADCT)

**CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE DE TRANSFERÊNCIA PARA A  
DETERMINAÇÃO TEÓRICA DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO.**

Aline Thaís Bruni(PG)<sup>(1)</sup>, Luiz Carlos Gomide Freitas(PQ)<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup> Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Unicamp, aline@iqm.unicamp.br

<sup>(2)</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, gomide@lqt.dq.ufscar.br

Palavras-Chave: Coeficiente de Partição, Perturbação Termodinâmica, Monte Carlo

Os ácidos platânico(A) e betulínico(B) possuem dois mínimos conformacionais em fase gasosa com energia muito próximas. Para estes conformeros foram calculados o coeficiente de partição relativo para a transferência entre meios hidrofóbico e hidrofílico, representados respectivamente por clorofórmio e água. O coeficiente de partição pode ser dividido em dois termos distintos, que correspondem às contribuições eletrostática e de van der Waals

$$P = P_{\text{elet}} P_{VdW} \quad (1)$$

Resultados obtidos para a variação de energia livre na transformação do ácido platânico (A) no ácido betulínico(B) via perturbação termodinâmica, utilizando o método de Monte Carlo foram:

Soluto	$\Delta G_{\text{transf. vdW}}/\text{kcal.mol}^{-1}$	$\Delta G_{\text{transf. elet}}/\text{kcal.mol}^{-1}$
A→B(mínimo1)	-8.37	-6.80
A→B(mínimo2)	-6.13	0.46

Estes números mostram que a contribuição eletrostática para a energia livre de transferência depende muito da conformação, enquanto a contribuição de Van de Waals é menos sensível a variação conformacional.[CNPq, FAPESP, CENAPAD]



## ELECTRICAL FLUCTUATIONS IN ROD-LIKE POLYELECTROLYTE SOLUTIONS

José A. Fornés(PQ)

*Instituto de Física, Universidade Federal De Goiás, C.P. 131, 74001-970, Goiânia, GO, Brazil, E-mail: fornes@fis.ufg.br*

KEY WORDS: electrical fluctuations; polyelectrolyte fluctuations, ionic fluctuations.

We apply the method developed Fornés (1997) to determine the natural electrical thermal fluctuations and its spectral distribution across two points of a solution of charged polyelectrolyte cylinders in a  $(z - z)$  symmetrical electrolyte. There were performed exact calculations for the fluctuations by numerical integration of the PB equation (as an example we chose a DNA solution), although for the case of low potentials, Debye-Hückel approximation, (linearized Poisson-Boltzmann equation) were developed formulas easy to compute. The results are:

(a) The diminution of electrical fluctuations as particles radii increase, as a consequence large particles produce electrical stabilization in their neighbourhood.

(b) Fluctuations are not quite sensitive to ionic concentrations for large particles.

(c) Voltage fluctuations, for our range of  $\kappa^{-1}$ , (this range covers most of the current biological and physical chemistry systems) run from 1mV to 12 mV, with the corresponding field fluctuations spanning a range of  $10\mu \text{ V}\text{Å}^{-1}$  to  $400\mu \text{ V}\text{Å}^{-1}$ .

(d) It can be observed the existence of substantial increase in voltage fluctuations with increasing the distance  $d$  from the particles surface, specially for small particles.

(e) It can also be observed a maximum in the field fluctuations at a distance of the order of  $\kappa^{-1}$ .

Molecular systems are sufficiently small and fast as to both sense and respond to local fluctuating electrical fields Läuger (1987), Hille (1992) or for an efficient processing of information in the form of fast conformational changes Fornés (1996). Therefore, in order to explain any possible mechanism at molecular level, which involves an electric process, this fluctuations have to be considered.

Partially supported by CNPq-Brazil.

## DETERMINAÇÃO E ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DOS TENSORES POLARES DAS MOLÉCULAS $CF_3Br$ E $CF_3I$ .

Harley P. Martins Filho (PQ), Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná.  
Paulo H. Guadagnini (PG) e Roy E. Bruns (PQ), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

PALAVRAS-CHAVES: Intensidades vibracionais, Tensores polares, Eletronegatividades

Os tensores polares das moléculas  $CF_3Br$  e  $CF_3I$  foram determinados a partir das intensidades de bandas de seus espectros vibracionais no infravermelho. Devido à indeterminação dos sinais das derivadas de momento dipolar em relação a coordenadas normais obtidas a partir das intensidades, a transformação matemática de intensidades em elementos tensoriais gera vários conjuntos possíveis de tensores polares. Os conjuntos de tensores correspondentes a cada escolha arbitrária de sinais foram comparados a estimativas teóricas para determinação da escolha mais significativa fisicamente. Como a comparação tem que ser feita para vários elementos tensoriais ao mesmo tempo, a transformação dos elementos em componentes principais reduz a dimensionalidade do problema, pois normalmente dois componentes já contém mais de 90% da variância dos elementos originais. Os "scores" dos componentes principais são comparados pelas suas posições em gráficos bidimensionais.

As moléculas  $CF_3Br$  e  $CF_3I$  pertencem ao grupo pontual  $C_{3v}$ , podendo apresentar seis bandas distintas em um espectro IR, que relacionam-se a nove elementos tensoriais matematicamente independentes. Estimou-se teoricamente estes elementos através de cálculos *ab initio* com funções de base desenvolvidas recentemente incluindo pseudos potenciais para os átomos de F e Br na molécula de  $CF_3Br$ , com e sem correlação eletrônica em nível MP2. Para a molécula  $CF_3I$  usou-se os conjuntos de bases SBKJC VDZ ECP, LANL2DZ e 3-21-G\*, com correlação eletrônica em nível MP2.

As intensidades de bandas são semelhantes para as duas moléculas, havendo duas (uma de espécie de simetria  $A_1$  e uma de espécie E) que têm valor nulo para o  $CF_3Br$  e quase nulo para o  $CF_3I$ . Os sinais escolhidos para as derivadas de momento dipolar foram os mesmos para as duas moléculas:  $(-\pm)$  para a espécie  $A_1$  e  $(+\pm)$  para a espécie E. Os tensores resultaram portanto bastante semelhantes para as duas moléculas. A semelhança já era esperada, levando-se em conta o mesmo grupo pontual e relações sempre verificadas entre o valor dos elementos tensoriais e parâmetros de eletronegatividade.

Para os átomos de halometanos, nota-se que o valor de invariantes tensoriais (como o momento dipolar médio e a carga efetiva) são linearmente relacionados a parâmetros de eletronegatividade. Os invariantes dos átomos de  $CF_3Br$  e  $CF_3I$  não são bem estimados pelas equações modelo desenvolvidas para outros halometanos, embora note-se a tendência à correlação. Para as moléculas de  $CF_3Cl$ ,  $CF_3Br$  e  $CF_3I$  nota-se que os valores dos invariantes de átomos de carbono e flúor afastam-se dos valores previstos pelas equações modelo com desvio crescente em relação aos substituintes Cl, Br e I, o que parece ser explicado também por fatores ligados à eletronegatividade destes substituintes.

VERTICAL SPECTRA AND SYMMETRY BREAKING IN THE  
FAMILY OF PENTACYANONITROSYL-METALATES  
OF IRON, RUTHENIUM AND OSMIUM.

Eduardo Hollauer (PQ), Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Universidade Federal Fluminense, Morro do Valonguinho s/n, Niterói, Centro, CEP 24210-150, RJ, E-mail gfqholl@vm.uff.br

**KEYWORDS:** *ab initio* (SCF, CI-SD, SAC-CI), nitroprusside, excited states, metastable excited states,  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^2$ , pentacyanonitrosylferrate,  $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]^2$ , pentacyanonitrosylruthenate,  $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{CN})_5\text{NO}]^2$ , pentacyanonitrosylosmate.

ABSTRACT

Since the discovering of two photoexcited metastable states of crystalline sodium nitroprusside,  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (SNP), showing rather long lifetimes at temperatures below 160K, much effort has been devoted toward the study of its electronic structure. Despite this tremendous effort the nature of the frontier orbitals and the related low energy excitations remains controversial. Early calculations, EHT, showed the HOMO as mainly the metallic  $3d$  orbital while the LUMO had a major  $\pi^*$  (NO) contribution. This assignment is supported by modern DFT calculations. On the other side INDO calculations clearly set the metal  $d$  orbital many electron-volts deep in *core* and a previous HF/CI-SD study favor this nature for the frontier orbitals. Recently interest in the electronic structure of this family have been reinforced by the discovering that similar complexes of ruthenium and osmium have been found to exhibit long living metastable states and, additionally a second metastable state was identified under 90 K for SNP. The vertical electronic spectra of these complexes have been investigated through *ab initio* HF/CI-SD and SAC-CI methodologies with ECP potentials and a *double-zeta* quality basis set. *Ab initio* results support Bottomley and Grein's interpretations for iron and the low-energy excitation are assigned to ligand-to-ligand charge-transfer excitation from trans-cyano to nitrosyl ligands. This assignment is supported by the optical electronic spectra, photochemical and thermoanalysis experiments. For the other members in the family the HOMO orbitals are described as a strong mixture between the metallic  $d$  orbitals and the cyano ligand orbitals. Strong differences between the VUV spectra of these compounds support the different nature of the involved orbitals. CI energies and its oscillator strengths have been calculated showing comparable intensity with the experimental results. Koopmans simulation of the VUV spectra showed a remarkable agreement with the experimental results and most of the excited states in the family showed an intense symmetry breaking SCF solutions. Very close energies have been found for many singlet-triplet states, thus supporting a phosphorescent mechanism interpretation for the long living excited states.



## ELECTRON IMPACT EXCITATION AND AB INITIO STUDY OF THE METHYL-METHACRYLATE MOLECULE

E. Hollauer<sup>a</sup> (PQ), M.L.M. Rocco<sup>b</sup> (PQ), G.G.B. de Souza<sup>b</sup> (PQ) and M.C.A. Lopes<sup>c</sup> (PQ)

<sup>a</sup>Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Morro do Valonguinho s/n, Centro, 24210-150, Niterói, RJ, Brazil.

<sup>b</sup>Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Ilha do Fundão, 21949-900, Rio de Janeiro, RJ, Brazil.

<sup>c</sup>Departamento de Física-ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, Campus Universitário, 36036-330, Juiz de Fora, Minas Gerais, Brazil.

**KEYWORDS:** AB INITIO (SCF, CI-SD, SAC-CI), ELECTRON ENERGY-LOSS, METHYL METHACRYLATE.

### ABSTRACT

Methyl-methacrylate (MMA) is the monomer of polymethyl-methacrylate (PMMA), a polymer with several important technological applications. It is for instance largely employed as a resist in UV and X-ray lithography. As part of a systematic investigation of the VUV excitation of monomers and polymers of technological interest, the electron energy loss spectrum of MMA was recently obtained, at an impact energy of 1 keV and in the angular range of 2 to 10 degrees. It is a well known fact that in the domain of large impact energies and small scattering angles the electron energy loss spectrum is equivalent to the corresponding photoabsorption spectrum. The experimentally determined spectra cover an excitation energy range of 0 to 100 eV. At small scattering angles the spectra are dominated by an intense peak at 6.7 eV followed by a broad band centered at about 16.0 eV. RHF/SAC-CI calculations have been carried out in order to assign the main observed excitation bands. We employed the Dunning contraction of Huzinaga double-zeta basis set for the early steps of geometry optimization but, in order to obtain an acceptable description of the excited states, rydberg p functions were added to the conjugated elements. Both isomers, the s-cis and s-trans, had its vertical spectrum calculated in order to evaluate possible conformation effects on the VUV spectrum. ROHF-CI calculations pointed to the ethylenic pi orbitals (8.99 eV) as the HOMO (although n pi and n sigma orbitals have been found close in energy with 9.97 and 10.79 eV). The lowest transitions have been assigned by SAC-CI calculations as to ethylenic pi-pi\* (7.0 eV) and npi-pi\* (7.9 eV). Small energy differences have been found between the s-cis and s-trans isomers. Oscillator strengths have been calculated showing acceptable agreement with the experimental results.

CNPq, FINEP, FUJB



P085

## UMA REVISÃO NO USO DA HAMILTONIANA AM1 NA PREVISÃO DE FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS

João Carlos Silva Ramos (IC) e Eduardo Hollauer<sup>a</sup> (PQ), <sup>a</sup>Instituto de Química - Departamento de Físico-Química, Universidade Federal Fluminense, Morro do Valonguinho s/n, Niterói, Centro, CEP 24210-150, RJ, Brazil, E-mail gfqholl@vm.uff.br.

**PALAVRAS-CHAVE,** AM1, frequencias vibracionais, análise, teste de desempenho.

### ABSTRACT

O intenso crescimento de recursos computacionais ocorrido nas últimas décadas vem tornando comum o uso de cálculos quânticos na atribuição de bandas de infravermelho (IV) e na espectroscopia Raman. Uma das mais utilizadas hamiltonianas é a AM1, proposta por Dewar, e de uso frequente em muitos laboratórios. O presente trabalho realiza uma revisão crítica dos cálculos empregando esta hamiltoniana na previsão de frequências vibracionais. Cerca de 180 sistemas moleculares de bem conhecidas frequências vibracionais, envolvendo diversos grupos funcionais, tamanhos, carga e conformações foram estudados e seus resultados comparados a resultados experimentais e teóricos publicados na literatura. Embora tenha se identificado comportamento irregular nas frequências ligadas a átomos halogênicos, peróxidos e ligações envolvendo elementos do segundo e terceiro períodos, deve-se considerar estes como problemas patológicos bem conhecidos da hamiltoniana AM1. Para compostos do primeiro período os resultados para estiramentos são, via de regra, superestimados por valores na faixa de 1-10%, exibindo frequências mais próximas das experimentais com o aumento nas dimensões moleculares. Nas deformações angulares o comportamento é menos previsível e, muitas vezes, subestimado por igual valor. Diagramas de frequência exp-AM1 foram preparados e analisados para várias vibrações de interesse espectroscópico.

## Simulation study of the specific adsorption of ions on a metal surface

A. Ignaczak \*(PG), J.A.N.F. Gomes (PQ), S. Romanowski<sup>1</sup>(PQ)

CEQUP/Faculdade de Ciências, Universidade do Porto  
Rua do Campo Alegre 687, 4150 Porto, PORTUGAL

<sup>1</sup> University of Lodz, Department of Theoretical Chemistry,  
ul.Pomorska 149/153, 90-236 Lodz, POLAND

*Keywords:* specific adsorption, metal surface, simulation

### **Abstract**

The characteristics of the adsorption of halide ions on the Cu(100) surface are presented in the light of results of the Monte Carlo simulations. All interactions between different species in the interfacial region were described in the simulations using potentials fitted to quantum points. Comparative results obtained for the four halide ions in terms of the thermodynamics of the adsorption process as well as of the structural properties of the ion at the diluted solution in contact with a copper surface are shown. For each of the four halide ions the potential of mean force acting on the ion approaching the surface is presented. The solvent mean force obtained in simulations using the free energy perturbation method, is combined with several different models of ion-metal interaction giving the total potential of mean force. The adequacy of the ion-metal interaction potentials based on the results of quantum calculations is discussed and the different approaches to the interpretation of the quantum data is shown to be of great importance for the quality of the final results of simulation when the energetic properties are considered. The structural properties of the aqueous environment of the ion when it is located in the bulk water as well as when it is contact adsorbed on the surface, are also presented.

---

\* On leave from the Department of Theoretical Chemistry, University of Lodz, Poland

**A THEORETICAL STUDY OF THE C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> - CS<sub>2</sub> CLUSTER**  
**N. Pesce da Silveira (PQ), F. Vargas (IC), F. Rodembusch (IC),**  
**D. Samios (PQ) and P. Livotto (PQ)**

Instituto de Química/UFRGS - Cx. Postal 15003  
 91501-970 Porto Alegre/RS – Brasil      e-mail: [nadya@if.ufrgs.br](mailto:nadya@if.ufrgs.br)

Keywords: benzene clusters, intermolecular forces, *ab initio* molecular calculations

Some experimental studies performed on the benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) – carbon disulphide (CS<sub>2</sub>) liquid mixtures have pointed out the existence of a kind of transient clusters in this system.<sup>1</sup> Spectroscopic data, as well as analytical theories are suggesting the formation of a weak donor acceptor complex.<sup>1</sup>

In this work we are applying *ab initio* methods, in order to determine the structure of the preferred configuration related to the cluster C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> - CS<sub>2</sub>, as well as the interaction energies of the different proposed structures.

Energy structure calculations were performed with the CADPAC 5.2 program on a CRAY machine (Y-MP2E). The cluster structures were optimized at the HF level using a double zeta basis set Dunning-Huzinaga plus double polarization functions. The HF stabilization energies were calculated as the total SCF energies corrected for correlations contributions at the MP2 level.

The following relative orientations of CS<sub>2</sub> with respect to C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> have been considered : (a) The C<sub>∞</sub> rotation axis of CS<sub>2</sub> lies parallel to the plane of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>; the C<sub>6</sub> – axis of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> coincides with the C<sub>2</sub> – axis of the CS<sub>2</sub> molecule. (b) The molecule CS<sub>2</sub> lies along the sixfold axis of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. (c) The C<sub>∞</sub> rotation axis of CS<sub>2</sub> lies parallel to the plane of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and passes through the C-C bond of the C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-ring. (d) The C<sub>∞</sub> rotation axis of CS<sub>2</sub> lies parallel to the plane of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> and passes through the C-C bond of the C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. The C-atom belonging to the CS<sub>2</sub> molecule is centered in the C-C bond.

The calculated energies of four proposed cluster structures are given in the Table below.

FINAL ENERGY (Hartree)			
(a)	(b)	(c)	(d)
-1063.6449	-1064.9156	-1065.2215	-1065.2228

We have also considered another structure, where the CS<sub>2</sub> is perpendicular to the C<sub>2</sub> – axis of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> passing through the carbon. In this case it was not possible to find a minimum value for the stabilization energy. The CS<sub>2</sub> molecule was indefinitely pending between this structure and one similar to (a) with the molecule slipped over the C<sub>2</sub> – axis of C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> passing through carbon-carbon atoms.

Preliminary results are indicating the structure (c) as the most stable configuration. Since this preliminary result is not in agreement with earlier work on this subject,<sup>2</sup> we are trying to improve the calculations. In order to calculate the interaction energies (ΔE) of the cluster structures, energy values for isolated molecules are to be obtained taking in account the basis set superposition error (BSSE).

1) E. Zoidis, J. Samios and Th. Dorfmüller, Chem. Phys. 168 (1992), 349.

2) F. Nander and D. V. S. Jain, Indian J. Chem. 23 A (1984), 543.

The authors gratefully acknowledge the Centro de Supercomputação (CESUP)/UFRGS, PROPESQ/UFRGS and CPNq.

## ESTUDO TEÓRICO DE LÍQUIDOS POR SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL: MISTURA ACETONA - ÁGUA

*Luiz Carlos Gomide Freitas(PQ)<sup>1</sup>, João Manuel Marques Cordeiro(PQ)<sup>2</sup> e Fábio Luiz Laurenti Garbujo(PG)<sup>1</sup>*

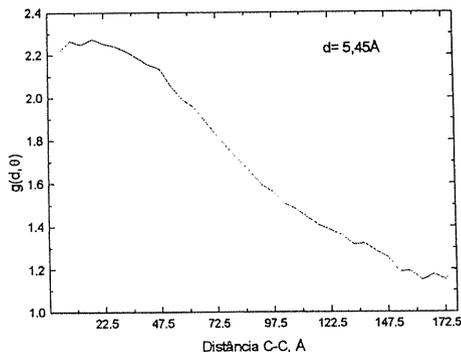
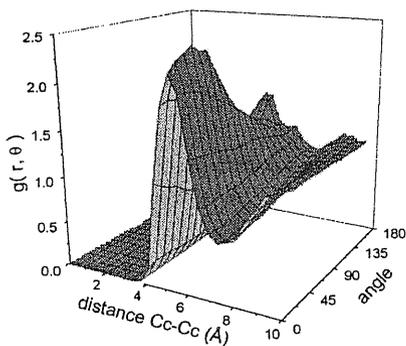
1 - DQ/UFSCar - São Carlos, SP 2 - Depto. Ciências/UNESP - Ilha Solteira, SP

Foram calculadas propriedades termodinâmicas e estruturais para o líquido acetona e para a mistura água-acetona no ensemble isobárico e isotérmico ( $NpT$ ), com  $T=298K$  e  $p=1,0atm$ . Para reproduzir as superfícies de potencial dos líquidos foram utilizados os seguintes campos de força: água, modelo TIP4P e para a acetona OPLS. Os valores obtidos para a energia em função da fração molar de água estão em boa concordância com dados experimentais como pode ser observado através da Tabela 1.

Tabela 1 - Energia configuracional  $E_i$  (kcal/mol), mistura água-acetona.

$X_{\text{água}}$	0.000	0.125	0.250	0.375	0.500	0.625	0.750	0.875	1.000
<b>Este</b>	-6.85	-6.94	-7.30	-7.74	-8.11	-8.55	-8.93	-9.59	-10.0
<b>Exper.</b>	-6.81	-7.38	-7.71	-8.07	-8.40	-8.78	-9.20	-9.59	-9.92

A correlação angular obtida para os momentos de dipolo das molécula de acetona na fase líquida está apresentada nas figuras abaixo. Estas mostram um clara tendência para a formação de dímeros com alinhamento paralelo dos momentos de dipolo. As distribuições radiais e angulares obtidas para a água na mistura indicam que a formação de dímeros com geometria muito semelhante as obtidas para a água pura.



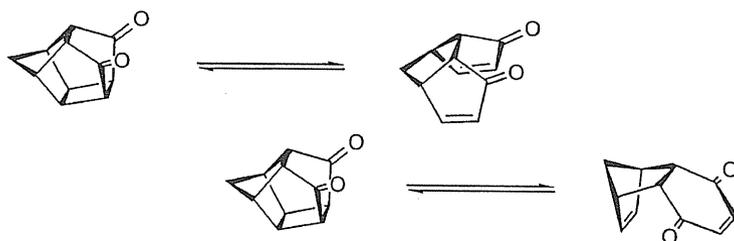
**FAPESP, CNPq, CENAPAD-SP**

## CALORES DE FORMAÇÃO AB-INITIO DE COMPOSTOS POLICÍCLICOS

Sergio A. J. Filho (PG), Ivan P. A. Campos (PQ), João P. S. Farah (PQ)  
 Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, CEP 05599-970 SP, BRASIL.

PALAVRAS-CHAVES: POLICÍCLICOS, COMPOSTOS-GAIOLA, TERMODINÂMICA

A superfície de energia para a isomerização térmica e fotoquímica de compostos policíclicos conhecidos como compostos-gaiola ("cage compounds") como os representados no esquema abaixo. Enodionas policíclicas são substâncias envolvidas em sistemas conversores de energia solar (Mehta e cols., *J. Org. Chem* **1989**,54,1342).



Dilling (*Chem. Rev.* **1966**,66,373), Galin e cols. (*Zh. Org. Khim.* **1978**,14,2308) e mais recentemente Campos e cols. (*J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**,1863) têm estudado a fotofísica destes compostos e estabelecido várias relações entre as implicações geométricas (energia torsional e diferentes conformações) e o comportamento fotofísico de seus isômeros e biradicais intermediários.

As geometrias foram otimizadas usando um nível de teoria B3LYP/6-31G(d), as frequências foram calculadas para caracterização de seu estado estacionário e para corrigir a energia do ponto zero. Energias das estruturas com geometria otimizada foram calculadas utilizando MP2.

Os resultados obtidos até o momento sugerem várias interpretações possíveis para os resultados experimentais conhecidos, indicando a necessidade de cálculos com mais correlação eletrônica e também o cálculo de singletes e tripletes provavelmente envolvidos no sistema fotofísico.

Recursos computacionais: LCCA-USP-SP, CESUP-UFRGS e CENAPAD-UNICAMP.  
 Apoio financeiro FAPESP, CNPq e PADCT.

## SCALING ANALYSIS ON LARGE MOLECULES: A MONTE CARLO STUDY

Antonio Caliri<sup>1,3</sup> (PQ), Marco Antonio A. da Silva<sup>1,3</sup> (PQ),  
Léo Degrève<sup>2,3</sup> (PQ)

<sup>1</sup> Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo,

<sup>2</sup> Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo,

<sup>3</sup> Grupo de Simulação Molecular 14040-901 Ribeirão Preto, SP – Brazil

**PALAVRAS-CHAVES:** ensemble growth method, macromolecule, scaling coefficient

Conformational quantities of linear chains, such as radius of gyration  $R_G$  and end-to-end distance  $r_{1,N}$ , are strongly affected by the monomer number. In this work linear chains, represented here by the pear necklace model, with the size running from a few up to 3000 monomers are investigated by 3 different versions of the Ensemble Grow Method (EGM). Our study considers mainly the behavior of  $R_G$  and  $r_{1,N}$  with respect to the number of monomers. For  $N < 200$ , many independent results show that  $R_G$  and  $r_{1,N}$  scales as  $N^\nu$ , with  $\nu \cong 0.59$ , and usually this result is accepted as correct for larger chains ( $N \gg 200$ ) mainly because this result is in good agreement with the celebrated Flory theory which gives  $\nu = 3/(d+2)$ , giving  $\nu = 0.6$  for space dimension  $d = 3$ . However, for larger chains, the confirmation of this result by direct simulation is very difficult (*attrition problem* in the EGM). Therefore, in order to overcome this barrier, we introduce two new variants of the EGM that surprisingly predict  $\nu \cong 1/2$ , which is the result for the random walk (RW) chain model. We try to confirm this result by using a heuristic method relating scaling of the number  $\eta$  of chain overlap per monomers, with the chain size  $N$  in the RW model, with the  $R_G \cong N^\nu$ . The number of overlapping  $\eta$  scale as  $N^{1/2}$ .  
( FAPESP, CNPq)

**ESTRUTURA DE HIDRATAÇÃO DOS ÍONS  $\text{Ca}^{2+}$  E  $\text{Ni}^{2+}$** **Marcos R. Lourenzoni (IC), Léo Degrève (PQ)**

Grupo de Simulação Molecular, Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 14040-901 Ribeirão Preto, SP – Brazil

**PALAVRAS-CHAVES:** simulação molecular, solvatação de íons monoatômicos

A estrutura de hidratação dos íons monoatômicos ainda não está bem conhecida. Devido a sua importância destes íons, a estrutura de hidratação do  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Os dados foram obtidos de simulação Monte Carlo NpT a 298K e pressão de uma atm. de sistemas formados por um íon e 124 moléculas de água, modelo TIP4P. Foram encontradas 9 e 18 moléculas nas duas primeiras camadas de solvatação do  $\text{Ca}^{2+}$  8 e 17 respectivamente para o  $\text{Ni}^{2+}$ . Estes números mostram que estes dois íons tem um poder de organização da sua vizinhança maior que outros íons de mesma carga e/ou raio uma vez que o número de moléculas de solvatação é maior e que as energias atrativas entre o íon e as moléculas de água tem mínima de cerca de -50 (  $\text{Ca}^{2+}$  ) e - 90 kcal/mol (  $\text{Ni}^{2+}$  ). Estas atrações intensas se refletem também nas energias repulsivas entre as moléculas de água que alcançam máxima de 32 e 60 kcal/mol para estes íons. A estrutura da primeira camada de solvatação pode portanto ser aproximadamente representada por estrutura cúbicas. (CNPq, FAPESP )

**COARSE-GRAINED DENSITY LMBW INTEGRAL  
EQUATION AND GRAND CANONICAL MONTE CARLO  
SIMULATION OF THE DRYING TRANSITION OF A  
CONFINED YUKAWA FLUID**

**Juan C. Villegas-Febres (PQ)<sup>1</sup>, Wilmer Olivares-Rivas (PQ)<sup>1,2</sup>,  
Léo Degrève (PQ)<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Grupo de Química Teórica en Quimicofísica de Fluidos y Fenomenos Interfaciales (QUIFFIS), Departamento de Química, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

<sup>2</sup> Grupo de Simulação Molecular, Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 14040-901 Ribeirão Preto, SP – Brazil

**PALAVRAS-CHAVES:** grand canonical Monte Carlo simulation, LMBW integral equation, drying, pores

The nonhomogeneous profiles of a Yukawa fluid inside a slit pore are described using the Lovett-Mou-Buff-Wertheim integral equation (LMBW) and grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulations. The inclusion of the coarse-grained densities, in accordance to the Fischer-Methfessel and Tarazona approaches, allows the successful use of the homogeneous (bulk) mean spherical approximation (MSA) direct correlation function in the LMBW equation. The coarse-grained densities were consistently obtained by an iterative process in each step of the numerical resolution. With this procedure, we described the drying transitions, observed experimentally in porous materials, and in early Monte Carlo simulations of confined Lennard-Jones fluids. Our theoretical results predict total drying at moderate densities, but partial drying at high densities. At high temperatures we observe excellent agreement between our results and Monte Carlo data, particularly when we modified the LMBW equation using the so called contact value theorem. For finite pore size, the results are in good agreement with our Monte Carlo data for pore sizes as narrow as three molecular diameters.

(CDCHT-Universidad de Los Andes, Venezuela, CNPq, FAPESP)

**MASS SCALING IN THE MOLECULAR APPROACH****José Rachid Mohallem**

Departamento de Física, Universidade Federal de Minas Gerais

**Palavras-chaves: MASS SCALING, MOLECULAR APPROXIMATIONS,  
QUANTUM NUMBERS**

The molecular approach (MA) to ABA coulomb systems [J. R. Mohallem, Phys. Rev. A 51, 3541 (1995)] was designed for systems that show a "molecular behaviour". It was applied for such systems from the hydrogen molecular ion to the positronium negative ion. The main feature of the MA is that the adiabatic solution point out the most relevant "nuclear" configurations that should then appear in the construction of the nonadiabatic wavefunction. Now, it is successfully extended to atomic systems, for which we change the roles of nuclei and electrons. Adiabatic and nonadiabatic energies of some low-lying  $S=0$  bound states of the helium atom are calculated. The adiabatic energies seem to be the best obtained so far. They reveal the separability of the wavefunctions of these systems, predicted a long time ago by Hunter and collaborators [J. Chem. Phys. 46, 2146 (1967) and references therein]. These energy levels are directly related to vibrational levels of the hydrogen molecular ion in a correlation diagram, a procedure that is equivalent to mass scaling, relative to the mass ratio  $\lambda = m_A/m_B$ , of the adiabatic and nonadiabatic wavefunction, that has the same analytical form for all  $\lambda$ . Molecular quantum numbers can then be assigned to electronic atomic levels without the drawbacks of another approach [J. M. Feagin and J. S. Briggs, Phys. Rev. Lett. 57, 984 (1986)] where the Born-Oppenheimer molecular-orbital wavefunction of the hydrogen molecular ion is scaled to generate the helium levels. In the last approach the assignment of quantum numbers is made just through symmetry considerations and lead to similar qualitative conclusions for states of the same symmetry of different atomic two-electron systems. Such problems can not appear with the MA direct correlation.

## UM ESTUDO DA RELAÇÃO ESTRUTURA-ATIVIDADE BIOLÓGICA DE NAFTOQUINONAS CONTRA O TUMOR CARCINOSARCOMA WALKER 256.

Márcia M. C. Ferreira(PQ)\*, Shayla Subramanian(PQ)\*\* e Milan Trsic(PQ)\*\*\*

\* Dept. Fís. Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas SP, 13081-970 \*\*Departamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, 58051-900. \*\*\*Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970, São Carlos, SP

PALAVRAS CHAVE: QSAR, Quimiometria, PCA, HCA, SIMCA, KNN.

Cálculos semi-empíricos de orbitais moleculares foram feitos com o programa computacional MOPAC - AM1 para uma série de 42 derivados de 1,4 - naftoquinonas, que tem reconhecida atividade antitumoral, antibiótica e antimalária. O lapachol, é uma naftoquinona com alta atividade biológica contra tumores (carcinosarcoma Walker 256). Em estudo realizado anteriormente, verificou-se que dentre os parâmetros eletrônicos calculados, os coeficientes do HOMO,  $\Sigma c_i^2$  ( $i=2s, 2p_x, 2p_y$  and  $2p_z$  do centro atômico em questão), dos átomos de carbono na dupla ligação da cadeia lateral têm uma influência significativa na sua atividade biológica, enquanto que os coeficientes do LUMO aparentemente não são importantes. Uma análise exploratória no conjunto de treinamento (26 das amostras e 10 variáveis) foi feita nesta etapa. Os dados foram autoescalados, feita uma análise de componentes principais(PCA) e análise hierárquica de agrupamentos (HCA). A análise de componentes principais mostra uma clara separação entre compostos ativos e inativos ( $PC_1$ ). A segunda componente principal ( $PC_2$ ), separa um pequeno conjunto de compostos inativos. Esta análise dá uma forte evidência de que a atividade contra o tumor Walker 256 envolve um mecanismo onde a quinona age como um redutor através dos elétrons  $\pi$  da dupla ligação da cadeia lateral. Os resultados da análise hierárquica de grupamentos, confirma aqueles obtidos com a análise PCA. O estudo de modelagem e classificação com respeito à ESTRUTURA/ATIVIDADE foi feito por dois métodos bem estabelecidos de reconhecimento de padrões: KNN (K-th nearest neighbors) e SIMCA (soft independent modeling of class analogy). Foram construídos modelos utilizando os 26 compostos, e um conjunto de 16 derivados de 1,4-naftoquinonas foram usados para prever suas atividade/inatividade. (CNPq, FAPESP)

**BASE UNIVERSAL GAUSSIANA PARA ÁTOMOS DE H ATÉ La****GERADAS COM O MÉTODO DA COORDENADA****GERADORA HARTREE-FOCK**

Moacyr Comar Jr. (IC)<sup>a</sup>, Francisco Elias Jorge (PQ)<sup>b</sup>, Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro (PQ)<sup>c</sup> e Albérico Borges Ferreira da Silva (PQ)<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

<sup>b</sup> Departamento de Física - CCE, Universidade Federal do Espírito Santo

<sup>c</sup> Departamento de Química -CCE, Universidade Federal do Espírito Santo

*Palavras-chave: Base Universal, Base Gaussiana, Método da Coordenada Geradora Hartree-Fock.*

O método da coordenada geradora Hartree-Fock é empregado na geração de uma base universal Gaussiana para átomos de H ( $Z=1$ ) até La ( $Z=57$ ). As energias Hartree-Fock obtidas com a base universal Gaussiana são comparadas com as energias Hartree-Fock obtidas a partir de cálculos numéricos e obtidas com bases Gaussianas otimizadas. Para os átomos de B até Ca, obteve-se energias Hartree-Fock, quando comparadas às correspondentes energias numéricas, dentro da precisão de  $10^{-5}$  a  $10^{-4}$  hartree. Para átomos de Sc até La, esta precisão está entre  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  hartree. A base universal Gaussiana apresentada aqui foi gerada levando em consideração o compartilhamento de expoentes Gaussianos entre todos os orbitais atômicos s, p e d.

## ESTUDO DO MECANISMO DA FORMAÇÃO DAS TOPOGRAFIAS FORMADAS PARA ATAQUE QUÍMICO DOS SEMICONDUTORES DO GRUPO III-V UTILISANDO UMA PROGRAMA DE SIMULAÇÃO

*Aidan Boyle (PQ) e David Soltz\* (PQ)*

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP

\*Department of Chemistry, Colorado State University, Colorado, USA.

*PALAVRAS-CHAVES:* ATAQUE, SIMULAÇÃO, SEMICONDUTOR

Até hoje, não havia uma explicação para os fatores responsáveis pelo ataque anisotrópico destes semicondutores. Neste trabalho desenvolvemos um programa capaz de simular a formação das topografias formadas por ataque químico (“etching”). Estamos propondo uma análise da simulação da topografia formada para ataque dos semicondutores do grupo III-V (InP).

Os detalhes do programa inicial foram apresentados anteriormente [1]. O programa de simulação foi aplicado ao ataque de um cristal virtual de um semicondutor do grupo III-V (InP). As topografias resultantes destes “ataques virtuais” são excelentes simulações de um ataque químico real destes dois tipos de materiais [2]. No caso do InP os ataques virtuais resultam na formação de sulcos triangulares orientados ao longo do eixo  $\langle 011 \rangle$ . Através da simulação é possível demonstrar que a formação desses sulcos é um processo resultante de um mecanismo contínuo de descamação das laterais destes sulcos anisotrópicos. Foi já estudado o efeito do encontro de dois sulcos formados simultaneamente [3]. Neste trabalho, estudamos o mecanismo de descamação e também a formação dos planos lentos  $(1\bar{1}1)$  e  $(11\bar{1})$  de átomos de P, já observados experimentalmente.

(CNPq)

[1] David Soltz, Marco-A. De Paoli e A. Boyle, 18<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu, Maio 1995.

[2] D. Soltz, L. Cescato e F. Decker, Solar Energy materials: Solar Cells, 25 (1992) 179.

[3] David Soltz e A. Boyle, 20<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Pocos de Caldas, MG, Maio 1997.

(e-mail: boyle@iqm.unicamp.br)

## CARACTERIZAÇÃO DOS ESTADOS LIGADOS VIBRACIONAIS E RESSONÂNCIAS DA MOLÉCULA DE CS<sub>2</sub>

*Francisco Carlos Marques da Silva (PG)<sup>1</sup>*

*Heloiza Helena Ribeiro Schor (PQ)*

*Universidade Federal de Minas Gerais Departamento de Química*

*31270-901 - Belo Horizonte - MG*

*Endereço eletrônico: heloiza@zeus.qui.ufmg.br.*

*palavras-chave: CS<sub>2</sub>, ressonâncias, espectro vibracional*

O espectro vibracional de alta precisão da molécula de CS<sub>2</sub> obtido recentemente (C. Sitja e J.P. Pique, Phys. Rev. Lett. 73, 232, (1994) ) mostra a quebra de simetria associada a um regime caótico para energias acima da energia crítica  $E \sim 13.000 \text{ cm}^{-1}$ . Os estados vibracionais de estiramento simétrico e anti-simétrico da molécula de CS<sub>2</sub>, bem como as “ressonâncias vibracionais” foram calculadas resolvendo-se a equação de Schrödinger para o sistema triatômico em termos dos seus modos vibracionais locais. O hamiltoniano de estiramento da molécula de CS<sub>2</sub> é escrito considerando o potencial de interação como a soma dos potenciais de Morse para cada ligação molecular, com parâmetros obtidos na literatura. A equação de Schrödinger é resolvida expandindo-se a função de onda em uma base de produtos simetrizados de funções de osciladores de Morse de simetria *gerade*(+) e *ungerade*(-). Para o conjunto de parâmetros empregados são gerados  $N=74$  estados para os osciladores de Morse que produzem  $N(N+1)/2=2775$  funções de simetria (+) e  $N(N-1)/2=2701$  funções de simetria(-). As energias e os coeficientes da expansão são obtidos das equações de autovalores resultantes para cada simetria. Os resultados correspondem a 594 estados ligados de simetria (+) e 582 estados ligados de simetria (-) com energia abaixo da energia de dissociação do CS<sub>2</sub>,  $D_0^0 = 4,463 \text{ eV}$  e 2191 e 2119 ressonâncias de simetria (+) e (-) respectivamente. As atribuições de números quânticos para cada estado são feitas de acordo com um critério baseado no coeficiente dominante da expansão. Nos casos onde existe um único coeficiente dominante o estado é denominado local. Nos demais casos o estado é denominado não local e não é possível caracteriza-lo por um único número quântico. Para a molécula de CS<sub>2</sub> os estados ligados e ressonâncias de energias mais baixas são do tipo local e suas funções de onda apresentam uma estrutura nodal regular com os nós ao longo da coordenada de estiramento assimétrico ou em torno do mínimo do potencial. As funções de onda da maioria dos estados ligados de energia mais alta e ressonâncias apresentam uma estrutura nodal mais complexa. Calculamos o número de níveis vibracionais em função da energia, a separação entre os níveis e analisamos o comportamento da função de onda dos estados vibracionais ligados. É possível observar o comportamento irregular dos estados ligados a partir de uma região ligeiramente acima da energia crítica observada experimentalmente. Um tratamento estatístico da função distribuição para a separação entre os níveis permitiu identificar dois tipos de função: uma exponencial para níveis de energia abaixo da energia crítica e uma função aproximadamente gaussiana para energias acima da energia crítica. Essa caracterização permite discutir implicações nas propriedades de termalização dessa molécula e sua reatividade.

CAPES, CNPq, FINEP.

## BASES GAUSSIANAS ADAPTADAS PARA CÁLCULOS RELATIVÍSTICOS EM ÁTOMOS E MOLÉCULAS

F. E. Jorge<sup>a</sup> (PQ), M. T. Barreto<sup>a</sup> (PG) e A. B. F. da Silva<sup>b</sup> (PQ)

<sup>a</sup>Departamento de Física - CCE

Universidade Federal do Espírito Santo

<sup>b</sup>Departamento de Química e Física Molecular

Instituto de Química de São carlos - USP

Palavras-Chaves: Equações Integrais Dirac-Fock, Energias Dirac-Fock-Coulomb,  
Energias Dirac-Fock-Breit

Aplica-se o método coordenada geradora Dirac-Fock para átomos de camada fechada, para gerar bases Gaussianas adaptadas aos átomos pesados de Sm ( $Z=62$ ) até No ( $Z=102$ ). Podem-se usar essas bases em cálculos de propriedades eletrônicas de sistemas atômicos e moleculares. Para todos os átomos estudados aqui, nossos resultados de energia Dirac-Fock-Coulomb e Dirac-Fock-Breit são melhores que os correspondentes valores de energia obtidos anteriormente com outras bases Gaussianas. O mesmo acontece (exceto para o Yb) quando nossos resultados de energia Dirac-Fock-Coulomb são comparados aos correspondentes valores de energia obtidos através de cálculos numéricos de diferença finita.

(CNPQ)

## POLIACENOS LINEARES: ANÁLISE EXPLORATÓRIA DOS DADOS E PREVISÃO DE PROPRIEDADES

Rudolf Kiralj\*\* (PG) e Márcia M. C. Ferreira\* (PQ)

\* Dept. Fís. Química, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Campinas SP, 13081-970

\*\*Rudjer Boskovic Institute, PO Box 1016 Zagreb, Croatia HR-10001

**PALAVRAS-CHAVE:** Poliacenos Lineares, Quimiometria, Análise de Componentes Principais, PLS.

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, tais como poliacenos lineares, são objeto de grande interesse experimental e teórico. Tais poliacenos, além de agentes carcinogênicos, são interessantes e importantes na síntese de polímeros orgânicos usados como condutores elétricos e capacitores e também, como intermediários e produtos em sínteses orgânicas. A simplicidade relativa dos poliacenos lineares é um desafio aos cálculos e comparações entre as diferentes abordagens teóricas. Como ainda existe na literatura um pequeno número de poliacenos lineares sintetizados e estruturas cristalinas disponíveis, a questão da existência de tendências regulares em tais sistemas aromáticos, à medida que o número de anéis aromáticos cresce, é pertinente e apropriada. O objetivo deste trabalho é estudar uma série de propriedades e suas interrelações, bem como investigar as possibilidades de previsão de tais propriedades para outros poliacenos de maior porte.

Cálculos semi-empíricos de orbitais moleculares foram feitos para 22 compostos, usando o programa computacional MOPAC 6 sendo PM3 o método semi-empírico utilizado. O presente estudo se inicia com a molécula de benzeno e se estende à estrutura policíclica com 22 anéis aromáticos justapostos.

Foram calculados teóricamente mais de 100 parâmetros incluindo estruturais, topológicos, e eletrônicos. Foi feita uma análise exploratória dos dados com o objetivo de estudar o comportamento e intercorrelações entre os parâmetros escolhidos (Análise de Componentes Principais e Análise Hierárquica de Agrupamentos). Com o método de regressão multivariada PLS, demonstra-se a possibilidade de previsão de alguns dos parâmetros estruturais, topológicos e eletrônicos. (CNPq, FAPESP)

## **Estudo do Espalhamento de Moléculas de Gás por Superfícies de Líquidos**

**Alexandre Soares Leal**  
**Heloiza Helena Ribeiro Schor**  
**Petronio Lobato de Freitas**

Departamento de Química - ICEX - UFMG 31270-901 Belo Horizonte

**Cristina M. Quintella**

Departamento de Química-UFBA 40170-280 Salvador

Estudos teóricos de espalhamento de moléculas de gás por superfícies sólidas são frequentes na literatura. Já o espalhamento entre moléculas de gás e superfícies de líquidos é pouco investigado. Recentemente, experiências sobre o espalhamento de moléculas de  $I_2$  por líquidos densos, revelaram informações importantes sobre a natureza da interação gás-líquido. Apesar da diferença entre os dois sistemas, devido à assimetria das ligações na superfície líquida, o espalhamento gás-líquido deve ocorrer pelos dois processos observados em espalhamentos gás-sólido: o espalhamento elástico direto e a adsorção da molécula por um certo intervalo de tempo, seguida da sua desadsorção. Nosso objetivo é simular o processo de espalhamento de uma molécula de iodo por líquidos densos, buscando caracterizar a interação entre a molécula e a superfície líquida e extrair informações sobre a dinâmica do processo, correlacionando-os com resultados experimentais. Utilizando o método de trajetórias clássicas, simulamos, inicialmente, a colisão de moléculas com superfícies rígidas, para alguns modelos de potencial, determinando os parâmetros ideais para caracterização do processo elástico. Em seguida, introduzimos um grau de liberdade vibracional para a superfície, permitindo a troca de energia no processo. Os resultados apresentados incluem os rendimentos dos dois processos, para os diferentes modelos de potenciais e distribuição de energia vibracional e rotacional da molécula de  $I_2$  espalhada em função de sua energia inicial.

DINÂMICA DE SOLVENTES DE MOLÉCULAS DO  
TIPO DE SPINS DE ISING EM REAÇÕES DE  
TRANSFERÊNCIA DE CARGA

Vitor B. P. Leite (PQ)  
Departamento de Química  
Universidade Federal de São Carlos  
e-mail: vpereira@power.ufscar.br

José N. Onuchic (PQ)  
Department of Physics  
University of California, San Diego

palavras-chaves: dinâmica de solventes, transferência de carga

Efeitos de solvente desempenham um papel fundamental no controle de reações de transferência de carga. A dinâmica de solvente ocorre em uma superfície de alta dimensionalidade e esta superfície de potencial complexa apresenta um grande número de mínimos locais. Um problema crítico é compreender as condições sob as quais a dinâmica de solvente pode ser representada por uma única coordenada coletiva de reação. Quando esta representação unidimensional é válida, recupera-se o limite da bem sucedida teoria de Marcus. Neste trabalho os métodos usados em trabalho anterior [1] são usados para o tratamento de um modelo mais realístico de solvente que inclui correlações de energia. Uma camada única de solvente ao redor de uma cavidade é descrita por um sistema de spins de Ising em rede bidimensional com condições periódicas de contorno e interação de primeiros vizinhos. É mostrado como os efeitos dependentes da polarização podem ser inferidos através de transições de fase qualitativas. A existência destas transições de fase depende de um fator  $\gamma$  proporcional à contribuição dos dois parâmetros do modelo. Para as interações usadas neste modelo,  $\gamma$  sugere a existência de transições de fase. Estas transições são usadas na análise dos efeitos de solvente em reações de transferência de carga.

Referência:

[1] V.B.P. Leite e J.N. Onuchic *J. Phys. Chem.*, **100**, 7680 (1996).

(FAPESP e CNPq)

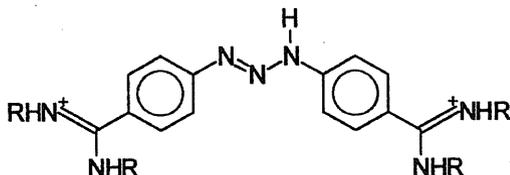
## ESTUDO COMPARATIVO DAS CONFORMAÇÕES DE ALGUNS DERIVADOS DO BERENIL POR PARTIÇÃO DA ENERGIA NO MÉTODO SEMI-EMPÍRICO MNDO

*Liliane de Oliveira Baumgartl(IC), Ramon Kleber da Rocha(PG) Júlio César Dias Lopes(PQ)*

*Departamento de Química, ICEx - UFMG*

Um dos mecanismos mais importantes de ação de algumas drogas é uma interação com o material genético do agente infectante. A formação do complexo droga/DNA dificulta todas as ações necessárias à sobrevivência e multiplicação celular. Uma das maneiras de interação se dá pela inserção da droga na fenda menor do B-DNA. Para tanto, há necessidade de uma conformação isoélica complementar ao DNA. As diamidinas mostram afinidade por seqüências ricas em AT, oferecendo interesse especial no desenvolvimento de antivirais e antitumorais.

Com o intuito de contribuir para a elucidação da interação do berenil com a menor fenda do DNA, estudou-se a isomeria conformacional de alguns derivados N-substituídos do berenil através do método MNDO (MOPAC 7.0). Os resultados obtidos (43ª Reunião Anual da SBPC) mostram que os grupos amidinas se encontram fora do plano do anel aromático. A dados de difração de Raios-X mostram uma coplanaridade entre esses grupos. Com o intuito de esclarecer essa incongruência foi feito um estudo das mesmas conformações, forçando-se a coplanaridade, através do método MNDO. Cálculos das freqüências harmônicas dos modos normais de vibração mostraram que as conformações planares não são mínimos de energia, apresentando mais de uma freqüência negativa.



As conformações obtidas foram recalculadas com o objetivo de particionar as componentes da energia de cada conformação. A análise desses resultados mostra um completo domínio da energia de atração núcleo-elétron na energia total. Esse resultado pode ser explicado pela existência de uma carga positiva em cada grupo amidina, que pode interagir com a nuvem  $\pi$  do anel aromático vizinho.

A partir desses resultados pode-se concluir que o método utilizado não descreve corretamente as geometrias dos compostos estudados, no entanto esse procedimento é de grande importância no cálculo da distribuição das cargas parciais na molécula, fundamental para o estudo da interação desses compostos com macromoléculas biológicas, como o DNA. (CNPq, FAPEMIG)

## Theoretical Approach to the Pharmacophoric pattern of GABA<sub>B</sub> Analogs

M. L. Lorenzini<sup>#</sup>( IC ); L. Bruno-Blanch<sup>#</sup>( PQ ); G. L.Estiú<sup>\*</sup>( PQ ).

<sup>#</sup>Química Medicinal. (C.C. 243). Fac. de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata. C.P. 1900, La Plata, Argentina.

<sup>\*</sup> CEQUINOR. (C.C. 962). Fac. de Ciencias Exactas. Universidad Nacional de La Plata. C.P. 1900, La Plata, Argentina.

Key Words: PHARMACOPHORIC PATTERN; GABA<sub>B</sub>; QUANTUM CHEMICAL SIMILARITY ANALYSIS.

Within the central and peripheral nervous system, gamma aminobutyric acid (GABA), interacts at least with three different types of receptors: GABA<sub>A</sub>, GABA<sub>B</sub>, and probably GABA<sub>C</sub> receptors. GABA<sub>A</sub> receptors are involved in fast synaptic transmission through chloride ion channels. Their agonists have special interest in Alzheimer and Parkinson diseases and various types of epilepsy. GABA<sub>B</sub> receptors are coupled with G-proteins and are involved, indirectly, with Ca and K channels. Their antagonists are of potential use in the treatment of absence seizures (petit mal epilepsy). GABA<sub>C</sub> receptors, like GABA<sub>A</sub>, imply the interaction with chloride channels, but have not been yet extensively studied.

Following a previous study centered on GABA<sub>A</sub> analogs, we are aimed to identify, in the present research, the conformational and electronic requirements that determine the ability of GABA<sub>B</sub> agonists and antagonists to bind to the GABA<sub>B</sub> receptor. This search for the pharmacophoric pattern is based on a similarity analysis where quantum chemically derived parameters are compared.

Quantum chemical ab initio (G94, 6-31+G(d,p) basis) calculations at the HF level have been performed for both the conformational analysis and the electronic description. Because we are dealing with zwitterionic species, modeling of the solvent becomes relevant. The physiological media has been simulated by water as a continuum within an Onsager approach. On the other hand due to the flexibility of the molecules under study, a semirigid GABA<sub>B</sub> analogue ( 2-[2-(5,5-dimethyl)morpholinyl]acetic acid ) has been used as a template for the ammonium moiety, in order to help to identify the active conformation.

We have included, in the calculations, a group of molecules heterogeneous enough to become representative of the different families that can bind to the GABA<sub>B</sub> receptor site, in order to make the results applicable to all the active molecules capable of binding to that site. Baclophen, 3-aminopropyl phosphinic acid, 3-aminopropane sulphonic acid, Phaclofen and 4-amino-3-(5-methoxy-benzo[b]furan-2-yl)-butyric acid can be mentioned, among others. On the basis of their comparison, we report, in this communication, the leading characteristics that can be related to their activity (binding capability).

( Supporting Institutions: Colegio de Farmacéuticos de la Provincia de Buenos Aires; Fac de Ciencias Exactas-Universidad nacional de La Plata; CONICET; COFARQUIL ).

**On the origin of the lack of anticonvulsant activity of some valpromide derivatives**

S. M. Tasso # ( IC ); L. Bruno-Blanch # ( PQ ); G. L. Estiú \* ( PQ ).

# Química Medicinal - C.C. 243 - Facultad de Ciencias Exactas - Universidad Nacional de La Plata - 1900 - La Plata - Argentina.

\* CEQUINOR - C.C. 962 - Facultad de Ciencias Exactas - Universidad Nacional de La Plata - 1900 - La Plata - Argentina.

Key Words : PHARMACOPHORIC PATTERN; ANTIEPILEPTIC ACTIVITY; AM1 CONFORMATIONAL ANALYSIS.

In the search for more effective – less toxic antiepileptic ( AE ) drugs, we are involved in a project that looks for the origin of the anticonvulsant activity of some derivatives of valpromide, the primary amide of valproic acid, of higher AE potency than it. Our previous research, based on a similarity analysis that compare conformational and electronic quantum chemical derived descriptors, has allowed us to define a pharmacophore for a series of N-substituted valpromides, which is mainly related to the orientation of the amide function relative to the hydrocarbon chains <sup>[1]</sup>.

Following these studies we have comparatively analyzed two closely related N-substituted valpromide derivatives: N-valproyl glycinamide and N-valproyl glycine, the first of which is AE active whereas the second is not. We have based our study on a conformational analysis using an AM1 hamiltonian that not only search for the lowest energy structures of each derivative but also for the energy involved in their mutual interconversion. In this way, open structures have been compared with cyclic ones, and with those stabilized by either inter or intra molecular hydrogen bonds ( dimmers and monomers respectively ).

We present, in this communication, the conformational and electronic characteristics of the normal isolated, cyclic and dimmer N-valproyl glycinamide and N-valproyl glycine structures. On the basis of their relative stability and of the requirements imposed by the pharmacophoric pattern previously found <sup>[1]</sup>, we are offering an explanation for their different response against convulsion. The present result also validates our previous model of the pharmacophore for the N-substituted valpromides.

<sup>[1]</sup> S. M. Tasso; L. Bruno-Blanch; G. L. Estiú. *Int. J. Quantum Chem.* In press.

( Supporting Institutions : Laboratorios Bagó; Colegio de Farmacéuticos de la Provincia de Buenos Aires; Facultad de Ciencias Exactas – Universidad Nacional de La Plata; COFARQUIL; CONICET )

## MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION STUDY OF THE ADENINE-THYMINE PAIR IN WATER.

Julio Marañón\*(PQ), Adolfo Fantoni(PQ)\* and Raúl J. Grigera(PQ)\*\*

\* PROFIMO(CONICET), Departamento de Física,

\*\*Instituto de Líquidos y Sistemas Biológicos,

(CONICET-UNLP) y Departamento de Ciencias Biológicas,

Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata.

Keywords: Molecular dynamics, hydrogen bond.

In order to contribute to the knowledge of the properties of hydrogen bond in macromolecules system we perform molecular dynamics simulation of the pair adenine-thymine in SPC/E water solution.

Interaction parameters of adenine and thymine atoms are those corresponding to GROMOS force field, except for atoms along the hydrogen bonds. In such cases the repulsion coefficient of the van der Waals component of the potential were taken as twice the regular coefficients. Atomic partial charges were calculated with GAUSSIAN94 package including the solvent effects.

Simulation were performed with GROMOS86 simulation package working in the isothermal ensemble at  $300K$  and  $1atm$ . The results shown an stable pair during the  $100ps$  simulated (after equilibrium). Two torsional angles were selected to describe the twisting of the ring defined by the two hydrogen bonds and the atoms involved. The molecule were found to be mainly in two conformations, defined by above mentioned angles, in wich expend most of the time (20.2 and 79.2 per cent) while the transition between states are very short. Radial distribution function of water oxygen around different solute atoms suggest a hydrophobic behavior but whit litte effect on the hydrogen bond network of the bulk water.

## IMPLEMENTAÇÃO E ANÁLISE DOS MODELOS QUÍMICOS RADM E CAL PARA A SIMULAÇÃO DA ATMOSFERA URBANA DO RIO DE JANEIRO

Eduardo M. Martins, Mauro C. S. Machado, André S. Pimentel e Graciela Arbilla  
Departamento de Físico-Química. Instituto de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Sala 408. CT-Bloco A. Cidade Universitária. 21940-900 Rio de Janeiro, Brasil

Palavras-chaves: atmosfera urbana, RADM, CAL

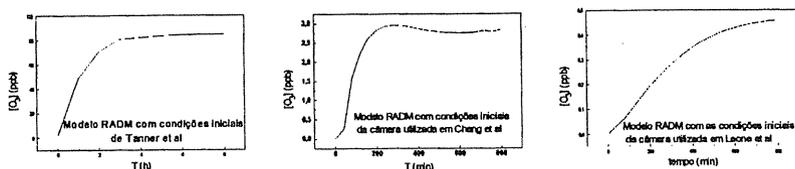
Recentemente foram propostos diversos modelos químicos (mecanismos) que descrevem as reações que ocorrem na troposfera e, conseqüentemente, a emissão de poluentes. Sendo os resultados destes modelos muito dependentes das condições iniciais e de contorno, é necessário um estudo mais aprofundado.

O objetivo deste trabalho é aplicar os modelos químicos para condições atmosféricas da EPA, o RADM<sup>1</sup> (Regional Acid Deposition Model) e do CALTECH, o CAL<sup>2</sup>; utilizando as condições de contorno do Rio de Janeiro, e em seguida, comparar os resultados obtidos dos diferentes modelos.

Os modelos RADM e CAL foram analisados utilizando-se o programa cinético KINAL (método Runge-Kutta-semi-implícito e método da decomposição direta) para sistemas estacionários e o programa OZIPR para trajetórias em uma dimensão. Foram usadas, como condições iniciais e de contorno, dados experimentais da literatura, dados recentes obtidos pela Prefeitura, da organização Greenpeace e dados de emissão do inventário de emissões do nosso laboratório.

Para cada modelo foram estudados os dados experimentais da literatura<sup>3</sup> e de experimentos em câmaras de reação, e então calculadas a importância relativa de cada etapa de reação e os coeficientes de sensibilidade com respeito aos principais parâmetros.

De acordo com os resultados obtidos para os principais compostos (NO<sub>2</sub>, NO, PAN, O<sub>3</sub>), considerou-se os modelos satisfatórios, não havendo grandes diferenças na comparação entre os dois modelos.



- (1) Chang, J.S.; Brost, R.A.; Isaksen, I.S.A.; Madronich, S.; Middleton, P.; Stockwell, W.R.; Waltecek, C.J.; J. Geophys. Res.; 92, 14681 (1987)
- (2) Leone, J.A.; Seinfeld, J.H.; Atmospheric Environments; 19,437 (1984)
- (3) Tanner, R.L.; Miguel, A.H.; de Andrade, J.B.; Gaffney, J.S.; Streit, G.E.; Environ. Sci. Technol., 22, 1026 (1988).

Apoio: FAPERJ, CAPES

## ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS DE OLIGÔMEROS DE PPP SUBSTITUIDOS POR ÁTOMOS DE BORO

Alexandre Camilo Jr (PQ), Ricardo Possagno (IC), Claudia Lopes(IC)  
Departamento de Física, UEPG, 84010-330 Ponta Grossa - PR  
Douglas Soares Galvão (PQ)  
Instituto de Física, UNICAMP, 13081-970 Campinas - SP

**PALAVRAS-CHAVE** : Boro, estrutura eletrônica, métodos semiempíricos

Em anos recentes, tem-se investigado a possibilidade de se obterem novos polímeros condutores através de mudanças seletivas nas estruturas químicas, procurando obter materiais com propriedades físicas e químicas melhoradas. Tanaka e colaboradores [1] mostraram que é possível o desenvolvimento de polímeros com propriedades metálicas usando seletivamente heteroátomos incorporados no esqueleto de polímeros heterocíclicos, de modo a 'modular' o número de elétrons  $\pi$  que dá origem às propriedades metálicas. Yamanaka e colaboradores [2] realizaram um estudo sobre as estruturas eletrônicas de 3 moléculas de diboranas (1,2-diborana, 1,3-diborana, 1,4-diborana; diborana : dois átomos de carbono são substituídos por dois de boro em uma molécula de benzeno) por meio de cálculos ab-initio ao nível HF/6-31G\*. Das moléculas de diboranas estudadas, 1,3-diborana e 1,4-diborana têm propriedades topológicas para serem células unitárias de polímeros condutores, denominados poli(p-2,6-diborafenileno) e poli(p-1,4-diborafenileno), respectivamente.

Aqui apresentamos resultados do estudo feito nas moléculas de diboranas, por meio de métodos semi-empíricos (MOPAC-AM1). Os resultados semi-empíricos que obtivemos (estrutura geométrica e população do orbital  $\pi$ ) se comparam bem com os ab-initio [2], mostrando que o AM1 descreve bem esses compostos. A análise da população do orbital  $\pi$  mostra que a 1,3-diborana apresenta boa distribuição dos 4 elétrons  $\pi$  pela molécula (maior delocalização), ao passo que nas outras eles se concentram mais nos carbonos (maior localização). Os cálculos foram feitos usando-se o programa MOPAC 6.0 em um micro-computador padrão IBM-PC/Pentium em ambiente LINUX.

Estudamos então a evolução da estrutura geométrica, em função do tamanho das cadeias, para oligômeros de poli(p-1,4-diborafenileno) e poli(p-2,6-diborafenileno), combinando os resultados obtidos para a geometria com outros métodos semi-empíricos adequados à análise espectroscópica (INDO/CI, Hückel estendido, Hückel simplificado). Também determinamos a barreira de energia para a rotação de um anel, mantendo-se o restante da estrutura plana. Nossos resultados mostram que o poli(p-2,6-diborafenileno) é candidato a apresentar propriedades metálicas, devido à maior delocalização dos elétrons  $\pi$  em suas cadeias e ao pequeno ângulo formado entre os anéis da cadeia.

[1] - K.Tanaka et al.; Synthetic Metals, 20(1987), 333-345

[2] - S.Yamanaka et al.; Synthetic Metals, 46(1992), 221-225

## THEORETICAL CONSIDERATIONS ABOUT THE REACTION MECHANISM OF DIAMOND GROWTH OVER DIAMOND SURFACES (100)

Esther Agacino Valdés(PG)(a), Pablo de la Mora(PQ)(b)

(a)Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales, Instituto Superior Pedagógico E.J. Varona, Habana 11400, Cuba. e-mail: eav@hp.fciencias.unam.mx

(b)Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM, Cd. Universitaria, 04510 México, D.F., México. e-mail: delamora@servidor.unam.mx

PALAVRAS-CHAVES: DIAMOND, CHEMISORPTION, GROWTH

Semiempirical and Density Functional calculations have been made in order to discuss several considerations about two features of the diamond growth mechanism over (100) surfaces: the conversion of the dimer sites in bridge position to become a new surface layer, and the propagation of the diamond growth, to form other layers which involve the interaction between adjacent chains with a bridge site.

The results have been compared with other theoretical results and the chemistry underlying this process is commented and summarized.

---

Esther Agacino Valdes	Centro de Invest. Teóricas
tel (+52-5) 623 2037, 623 2049	FES-Cuautitlan
FAX (+52-5) 623 2037	Univ. Nal. Autónoma de México
e-mail: eav@hp.fciencias.unam.mx	Cuautitlan Izcalli
	54740 Edo. de México, MEXICO

Pablo de la Mora  
e-mail: delamora@servidor.unam.mx

## TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO VARIACIONAL E EFEITO TÚNEL PARA A DECOMPOSIÇÃO DO FORMALDEÍDO.

Leila M. M. de A. Martins (PG), Graciela Arbilla (PQ), e Edilson C. da Silva (PQ)

Departamento de Físico-Química. Instituto de Química.

Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. Brasil

palavras-chave: estado de transição, efeito túnel, dinâmica

A teoria de estado de transição generalizada oferece, com o auxílio de cálculos ab-initio de qualidade, um marco teórico satisfatório para a determinação teórica de constantes de velocidade confiáveis. Neste trabalho essas metodologias foram implementadas e aplicadas ao cálculo da constante de velocidade da reação  $\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ .

O ponto de sela da superfície de energia potencial foi obtido, usando técnicas de gradiente a nível HF, MCSCF, CISD e GVB. O melhor valor obtido para a energia crítica foi de 83,22 kcal/mol (nível MC10) num bom acordo com evidências experimentais e cálculos de outros autores. A partir das geometrias do ponto de sela a nível HF e MCSCF foram calculados os pontos ao longo da coordenada de reação, unindo reagente e produtos, com passos de integração entre 0,2 e 0,001 bohr amu<sup>1/2</sup>. Posteriormente, foi calculada a matriz de constantes de força para 12 pontos selecionados da coordenada e os três pontos estacionários da superfície e determinada a função de partição variacional e as densidades de estados quânticos ao longo da curva de potencial. As constantes de velocidade foram calculadas para temperaturas entre 100 e 4500K a nível CVT (TST Variacional), ICVT (TST Variacional Melhorada) e mCVT (TST microcanônica), com correções quânticas para a coordenada de reação (efeito túnel) para curvatura zero e pequena curvatura. Usando o caminho de reação MCSCF, a constante  $k(T)$  calculada a 298K a nível CVT é de  $3,485957 \cdot 10^{-52} \text{ s}^{-1}$  e a nível MCVT é de  $3,5821 \cdot 10^{-52} \text{ s}^{-1}$ , apresentando um considerável efeito túnel. Já a constante a 4500K, a nível CVT é de  $1,9026 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  e a nível mCVT é de  $1,2734 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  e o efeito túnel é desprezível. Os cálculos foram, também, comparados com cálculos convencionais, realizados usando teoria RRKM canônica e microcanônica. Apoio: CNPq, FAPERJ, FINEP, NCE/UFRJ

## UMA FORMULAÇÃO DOS MÉTODOS HARTREE-FOCK E DE INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES PARA SISTEMAS MULTI-ELETRÔNICOS ESPECIALMENTE CONFINADOS

Roberto R. de M. Moreno<sup>1</sup> (PG), A. M. C. Sobrinho<sup>1</sup> (PG), D. M. Baqueiro<sup>1</sup> (PQ) e J. D. M. Vianna<sup>1,2</sup> (PQ)

(1) Instituto de Física - Universidade Federal da Bahia - 40210-340 Salvador-BA

(2) Departamento de Física - Instituto de Ciências Exatas - Universidade de Brasília - 70910-900 Brasília-DF

PALAVRAS-CHAVES: 1. CONFINAMENTO 2. ESPECTRO 3. FUNÇÕES-BASE

O estudo da influência do confinamento espacial sobre o espectro de energia de sistemas atômicos e moleculares tem recebido atenção nos últimos anos (C. Zicovich-Wilson, J. H. Planelles, W. Jaskolski; 1994). Do ponto de vista teórico, uma das questões postas pelo problema é o desenvolvimento de métodos que propiciem a determinação de spin-orbitais moleculares que satisfaçam as condições de contorno impostas pelo confinamento, a partir de funções-base que não necessariamente satisfaçam tais condições. No presente trabalho: (i) mostramos que há uma forma de solucionar a questão, desde que a combinação linear (LCAO) seja suficientemente flexível para satisfazer as condições de contorno; (ii) obtemos um sistema de equações para usar essas funções-base e determinar as funções moleculares apropriadas ao problema, em nível Hartree-Fock e em nível de interação de configurações; (iii) ilustramos o método aplicando-o a sistemas diatômicos confinados numa esfera.

POTENCIAL DE IONIZAÇÃO MP2 PARA ÁTOMOS DO PRIMEIRO E SEGUNDO  
PERÍODOS DA CLASSIFICAÇÃO PERIÓDICA

J. P. da Costa Júnior (IC), J. C. Pinheiro(PQ)

Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará

A. B. F. da Silva(PQ) e M. Trsic(PQ)

Departamento de Química Física, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo

PALAVRAS-CHAVES: POTENCIAL DE IONIZAÇÃO. POTENCIAL DE IONIZAÇÃO DE ÁTOMOS.

POTENCIAL DE IONIZAÇÃO MP2

A base 18s12p, escolhida pelo critério da função peso, foi contraída para 7s4p, suplementada com funções de simetrias d, f e g, e utilizada em cálculos Pós-Hartree-Fock (MP2) do (PI) Potencial de Ionização para os átomos do primeiro e segundo períodos da Classificação Periódica. Os valores obtidos superam os melhores resultados teóricos, presentes na literatura, obtidos pela (TG-2) Teoria Gaussian-2 [J. A. Pople et. al., J. Chem. Phys. 98, (1993) 1293].

Átomo	PI(eV) (MP2)	PI(eV) (TG-2)	Átomo	PI(eV) (MP2)	PI(eV) (TG-2)	Átomo	PI(eV) (MP2)	PI(eV) (TG-2)
Li	5,394(0,004)	5,34(0,047)	F	17,42(0,003)	17,36(0,006)	P	10,47(-0,02)	10,39(0,10)
Be	9,325(0,005)	9,45(-0,1)	Ne	21,56(0,001)	_____	S	10,34(-0,02)	10,09(0,27)
B	8,22(-0,08)	8,18(0,12)	Na	5,139(0)	4,95(0,19)	Cl	12,94(-0,03)	12,79(0,18)
C	11,30(0,04)	11,14(0,12)	Mg	7,69(0,044)	7,68(-0,030)	Ar	15,760(0)	_____
N	14,50(-0,04)	14,44(0,11)	Al	5,98(-0,001)	5,823(0,10)			
O	13,61(0,004)	13,269(0,14)	Si	8,14(0,008)	8,034(0,12)			

Valores entre ( ) representam diferenças entre resultados teóricos e experimentais

CNPq/UFPA

## UM ESTUDO DE SiC CRISTALINO PELO MÉTODO EXTENDED HÜCKEL

Maria Matos (PQ)

Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

PALAVRAS-CHAVES: CARBETO DE SILÍCIO, EXTENDED HÜCKEL, SEMICONDUTORES

Técnicas experimentais de crescimento, dopagem, propriedades óticas e outras, têm sido aprimoradas para utilização na pesquisa de novos materiais. O interesse é particularmente grande nos semicondutores de gap largo (SiC, nitretos III-V, II-VI ZnSe, etc) devido a sua alta resistência térmica, útil na fabricação de dispositivos eletrônicos. A partir da década de 60 o estudo teórico desses materiais estabeleceu bases firmes através da utilização de métodos *ab initio* e de pseudopotenciais. Em menor escala, métodos semi-empíricos (em particular extended Hückel (EH)) foram também utilizados. A preferência pelos primeiros deveu-se à descrição inadequada das bandas de condução obtida com os métodos semi-empíricos. Em particular, o método extended Hückel, assim como foi formulado, não reproduz o gap indireto que aparece em grande parte dos semicondutores tetraédricos.

O crescente interesse nos semicondutores de alta resistência térmica tem trazido vitalidade nova ao seu estudo teórico. SiC, um dos mais importantes desse grupo, apresenta-se de formas estruturais diversas (politipos) e a descrição da estrutura eletrônica requer o uso de grandes células unitárias. Esse fato, e a proposta recente<sup>1</sup> de se obter gap indireto em diamante com o método EH, com a inclusão de orbitais excitados, estimulou este trabalho. Para SiC cúbico utilizamos primeiramente orbitais d em Si e, em seguida, orbitais 3s e 4s em C e Si, respectivamente. A inclusão de orbitais 3d em Si trás modificações indesejadas na banda de condução além de não reproduzir o gap indireto. Os orbitais s são muito mais adequados, levando a uma diminuição da energia ao longo da linha  $\Gamma$ -X da zona de Brillouin, de acordo com previsões experimentais. Esse resultado foi obtido anteriormente em diamante por outros autores.<sup>1</sup>

SiC será analisado na forma cúbica e hexagonal com tamanhos distintos da célula unitária a fim de descrever as estruturas de politipos. O objetivo é determinar se o método EH, com a inclusão de orbitais excitados, é capaz de reproduzir as diferenças na energia do gap dos diferentes politipos, os quais experimentalmente situam-se na faixa 2,3 - 3,3 eV.

1. G. Calzaferri and R. Rytz, J. Phys. Chem. **100**, 11122 (1996) e referências no artigo.

## ANÁLISE POPULACIONAL E MOMENTO DIPOLAR DE SISTEMAS DIATÔMICOS USANDO AS MÚLTIPLAS SOLUÇÕES HARTREE-FOCK.

MARIA G.R.MARTINS(PG) E L.A.C.MALBOUISSON(PQ).  
INSTITUTO DE FÍSICA-UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
CAMPUS DE ONDINA - 40210-340 - SALVADOR/BA.

PALAVRAS-CHAVES: INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES , ANÁLISE POPULACIONAL, MOMENTO DIPOLAR.

### RESUMO:

Um novo método de resolução da equação Hartree-Fock (HF) que permite a determinação de diversas soluções desta equação, tem sido desenvolvido para os problemas Hartree-Fock-Roothaan (HFR) e Hartree-Fock-Pople-Nesbet (HFPPN) [1,2]. Esse método permite obter soluções HF não facilmente atingíveis com o procedimento auto-consistente usual.

O objetivo deste trabalho é analisar o comportamento das múltiplas soluções HF com relação a outras propriedades. Para esse fim, utilizamos:

(i) as múltiplas soluções Hartree-Fock (HF) na Análise de População e Momentos Dipolares de sistemas do Tipo AH, AA (A=Li,F);

(ii) o método de interação de configurações (CI) construído a partir das múltiplas soluções HF para determinar o momento dipolar, para os mesmos sistemas.

[1] L. A C. Malbouisson & J.D.M. Vianna - J. Chim. Phys. 87, 2017 (1990)

[2] R. M. Teixeira Filho - Dissertação de Mestrado, IF-UFBA (1990)

## EXPANSION OF AB-INITIO MOLECULAR ORBITAL WAVEFUNCTIONS IN LOCALIZED FRAGMENTS CONFIGURATIONS

Luis Rincón (PQ)

Grupo de Química Teórica, Departamento de Química,  
Facultad de Ciencias, Universidad de los Andes,  
La Hechicera, Merida-5101 (VENEZUELA)

**PALAVRAS-CHAVES:** Fragment Molecular Analysis, Localized Orbital Interactions, Paired Interacting Orbitals.

**Abstract:** As Molecular Orbital calculations become more available and more reliable, it will very important to have powerful methods for the analysis of the results. One key concepts in the interpretation of Molecular Orbital wavefunctions is the concept of *Orbital Interaction*. However, the interpretation of the wavefunction obtained by modern electronic structure methods in terms of *Orbital Interactions* can become very awkward. In this work, a succinct orbital description of *ab-initio* Molecular Orbital wavefunctions is presented using the expansions in localized fragment configurations and the concept of *Paired Interacting Orbitals* introduced by Fujimoto. The interaction between closed-shell molecular fragments is analyzed by expanding *ab-initio* molecular orbital wave-function in terms of localized fragments configurations, which are constructed as an antisymmetrized products of the fragment molecular orbitals. *Paired of Interacting Orbitals* are generated by analyzing the wavefunction of a composite interacting system. These interacting orbitals are localized around the reaction sites, and yield a clear interpretation of the changes in the energy profile along the reaction coordinate. Some classical reactions in organic and organometallics chemistry have been investigated using this approach. From our result we propose that this approach can be used for the classification of chemical reactions and can be considered to constitute the theoretical basis for the concept of *Isolobal Analogies*.

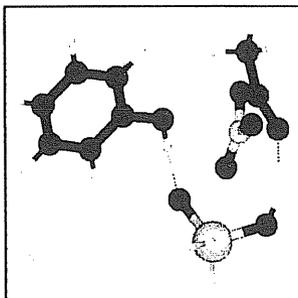
## SIMULAÇÃO DA NITRAÇÃO DE FENOL COM NITRATO DE ACETILA NA SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL.

Antônio Pedro de Oliveira Filho (PG), José Augusto R. Rodrigues (PQ), Paulo José Samenho Moran (PQ), Rogério Custódio (PQ).

Departamento de Físico Química e Química Orgânica - Instituto de Química  
UNICAMP - CEP 13083-970 - Campinas - SP - e-mail: apof@iqm.unicamp.br

**PALAVRAS CHAVE:** NITRAÇÃO, *ORTO*-SELETIVIDADE, AB INITIO.

Na tentativa de esclarecer o mecanismo das reações de nitração de compostos fenólicos com nitratos de acila suportado, foram realizados cálculos, em nível Hartree-Fock (6-31g), para a reação de nitrato de acetila na superfície de silanodiol. Estes cálculos sugerem que a *orto*-seletividade deste sistema está diretamente ligado à distribuição espacial do substrato e do reagente. Na figura abaixo mostramos a geometria de equilíbrio calculado para o sistema em questão.



**FIGURA 1** - Representação esquemática da interação entre o nitrato de acetila e o fenol na superfície de sílica gel..

Nesta figura podemos verificar que a sílica gel funciona como um agente “direcionador” para a aproximação do carbono da carbonila ao oxigênio fenólico por uma distância de 2,99Å. Esta distância permite uma forte interação entre estes átomos (em torno de 27 kcal mol<sup>-1</sup>), levando à formação de um intermediário, que permite a migração do grupo nitro a posição *orto* do fenol. Os cálculos de cargas atômicas e das energias dos orbitais de fronteira do fenol e do nitrato reforçam esta tese.

[CNPq, FAPESP, CENAPAD]

**ESTUDO DA EXCITAÇÃO DO MAGNÉSIO POR IMPACTO DE ELÉTRONS  
VIA APROXIMAÇÃO DE MUITOS CORPOS UNITARIZADA**

Osmar S. Silva Jr. (PQ)

Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe

**PALAVRAS-CHAVE:** COLISÃO ELÉTRON-ÁTOMO; MAGNÉSIO; UNITARIZAÇÃO

A aproximação de muitos corpos unitarizada (UFMB) foi por nós utilizada, recentemente, para calcular seções de choque diferenciais para o espalhamento de elétrons pelo hélio, com bons resultados especialmente para a excitação de estados tripleto. Este modelo teórico, partindo da aproximação em primeira ordem de teoria de muitos corpos (*first-order many-body theory*), utiliza um procedimento de unitarização que introduz acoplamento de estados e garante a unitariedade da matriz S. Como resultado, obtém-se através de UFMB seções de choque que apresentam estruturas mais ricas e próximas dos dados experimentais, comparáveis até às de modelos de *close-coupling*, como o método da matriz R.

Neste trabalho utilizamos a aproximação UFMB para obter seções de choque diferenciais de excitação do átomo do magnésio por colisão com elétrons, para energias cinéticas do elétron incidente na região de energias intermediárias. Analisamos o comportamento das seções de choque em função da escolha do conjunto de estados considerados no cálculo. Mostramos que, como no caso do espalhamento elétron-hélio, o modelo unitarizado empregado fornece melhores resultados quando há efetivamente um acoplamento envolvendo o estado excitado pela colisão e estados incluídos no cálculo UFMB.

## RELAÇÃO QUANTITATIVA ENTRE ESTRUTURA E ATIVIDADE DE HEPT ANTI-HIV : UM ESTUDO QUIMIOMÉTRICO

Cláudio Nahum Alves (PG), Iselino N. Jardim (PG) e José Cirlaco Pinheiro (PQ)  
Departamento de Química-UFPA-e-mail: claudio@cg.ufpa.br

Palavras-chaves: HEPT, MNDO-PM3, HIV-1

O vírus da imunodeficiência humana tipo-1(HIV-1) e o agente causador da síndrome da imunodeficiência adquirida (AIDS), a qual é caracterizada como uma doença sistêmica e fatal. No tratamento de pacientes de AIDS são basicamente utilizados dois compostos AZT e DDI, sendo que a ação não específica contribui para o efeito tóxico dessa classe de compostos, logo é necessário encontrar novos compostos, que tenham baixa toxicidade e preferencialmente uma modo diferente de inibição da replicação viral. Uma forma diferente de inibição da replicação viral foi encontrada com HEPT, este resultado sugeriram a síntese de HEPT análogos.

Neste trabalho, foram feitos cálculos computacionais de dez(10) descritores moleculares para quarenta(40) moléculas de HEPT análogos .A análise estatística entre essas propriedades moleculares e as atividades biológicas experimentais, foi estabelecida por meio de análise de discriminante.

As geometrias foram geradas com o método de mecânica molecular MM2 e otimizadas com o Hamiltoniano MNDO-PM3. A análise de discriminante aplicada as propriedades moleculares foi capaz de separar os compostos em ativos e inativos com 95% de acerto.

[CAPES/CNPq/UFPA]

## ESTUDO ESTRUTURAL DE UMA SOLUÇÃO DE NaCl AQUOSA EM CONCENTRAÇÃO FINITA

Clovis Quintale Junior (PQ)<sup>1,3</sup>, Léo Degrève (PQ)<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnológicas, Universidade de Ribeirão Preto-UNAERP, 14096-380 Ribeirão Preto, S.P., Brasil

<sup>2</sup> Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 14040-901 Ribeirão Preto, SP - Brazil

<sup>3</sup> Grupo de Simulação Molecular

**PALAVRAS-CHAVES:** solução eletrolítica, simulação molecular, solvatação iônica

O entendimento das propriedades de sistemas como soluções aquosas e interfaces para aplicações em purificação de líquidos, catálise heterogênea, transporte em membranas, etc, é essencial e um dos aspectos que mais contribui a esse entendimento é a estrutura da água na vizinhança de íons. O presente trabalho tem como objetivo apresentar os primeiros resultados do estudo desses sistemas em concentração finita ( solução molar de *NaCl* ) por simulação de Monte Carlo. Os dados das simulações foram obtidos em sistemas consistindo de 16 pares de íons e 968 moléculas de água descritas pelo modelo TIP4P, e as interações íon-água e íon-íon são descritas pela soma de termos Coulombicos e não-Coulombicos para ambos os íons. A simulação de Monte Carlo foi conduzida no ensemble NVT, a 298K numa concentração 0.99M. A energia total do sistema foi de -13,2Kcal, sendo que as energias de interação água-água, íon-água e íon-íon foram de, respectivamente -7,9, -4,4 e -0,9Kcal. As funções de distribuição radial indicam que o efeito da concentração finita do sal é blindar as interações em distâncias inferiores à 0.5 nm. Esta distância é pouco superior à distância de Debye-Hückel ( 0.3 nm ). Os resultados indicam ainda que a estrutura da segunda camada de solvatação desaparece uma vez que a distância média entre os íons e as moléculas do solvente é pouco superior a 0.5nm.

(FAPESP, CNPq )

## ANÁLISE QUANTUM FARMACOLOGICA DE NEOLIGNANAS ANTI-ESQUISTOSSOMOSE USANDO MÉTODOS ESTATÍSTICOS

Iselino N. Jardim(PG), Lourivaldo S. Santos(PQ), e Cláudio N. Alves(PG)

Departamento de Química-UFPA-e-mail: iselino@cg.ufpa.br

Palavras-chaves: AM1, esquistossomose mansônica, Neolignanas

A esquistossomose mansônica é uma doença típica de populações do meio rural. No Brasil, há cerca de 10 milhões de habitantes portadores da doença, que é transmitida por cercárias do *Schistosoma mansoni*.

Ultimamente, a atividade biológica de um certo grupo de compostos, denominados Neolignanas, têm despertado grande interesse devido a sua ação antifúngica, antibacteriana, anti-Leishmaniose, anti-Câncer e anti-Esquistossomose . Recentemente foram sintetizados uma série de neolignanas anti-Esquistossomose [Santos, L. S., Tese de Doutorado-IQ-UNICAMP]. Neste trabalho, foram feitos cálculos computacionais de sete(7) propriedades moleculares para trinta e duas (32) moléculas. Utilizou-se análise de discriminante para estabelecer a relação entre as atividades biológicas experimentais e as propriedades moleculares.

As geometrias foram geradas com o método de mecânica molecular MM2 e otimizadas com o método semi-empírico AM1. O método de análise de discriminante conseguiu discriminar com 94% de acerto os compostos de acordo com os parâmetros físico-químicos calculados.

[CNPQ/CAPES/UFPA]

**A HARD SPHERE REFERENCE SYSTEM CANONICAL MONTE CARLO EVALUATION OF THE CHEMICAL POTENTIAL OF A YUKAWA FLUID.**

**Belky Sulbaran (PG)<sup>1,3</sup>, Léo Degrève (PQ)<sup>2,3</sup>, Wilmer Olivares-Rivas (PQ)<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup> Grupo de Química Teórica en Quimicofísica de Fluidos y Fenomenos Interfaciales (QUIFFIS) Departamento de Química, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

<sup>2</sup> Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, 14040-901 Ribeirão Preto, SP – Brazil

<sup>3</sup> Grupo de Simula Molecular

**PALAVRAS-CHAVES:** grand ganonical Monte Carlo simulation, chemical potential

Knowledge of the chemical potential and free energies for dense fluids for a given temperature and density is fundamental to properly describe complex non homogeneous systems at equilibrium with a bulk reservoir fluid. For instance, in the grand canonical Monte Carlo (GCMC) simulation of confined fluids, the chemical potential is a required input variable. However, it is well known that the precise calculation of the chemical potential is an awkward problem. In this work we present a comparative study of the calculation of the chemical potential for a Yukawa fluid using several techniques, based on Canonical Monte Carlo simulations. We show the adequacy of a simple hard sphere reference system canonical Monte Carlo calculation, as compared with more time consuming methods such as Widom's insertion technique, umbrella sampling and a direct thermodynamic calculation via the pressure equation. (CNPq, FAPESP)

## ESTUDO DAS PROPRIEDADES LUMINESCENTES DO ALUCINÓGENO HARMALINA EM MICELAS

Alberto dos S. Marques (PQ)\*; Walter M. de Azevedo (PQ)\*\*; Suzana L. de Castro (PG)\*  
\*Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa- PB; \*\*Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, Recife - PE.

PALAVRAS CHAVES: ALUCINÓGENO, ESPECTROSCOPIA, SEMI-EMPIRÍCOS

A permeabilidade e a saturação parcial do anel piridínico da harmalina estão diretamente relacionados com o fato, da harmalina ter o maior nível de fototoxicidade em relação aos análogos  $\beta$ -carbolinas. Devido a sua importância fotobiológica é impressionante a ausência de informações sobre o transporte desta droga através da membrana. Por isto, foi feito estudos sobre as propriedades luminescentes do alucinógeno harmalina, nas formas neutra e protonada, através da espectroscopia de absorção (298K) e emissão no estado estacionário e resolvida pelo tempo (77 e 298K). Verificou-se o efeito do solvente e da concentração, onde foi constatado a presença de diferentes espécies moleculares que apresentaram características espectrais distintas entre si e assim podem ser usadas como provas fluorescentes diretas para a identificação da espécie que irá interagir com a membrana celular. Usando o etanol, foi simulada uma imitação de membrana celular hidrofóbica com apenas um sítio associativo, onde observou-se que a harmalina monoprotônica desprotona-se, preferindo formar ponte de hidrogênio com a hidroxila do etanol. Foram usadas soluções micelares e observou-se que em concentrações abaixo de  $10^{-4}$  M, a harmalina hidrocloreada consegue penetrar na micela. Os métodos semi-empíricos MOPAC/6, HAM/3 e ZINDO foram usados como parâmetros comparativos, para ajudar a interpretar os resultados espectroscópicos, prever os estados eletrônicos excitados de menores energias e a região molecular fotoativa destas espécies.

CAPES / CNPq

EVIDÊNCIAS ESPECTRAIS DA INCORPORAÇÃO DO 8-MOP EM UMA MEMBRANA ARTIFICIAL PRESERVANDO SUAS PROPRIEDADES  
Alberto dos S. Marques\* (PQ), Juracy R. de Lucena Júnior\* (PG) e Walter M. de Azevedo\*\*

\*Centro de Ciências Exatas e da Natureza-Departamento de Química Universidade Federal da Paraíba,

\*\*Centro de Ciências Exatas e da Natureza- Departamento de Química Fundamental- Universidade Federal de Pernambuco

#### PALAVRAS-CHAVES: PSORALENOS, MICELAS e SEMI-EMPÍRICOS

O 8-metoxipsoraleno (8-metoxi-4',5':6,7-furocumarina) foi muito estudado espectroscopicamente devido a sua importância em fotobiologia, porém pouco se sabe sobre o transporte da droga através da membrana. Aqui ele foi estudado comparativamente com a espectroscopia de emissão a 77K no estado estacionário e resolvida pelo tempo e cálculos semi-empíricos de orbitais moleculares AM1-MOPAC/6, HAM/3 e ZINDO, em vários meios (MCH, etanol, água e tampão), caracterizando ambientes hidrofóbico, hidrofóbico hidroxílico e aquoso, respectivamente. Determinou-se que a fotofísica de cada espécie tem propriedades distintas uma da outra e usou-se as micelas neutra, aniônica e catiônica como uma imitação de membrana para o estudo do transporte da droga através da membrana e identificação da espécie que penetra no seu interior. Os resultados mostraram que a destruição da micela no meio rígido da membrana, forma um revestimento protetor impedindo a interação da droga incorporada com a superfície da membrana, preservando as propriedades da "espécie em ação".

(CNPq)

(CAPES)

## UM ESTUDO TEÓRICO DA FOTOFÍSICA DA ANILINA

Alberto dos Santos Marques (PQ); Margarida Carmo de Souza (PG); Simone da Silva Simões(IC)

Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa PB.

PALAVRAS CHAVES: ANILINA, FOTOFÍSICA, SEMI-EMPÍRICOS

A fotofísica da anilina (benzenamina) foi estudada comparativamente com os métodos semi-empíricos de orbitais moleculares HAM3-CI e ZINDO-CI, considerando os efeitos do substituinte(orto, meta e para-etoxi-anilina), temperatura (77K e 300K) e do solvente (trietilamina monoprotionada-TEA<sup>+</sup>). As estruturas das moléculas foram tratadas pelo método AM1 do MOPAC/6. Os resultados experimentais obtidos da literatura, são provenientes das espectroscopias de absorção e emissão, rendimento quântico( $\phi$ ) e tempo de vida das emissões. A anilina a 77K, tem uma estrutura planar e os cálculos mostraram que os estados eletrônicos excitados triplete ( $T_1$ ) e singlete ( $S_1$ ), são respectivamente, ( $\pi, \pi^*$ ) e ( $n, \pi^*$ ). O  $S_1$  é uma transição de transferência de carga intramolecular do grupo  $NH_2$  para o benzeno e a molécula desativa-se preferencialmente via emissão de fluorescência. A 300K, os cálculos demonstraram que devido ao ângulo de torção do grupo  $NH_2$  em relação ao benzeno, a transferência de carga é inibida. O  $S_1$  e  $T_1$  são ( $\pi, \pi^*$ ) com energias 4,811 e 3,511 eV, respectivamente. Neste caso também a desativação radiativa fluorescência é predominante. A inclusão do substituinte na anilina, a 300K, aumenta a velocidade do cruzamento intersistema e diminui a desativação radiativa via fluorescência. A 77K a interação através de ponte de hidrogênio da anilina com o solvente (TEA<sup>+</sup>) desestabiliza o estado  $S_1(n, \pi^*)$  e estabiliza o estado  $S(\pi, \pi^*)$ .

CAPES / CNPq

## ESTUDOS SISTEMÁTICOS DE COMPLEXOS ÁCIDO-BASE DE LEWIS VIA MÉTODO DE FUNCIONAL DA DENSIDADE

Sidney R. de Santana (IC) e Ricardo L. Longo(PQ)  
Departamento de Química Fundamental - UFPE  
Cidade Universitária - CEP: 50670-901 - Recife -PE  
e-mail: maclaud@npd.ufpe.br

Palavras-Chave: Complexos Ácido-Base, DFT, Diels-Alder

Estudando a reação de Diels-Alder entre 1,3-pentadieno e 2-metil-p-quinona observamos que dos métodos semiempíricos AM1, MNDO e PM3, somente o AM1 forneceu uma descrição apropriada da reação de cicloadição em condições térmicas. Contudo, quando aplicados às condições catalíticas, o método AM1 não forneceu nenhuma interação entre os ácidos ( $\text{BH}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{SbCl}_5$ ) e a base de Lewis (o grupo carbonílico da quinona). Os métodos MNDO e PM3 forneceram resultados qualitativamente consistentes sobre os efeitos dos catalisadores. Um estudo sistemático foi então iniciado para validar estes métodos semiempíricos assim como métodos *ab initio*, como DFT-NLSDA, para a descrição das interações das bases de lewis ( $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ ) com os ácidos acima citados. Os métodos semiempíricos forneceram resultados discrepantes para as estruturas e energética dos complexos ácido-base de Lewis<sup>1</sup>.

Para a conclusão destes estudos apresentaremos os resultados do método DFT-NLSDA adotado neste estudo sistemático com os conjuntos de bases (721/51/1\*) e (7111/4111/1\*), além de resultados preliminares da reação de cicloadição entre  $\text{C}_2\text{H}_4$  e  $\text{C}_4\text{H}_6$ . Os resultados *ab initio* estão em boa concordância com dados experimentais, relativos à geometria e energética destes complexos. Nossos resultados também indicam uma ótima consistência dos resultados calculados pelos dois conjuntos de base (721/51/1\*) e (7111/4111/1\*).

[CNPQ, PADCT, FINEP]

<sup>1</sup> Santana, S. R. de & Longo, R. L.; "Livro de resumos do VIII SBQT, realizada de 19 à 22 de novembro de 1995"; pg 82

## ABORDAGENS QUÂNTICAS DEPENDENTES DO TEMPO DE PROCESSOS FOTODISSOCIATIVOS

P. M. A de Farias (PG) e R. L. Longo (PQ)

Departamento de Química Fundamental - CCEN - UFPE

e-mail: pmaf@npd.ufpe.br

**PALAVRAS-CHAVE:** DINÂMICA QUÂNTICA, FOTODISSOCIAÇÃO,  
ACOPLAMENTO ELETRÔNICO.

A utilização de métodos quânticos dependentes do tempo tem se expandido consideravelmente nos últimos anos, particularmente no estudo de processos como: fotodissociação, espalhamento Raman, colisões inelásticas entre outros. Neste trabalho, o processo de fotodissociação molecular é abordado sob o ponto de vista de dois métodos: o Método da Transformada Rápida de Fourier Dependente do Tempo (TD-FFT), que provê solução numericamente exata para a equação de Schrödinger dependente do tempo, dentro da aproximação de Born-Oppenheimer e o Método do Pacote de Onda Gaussiano Congelado (FGWP), o qual baseando-se no Princípio Variacional Dependente do Tempo (TDVP), permite que a dinâmica do sistema seja estudada incluindo a correlação núcleo/elétron. Alguns aspectos das duas formas de abordagem são apresentados e comparados entre si. Entre eles, o acoplamento entre as curvas de potencial dos estados eletrônicos excitados. No caso do TD-FFT e/ou cálculos *ab-initio* as curvas de potencial obtidas através de dados espectrais, têm seu acoplamento descrito através de um função pré-estabelecida que, em geral, tem a forma gaussiana:  $V_{ab} = V_{ab} \exp\{(R-R_0)^2/\Delta R^2\}$ , onde  $R_0$  é o ponto de cruzamento. Na abordagem TDVP, as curvas de potencial não necessitam ter seu acoplamento descrito por uma função pré-estabelecida, pois o mesmo é definido pela dinâmica do sistema, através das equações de movimento obtidas pelo TDVP. Portanto esta abordagem (TDVP-WP) necessita apenas do valor do acoplamento eletrônico na região do cruzamento das curvas, isto é:  $\langle \Psi_a | \partial/\partial R | \Psi_b \rangle$  em  $R = R_0$ , o qual pode ser obtido por diferenças finitas para vários tipos de funções de onda eletrônicas ( $\Psi_a$ ). Ainda dentro da abordagem TDVP, as formulações diabáticas e adiabáticas são também comparadas entre si, em relação à precisão com a qual descrevem os sistemas fotodissociativos moleculares.

[CAPES, CNPq, FINEP, PADCT]

**ESTUDO ESTRUTURA-ATIVIDADE PARA A MITOMICINA-C E  
COMPOSTOS ANÁLOGOS**

Larissa Lima do E. Santo (PG) e Douglas Soares Galvão (PQ)

Departamento de Física Aplicada, Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de  
Campinas, 13081-970, Campinas-SP, Brasil

**PALAVRAS-CHAVES:** MITOMICINA, PM3, ESTRUTURA-ATIVIDADE

A mitomicina-C (7-aminomitossano) é um antibiótico natural produzido pela bactéria *Streptomyces lavandulae* que tem se mostrado bastante eficaz no tratamento quimioterápico de alguns tipos de câncer. O que destaca essa droga de outros antibióticos é o fato dela ser capaz de, após sofrer um processo de redução enzimática ou química, se ligar covalentemente ao DNA, interferindo diretamente no processo de divisão da célula e no metabolismo celular. Centenas de compostos análogos a mitomicina-C vêm sendo sintetizados com o intuito de se obter aqueles com maior atividade biológica e menores efeitos colaterais. Utilizando como ferramenta os métodos semi-empíricos PM3 e ZINDO/CI estudamos cerca de 15 compostos análogos à mitomicina-C. Com esses métodos caracterizamos a conformação geométrica, os estados eletrônicos e as transições do espectro de absorção ótica para cada uma dessas moléculas. Calculamos as densidades de estados global (DOS) e local (LDOS) para cada composto. Em particular analisamos a densidade de estados nos sítios ativos da molécula e no anel indoquinona. Através desse estudo foi possível então estabelecer indicativos da atividade biológica do composto em função de valores críticos de DOS e LDOS.

(apoio: CAPES e CNPq)

## PERCOLAÇÃO EM MICROEMULSÕES: COMPARAÇÃO ENTRE MODELOS DE SPINS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Ivana Aparecida Borin (PG) e Munir S. Skaf (PQ)  
Instituto de Química – UNICAMP – Campinas – SP

**PALAVRAS-CHAVES:** MICROEMULSÕES, PERCOLAÇÃO, MODELOS DE SPINS

Fenômenos relacionados às transições percolativas em sistemas de microemulsões têm sido estudados experimentalmente quando a fase polar do sistema é substituída por uma solução eletrolítica. Neste caso, pode-se observar um aumento acentuado na condutividade do sistema quando a fase dispersa atinge uma determinada fração de volume desse sistema quando a temperatura ou a salinidade são modificados.

Modelos teóricos para descrever tais sistemas foram desenvolvidos por Skaf e Stell, que obtiveram equações que fornecem as concentrações no limiar de percolação, utilizando Hamiltonianas microscópicas que representam os sistemas de microemulsões em redes de spin. A teoria permite obter equações não-lineares relacionando as concentrações críticas de percolação com integrais sobre os fatores de estrutura do sistema para cada estado termodinâmico.

Neste trabalho, apresentamos uma série de resultados para os limiares de percolação obtidos através desta teoria. Esses resultados foram comparados a resultados experimentais relativos a fenômenos percolativos em sistemas de microemulsões.

Os resultados são qualitativamente comparáveis aos resultados experimentais para temperaturas superiores a 35° C. O modelo é capaz de descrever o efeito de adição de sal ao sistema e as variações das proporções água/óleo com a temperatura, acima desta temperatura. Os perfis das curvas teóricas e experimentais, no limite de percolação, são semelhantes, ou seja, apresentam o mesmo comportamento quando se adiciona água ao sistema. Para temperaturas inferiores, encontramos fortes discrepâncias entre os resultados experimentais e os teóricos dentro da aproximação utilizada.

(CNPq, FAPESP)

## ESTUDO DA ENERGIA DE INTERAÇÃO ENTRE O DNA E ALGUNS DERIVADOS DO BERENIL USANDO O CAMPO DE FORÇA AMBER

Ramon Kléber da Rocha (PG), Liliane de O. Baumgartl (IC) e Júlio C. Dias Lopes (PQ)

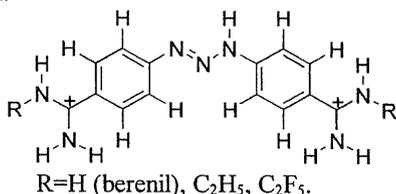
Departamento de Química, ICEx - UFMG

Palavras-chave: DNA, BERENIL, MECÂNICA MOLECULAR

Um dos mecanismos mais importantes de ação de algumas drogas é uma interação com o material genético do agente infectante. A formação do complexo droga-DNA dificulta todas as ações necessárias à sobrevivência e multiplicação celular. Uma das maneiras de interação se dá pela inserção da droga na fenda menor do B-DNA. Para tanto, há necessidade de uma conformação isoélica complementar ao DNA. As diamidinas como o berenil, e a pentamidina mostram afinidade por seqüências ricas em AT, oferecendo interesse especial no desenvolvimento de antivirais e antitumorais. Estudos recentes mostram que a atividade farmacológica dessas substâncias está correlacionada com sua afinidade pelo sítio de ligação no DNA.

Com o objetivo de se propor uma droga mais potente que o berenil, calculou-se a energia de interação dos derivados do berenil  $N,N'$ -substituídos. Os derivados com substituintes etila, pentafluoroetila e benzimidazólico foram construídos e tiveram suas estruturas otimizadas através do campo de força AMBER (INSIGHTII/DISCOVER).

O cálculo foi feito considerando-se inicialmente todas as possibilidades conformacionais para os derivados planos, que foram inseridos na fenda menor do DNA, tendo a estrutura de raios-x do complexo  $d(CGCGAATTCGCG)_2$ -berenil como ponto de partida. A energia de interação foi calculada utilizando o método da super-molécula. Comparamos então as energias dos complexos assim construídos, com a energia de interação do complexo berenil-DNA.



Todos os complexos formados apresentaram energias de interação menores que a do berenil. Os complexos que apresentaram a menor energia de interação relativa foram aqueles em que os grupos substituintes se encontravam nas posições como mostrado na figura ao lado.

Os resultados acima mostram um estreito acordo com resultados de cristalografia de raios-x publicados recentemente<sup>1</sup>, nos quais Neidle e col. apresentam estruturas de raios-x de complexos entre o dodecamero  $d(CGCGAATTCGCG)_2$  e derivados do berenil em que o grupo triazeno fora substituído por um grupo furano e os  $N,N'$ -substituintes eram isopropano ou ciclopropano. Essas estruturas mostram os grupos substituintes exatamente na mesma posição que aqueles substituintes mostrados na figura acima. Os resultados de nossos estudos teóricos, já parcialmente corroborados experimentalmente, mostram que existe uma estreita relação entre a energia de interação e a conformação do ligante e prevê qual o ligante e qual a conformação desse ligante que levará à formação do complexo mais provável.

[1] Neidle, S., *J. Med. Chem.*, **39**, 4554 (1996)

MODELLING HUMAN  $\beta$ -FACTOR XIIa

E. Henriques\* (PG), M.J. Ramos\* (PQ), W. Floriano<sup>+</sup> (PQ), J.A.N.F.Gomes\* (PQ), B. Maigret<sup>#</sup> (PQ), A. Melo\* (PG), M.C. Nascimento<sup>+</sup> (PQ) and N. Reuter<sup>#</sup> (PG)

\*CEQUP/Departamento de Quimica, Faculdade de Ciencias, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 687, 4150 Porto, Portugal

<sup>+</sup> Instituto de Quimica, Departamento de Fisico-Quimica, Cidade Universitaria, CT Bloco A sala 412, Rio de Janeiro, RJ 21949-900 Brasil

<sup>#</sup> Laboratoire de Chimie Theorique UA CNRS 510, Universite de Nancy I, Domaine Scientifique Victor Grignard B.P. 239, 54506 Vandoeuvre les Nancy Cedex France

KEYWORDS: HOMOLOGY MODELLING,  $\beta$ -FACTOR XIIa, PROTEIN STRUCTURE

The blood coagulation proteins are proteolytic enzymes of the serine proteases family. Despite the sequence information available for these proteins, no X-ray studies have been successfully performed on them, thus making computer-generated models of such coagulation enzymes the only means of visualization. We are interested in the design of new inhibitors for  $\beta$ -factor XIIa and, therefore, we require an accurate model of this enzyme.

We propose a new computer model of  $\beta$ -factor XIIa<sup>1,2</sup> built on sequence homology with human enzymes plasma urokinase-type plasminogen activator (*Uro*), tissue-type plasminogen activator (*tPA*) and plasma  $\alpha$ -thrombin (*thb*), bovine pancreatic  $\beta$ -trypsin (*BPT*), bovine blood  $\epsilon$ -thrombin (*thb*), and porcine pancreatic serine proteases kallikrein A (*2kai*) and  $\epsilon$ -elastase (*1nes*). A set of conserved buried waters<sup>3</sup> known to be preserved in enzymes sharing the primary specificity of trypsin was incorporated in the model<sup>4</sup>. The resulting model has been refined by minimization and molecular dynamics.

1. D.E. Cool, C-J.S. Edgell, G.V. Louie, M.J. Zoeller, G.D. Brayer, R.T.A. MacGillivray, *J. Biol. Chem.*, **260** (1985) 13666.
2. M.J. Ramos, *J. Mol. Graphics*, **9** (1991) 91.
3. U. Sreenivasan and P.H. Axelsen, *Biochemistry*, **31** (1992) 12785.
4. E.F. Henriques, M.J. Ramos and C.A. Reynolds, *J.C.A.M.D.* (1997) accepted.

(E.U. contract no. CII\*-CT94-006, J.N.I.C.T.)

**PARÂMETROS DE INTENSIDADE DO COMPOSTO  $\text{YNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$** 

Massabni, A. M. G. (PQ); Couto dos Santos, M. A. (PQ); Montandon, G. J. M. (PG).  
Instituto de Química, UNESP, C. P. 355, 14801-970 Araraquara-SP

**PALAVRAS-CHAVES:**  $\text{YNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$ , LUMINESCÊNCIA, PARÂMETROS DE INTENSIDADE.

As características gerais da luminescência do niobato de ítrio puro e dopado com são conhecidas desde os trabalhos de Blasse. Neste trabalho foram analisados os parâmetros de intensidade 4f-4f do sólido  $\text{YNbO}_4:\text{Eu}^{3+}$  na fase monoclinica M-fergusonita, utilizando o Modelo de Recobrimento Simples - MRS. O composto foi sintetizado por método não-convencional. A identificação da fase cristalina foi feita utilizando dados de difração de raios X do  $\text{YNbO}_4$  monoclinico, cuja estrutura é conhecida. A primeira esfera de coordenação do íon  $\text{Eu}^{3+}$  consiste de 8 átomos de oxigênio e a simetria é aproximadamente  $D_{2d}$ . Para a aplicação do MRS, as coordenadas dos ligantes foram obtidas dos dados estruturais do  $\text{YNbO}_4$ , e as distâncias Eu-O foram corrigidas através da razão entre os raios iônicos  $\text{Eu}^{3+}/\text{Y}^{3+}$  (1,07Å/1,02Å). As quantidades analisadas foram o desdobramento da transição  ${}^5D_0-{}^7F_1$  ( $\Delta E_{0-1}$ ) e os parâmetros de intensidade  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4$ ). Nesta ordem, os resultados experimentais obtidos dos espectros de emissão foram  $119\text{cm}^{-1} / 1,3 \times 10^{-19}\text{cm}^2 / 4,5 \times 10^{-20}\text{cm}^2$ . As previsões do modelo foram  $102\text{cm}^{-1} / 1,1 \times 10^{-19}\text{cm}^2 / 3,9 \times 10^{-20}\text{cm}^2$ , com o fator de carga efetiva 1,2 e as polarizabilidades dos oxigênios mais próximos/mais afastados iguais a  $2,0 \times 10^{-24}\text{cm}^3 / 3,8 \times 10^{-24}\text{cm}^3$ . A concordância teoria/experiência obtida com valores razoáveis de carga efetiva e polarizabilidade do oxigênio quando comparados com resultados prévios para o flúor, mostra a adequação do MRS para a interpretação das intensidades de transições 4f-4f.

FAPESP-CNPq

## EFEITOS DO AMBIENTE CRISTALINO EM CÁLCULOS DE PARÂMETROS HIPERFINOS DE CONTATO - DEFEITOS EM CRISTAIS IÔNICOS

Alexandre A. Leitão (PG)\*, Carlos E. Bielschowsky (PQ)\* e Ney V. Vugman (PQ)\*\*

\*Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UFRJ

\*\*Departamento de Física dos Sólidos de Instituto de Física da UFRJ

**PALAVRAS-CHAVE :** PARÂMETRO HIPERFINO DE CONTATO, CÁLCULO DE AGLOMERADO

O parâmetro hiperfino de contato (PHC), obtido por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), é diretamente proporcional a densidade de spin nos núcleos e traz importantes informações sobre sistemas microscópicos. Estamos estabelecendo uma metodologia de cálculo para a determinação desta grandeza em defeitos de redes cristalinas, como parte de um projeto onde pretendemos determinar resultados teóricos concatenados com resultados experimentais obtidos pelo Grupo de Aplicações de Ressonância Magnética do Instituto de Física da UFRJ.

Resultados teóricos para radicais livres no vácuo com funções de onda Hartree-Fock seguida de interação de configurações com excitações simples e duplas, acrescidas de termos quadráticos (QCISD), mostram um bom acordo com os resultados experimentais<sup>(1)</sup>.

Escolhemos inicialmente, como sistema, o centro F em uma rede de KCl, que corresponde a um elétron aprisionado em uma vacância da rede. Trata-se de um sistema bastante sensível ao ambiente cristalino, provavelmente uma situação limite com relação a problemas de radicais aprisionados. Obtivemos resultados preliminares em cálculos UHF onde consideramos o centro F acrescido de três camadas de primeiros vizinhos com um total de 26 átomos, envolvidos por cargas pontuais ainda não ajustadas para reproduzir o potencial de Madelung da rede. Os resultados obtidos mostram um acordo de cerca de 80% com os resultados experimentais.

Neste momento estamos pesquisando a representação do ambiente cristalino. O cálculo de parâmetros hiperfinos de contato em radicais é bastante sensível a efeitos de polarização de spin e de correlação eletrônica<sup>(1)</sup>. Neste contexto, uma boa descrição da rede é essencial. Assim, optamos em representar o cristal através um aglomerado contendo o defeito, três camadas de primeiros vizinhos, estando o aglomerado embebido em cargas puntuais (de 100 a 300) ajustadas de formas a representar, o mais próximo possível, o potencial de Madelung do resto do cristal, segundo metodologia propoporta por Sousa *et al*<sup>(2)</sup>.

1. J. Gauld, L.A. Eriksson e L. Radom; J. Phys. Chem. A **101**, 1352 (1997)

2. C. Sousa, J. Casanovas, J. Rubio e F. Illas; J. Comp. Chem. **14**, 680 (1993)

## SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS CONFINADAS EM GEOMETRIA CILÍNDRICA

Sérgio Modesto Vechi ( PG ), Léo Degrève ( PQ )

Grupo de Simulação Molecular,  
Departamento de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto ,  
Universidade de São Paulo

**PALAVRAS-CHAVE:** LÍQUIDOS CONFINADOS, HIDRATAÇÃO, SIMULAÇÃO MOLECULAR.

O estudo de líquidos confinados em canais cilíndricos é de grande importância no entendimento do transporte de íons através de membranas celulares onde estão presentes os canais iônicos. Estes canais são constituídos por proteínas e formam poros de dimensões moleculares ( 3 a 8Å de diâmetro). Neste trabalho estudou-se a estrutura e a energia de soluções eletrolíticas confinadas em canais cilíndricos de paredes rígidas utilizando o método de Monte Carlo no ensemble NVT. A solução eletrolítica é constituída por moléculas de água TIP4P e por íons modelados como esferas Lennard-Jones com uma carga puntual no centro. As análises estruturais foram feitas utilizando-se funções de distribuição multivariáveis. Observou-se um aumento na adsorção das moléculas de água com a diminuição do raio do cilindro, sendo que o oxigênio encontra-se preferencialmente adsorvido na parede enquanto que o hidrogênio está mais afastado desta. Os íons encontram-se mais afastados da parede, preferencialmente no centro do canal. Quando dois íons estão presentes eles encontram-se em lados opostos em relação ao eixo do canal e à distância máxima possível entre eles. A energia média configuracional é menos atrativa que a apresentada na fase homogênea e torna-se menos atrativa ainda com o aumento do número de íons e com a diminuição do raio do canal. As orientações relativas entre as moléculas de água e íons são semelhantes às encontradas na fase homogênea sugerindo que a estrutura tetraédrica da água não é perdida no interior do canal. ( FAPESP, CAPES, CNPq )

**BASES GAUSSIANAS ADAPTADAS AOS ÁTOMOS DE Ce ATÉ Lr GERADAS  
PELO MÉTODO COORDENADA GERADORA HARTREE-FOCK**

P. R. Librelon (PG), A. Canal Neto (PG) e F. E. Jorge (PQ)

Departamento de Física - CCE

Universidade Federal do Espírito Santo

Palavras-Chaves: Equações de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock, Energias Hartree-Fock,  
Bases Gaussianas Adaptadas

Utiliza-se o método coordenada geradora Hartree-Fock para gerar bases Gaussianas adaptadas para átomos de Ce ( $Z=58$ ) até Lr ( $Z=108$ ). No método coordenada geradora Hartree-Fock faz-se a integração das equações de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock através da técnica de discretização integral, de modo que se preserve o caráter contínuo do formalismo coordenada geradora. Os valores das energias Hartree-Fock por nós obtidos para todos os átomos estudados aqui (Ce até Lr) são melhores do que os correspondentes resultados Hartree-Fock obtidos previamente com outras bases Gaussianas. Para os átomos de Ce até Lr, as diferenças entre nossos valores de energia e os correspondentes resultados numéricos Hartree-Fock são da ordem de  $10^{-4}$  a  $10^{-3}$  hartree.

(CAPES, CNPQ)

**GENERALIZED SIMULATED ANNEALING FOR LENNARD -JONES CLUSTERS.**

C.R. Zacharias<sup>1,2</sup> (PG), M.R. Lemes<sup>2</sup> (PG), A.D. Pino Jr<sup>2</sup> (PQ).

(1) UNESP - FEG - Física, Guaratinguetá, SP.

(2) ITA/CTA, São Jose dos Campos, SP.

**KEY-WORDS:** LJ-CLUSTER, GEOMETRY OPTIMIZATION, SIMULATED ANNEALING.

The search for the ground-state geometry of clusters requires optimization methods able to overcome strong potential barriers. Generally, the cost function to be minimized (Total Energy) is, by far, the most CPU-time consuming routine. Thus, a molecular optimization method must be efficient in scanning intelligently a wide conformational hyperspace. Using a Simulated Annealing scheme, this efficiency is related to the implemented statistics, that is, the cooling, visiting and acceptance functions. We compared two set of functions in order to get high efficiency in finding the optimal solution, in terms of accuracy and convergence rate. The first was based on Boltzmann-Gibbs statistics (conventional simulated annealing - CSA) and the second, on a generalized one (GSA). In order to face with the potential difficulties when studying larger clusters, we applied both statistics to Lennard-Jones clusters with 13, 38 and 55 atoms. GSA proved to be more efficient whenever the generalized parameters  $q_v$  and  $q_a$  were well selected. Otherwise, the search can be trapped in local minima conformations. A systematic study about  $q_v$  and  $q_a$  has been performed to put more light in the influence of these parameters for molecular geometry optimization problems.

## EXCITAÇÕES ELETRÔNICAS PARA OS ESTADOS $a^3\Sigma_g^+$ E $c^3\Pi_u$ DA MOLÉCULA DE $H_2$ POR IMPACTO DE ELÉTRONS

M.M.Fujimoto<sup>✱✱</sup> (PQ), M-T.Lee<sup>\*</sup> (PQ) e I.Iga<sup>\*</sup> (PQ)

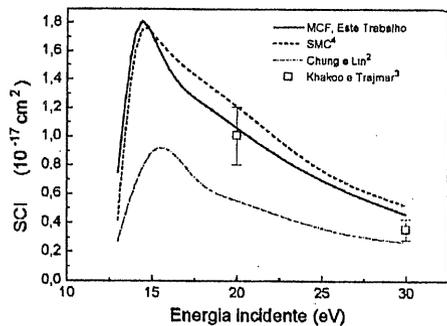
<sup>✱</sup> Departamento de Química, UnB, CP 04478, 70910-900 Brasília, DF, Brasil

<sup>\*</sup> Departamento de Química, UFSCar, CP676,13565-905 São Carlos, SP, Brasil

"PALAVRAS-CHAVES": Espalhamento de elétrons; excitação molecular; acoplamento de 2-estados.

Recentemente, aplicamos<sup>1</sup> o método de frações contínuas (MCF) para o cálculo de seções de choque de excitação para a transição  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$  de  $H_2$  por impacto de elétrons de baixa energia, ao nível de aproximação de acoplamento de 2 estados. Neste trabalho, o MCF de 2 estados foi aplicado para estudos das transições  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^3\Sigma_g^+$  e  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c^3\Pi_u$  de  $H_2$ . As seções de choque diferenciais e integrais (SCD e SCI) foram calculadas para as energias próximas do limiar de excitação até 30 eV. Estes estudos de 2 estados são interessantes pois eles representam o primeiro passo em direção ao estudo do espalhamento elétron-molécula envolvendo o acoplamento de multiestados. Na figura os nossos resultados de SCI para o estado  $a^3\Sigma_g^+$  do  $H_2$  são mostrados juntamente com os dados experimentais de Khakoo e Trajmar<sup>3</sup> e com as SCI calculadas por Chung e Lin<sup>2</sup> e pelo método Schwinger multicanal (SMC), ambas no nível de 2 estados<sup>4</sup>.

Os nossos resultados concordam muito bem tanto com os resultados experimentais quanto com os resultados obtidos pelo SMC, enquanto que os obtidos por Chung e Lin são muito menores. Mais resultados e discussões serão apresentados durante o simpósio.(CNPq, FAPESP, FINEP-PADCT e CAPES-PADCT).



1. M.-T.Lee, M.M. Fujimoto, T. Kroin e I. Iga *J. Phys. B:At. Mol. Opt. Phys.* **29** L425 (1996)
2. S.Chung e C.C.Lin *Phys. Rev. A* **17** 1874 (1978)
3. M.Khakoo e S.Trajmar *Phys. Rev. A* **34** 146 (1986)
4. M.A.P. Lima, T.L.Gibson, V.McKoy e W.M. Huo *Phys. Rev. A* **38** 4527 (1988)

## IMPORTÂNCIA DE GRUPOS EXOCÍCLICOS NAS CONFORMAÇÕES DA $\alpha$ E $\beta$ -D-GLUCOPIRANOSE E OLIGÔMEROS.

Alexandre Teso (PG), José Roberto Ruggiero (PQ)

Departamento de Física - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

UNESP, 15054-000-Rua Cristovão Colombo, 2265, Jd. Nazareth,

Caixa Postal 136 São José do Rio Preto - SP- Brasil

Email: tesoa@df.ibilce.unesp.br

### PALAVRAS-CHAVES DINÂMICA MOLECULAR, ESTABILIDADE CONFORMACIONAL DE POLISSACARÍDEOS, CELULOSE

Carboidratos representam um dos mais abundantes constituintes dos sistemas biológicos. Desempenham várias funções como, por exemplo, reservatório energético nas plantas e animais, sendo encontrados também no líquido sinovial das junções, onde atuam como lubrificantes. Presentes na membrana, atuam como receptores externos. Essa diversidade de funções estão diretamente relacionados com a diversidade de espécies, encontrados na natureza, mas principalmente, com as possíveis conformações desses carboidratos. Estudos recentes tem mostrados a importância da conformação dos grupos exocíclicos da celulose e do aparente desacordo entre os resultados experimentais e teóricos. Neste trabalho, propomos um estudo, usando a simulação por Dinâmica Molecular e por termalização generalizada ( Simulated Annealing), sobre a influência do grupo exocíclico ligado ao carbono C5 na estabilidade conformacional de oligômeros da celulose( $\alpha$ -D-Glucopiranoose) (GlcA), Amilose( $\beta$ -D-Glucopiranoose) e Amilose C6-Oxidase(C6-Amy). A geometria do resíduo central considera o efeito da interação de resíduos vizinhos na conformação do anel e do grupo exocíclico ligado ao C5. Na técnica de "Simulated Annealing", o sistema é levado a uma temperatura alta e depois resfriado lentamente. Isto possibilita uma maior cobertura do espaço conformacional do que na Dinâmica Molecular. Resultados preliminares da simulação por annealing com um trímico da C6-Amy nos mostram que a conformação  ${}^4C_1$  foi a de menor energia, entretanto o estado conformacional mais visitado foi o  ${}^1C_4$ . (CNPq).

## FOTOIONIZAÇÃO DE MOLÉCULAS DE H<sub>2</sub>S NA FAIXA VUV

B. Peixoto (IC)\*, S. Prando (IC)\*, L. E. Machado (PQ)\*, M. -T. Lee (PQ)+

\* Departamento de Física, UFSCar, São Carlos, SP

+ Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP

PALAVRAS-CHAVE: FOTOIONIZAÇÃO, SULFETO DE HIDROGÊNIO,  
PARÂMETROS DE ASSIMETRIA

O Método Variacional Iterativo de Schwinger (MVIS)<sup>1</sup>, em sua implementação para moléculas de simetria C<sub>2v</sub>, foi utilizado no estudo da fotoionização da molécula de H<sub>2</sub>S. Apresentamos seções de choque integrais ( $\sigma$ ) e parâmetros de assimetria ( $\beta$ ) para os processos em que o íon H<sub>2</sub>S<sup>+</sup> é formado pela promoção para o contínuo de um dos elétrons dos orbitais de valência, 2b<sub>1</sub> (I.P. = 13.3 eV), 5a<sub>1</sub> e 2b<sub>2</sub> (I.P. = 15.7 eV). A energia do fóton incidente varia desde o limiar de ionização até 40eV. Na figura 1 apresentamos os nossos resultados para a seção de choque integral de fotoionização do orbital 2b<sub>2</sub>, juntamente com outros resultados disponíveis na literatura<sup>2,3</sup>. Outros resultados serão mostrados no Simpósio.

### Referências:

1. R. R. Lucchese, G. Raseev and V. McKoy, Phys. Rev. A 25 2572 (1982).
2. I. Cacelli, V. Carravetta e R. Moccia, Chem. Phys. 184 213 (1994).
3. C. E. Brion, Y. Iida and J. P. Thomson, Chem. Phys. 101 449 (1996).

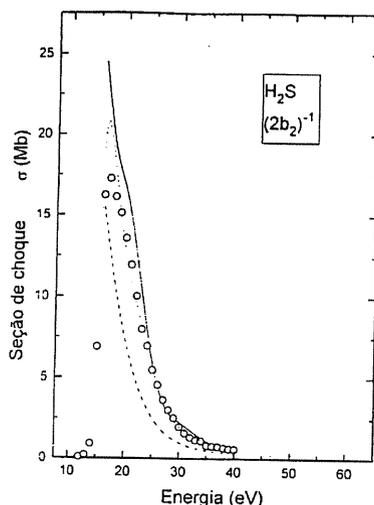


Fig.1 : Seção de choque ( $\sigma$ ) para a fotoionização do orbital 2b<sub>2</sub> da molécula de H<sub>2</sub>S. Linha cheia, nossos resultados na forma "comprimento"; linha tracejada, nossos resultados na forma "velocidade"; linha pontilhada, resultados teóricos da Ref. 2; círculos, dados experimentais da Ref. 3.

(Financiamento: FAPESP, CNPq, FINEP-PADCT).

**BASE GAUSSIANA UNIVERSAL PARA CÁLCULOS HARTREE-FOCK EM  
ÁTOMOS PESADOS**

E. V. R. de Castro<sup>a</sup> (PQ) e F. E. Jorge<sup>b</sup> (PQ)

<sup>a</sup>Departamento de Química- CCE

<sup>b</sup>Departamento de Física - CCE

Universidade Federal do Espírito Santo

Palavras-Chaves: Base Universal, Base Gaussiana, Método Coordenada Geradora Hartree-Fock

O método coordenada geradora Hartree-Fock foi aplicado para gerar uma base Gaussiana universal para os átomos pesados de Ce ( $Z=58$ ) até Lr ( $Z=103$ ). Comparam-se as energias Hartree-Fock obtidas com a base Gaussiana universal com as energias Hartree-Fock numéricas (*state of art*) de Kogaet *al.*, quando disponível, e com as energias obtidas com bases otimizadas *Geometric Basis Sets* de Clementi *et al.*. A base Gaussiana universal apresentada aqui foi gerada levando-se em consideração o compartilhamento de expoentes Gaussianos entre todos os orbitais atômicos s, p, d e f, e pode ser usada como um conjunto de base de partida em cálculos *ab initio* relativísticos.

**APLICAÇÃO DA DINÂMICA MOLECULAR AO ÁCIDO  $\alpha$ -D-GALACTURÔNICO**

Murilo Táparo, José Roberto Ruggiero

Departamento de Física - IB.I.L.C.E. - U.N.E.S.P. - 15054-000 - R. Cristóvão Colombo, 2265,  
Jd. Nazareth, Caixa Postal 136 - São José do Rio Preto - S.P. - BRASIL

Em anos recentes a estrutura e dinâmica de polipeptídeos, proteínas e ácidos nucleicos têm recebidos atenção considerável tanto na forma experimental quanto teórica. A mais abundante das moléculas biológicas, os carboidratos, não têm sido o foco de um estudo intensivo. O objetivo desse trabalho trabalho é elucidar o comportamento dinâmico do monômero, dímero e trímero do ácido  $\alpha$ -D-Galacturônico, tendo como conformação de partida a cadeira do tipo carbono 1-4, obtida através do software MOPAC, submetida a um determinado campo de força através do estudo por dinâmica molecular usando os programas: THOR e GROMOS. No software GROMOS, as unidades citadas acima, foram avaliadas no vácuo. Já no software THOR foram avaliadas com constantes dielétricas 2,0 e 3,5, avaliando em parte o efeito de uma simulação em água. A análise deste trabalho está fundamentada na estabilidade do anel piranosídico e possíveis formações de pontes de hidrogênio entre seus átomos.

(F.A.P.E.S.P.)

## EFEITO DE CORRELAÇÃO ELETRÔNICA SOBRE AS POLARIZABILIDADES ESTÁTICAS DO POLIACETILENO NA PRESENÇA DE DEFEITOS TIPO SÓLITON

*Tertius L. Fonseca (PQ), Marcos A. Castro (PQ) e Orlando A. V.  
Amaral(PQ)*

*Instituto de Física, Universidade Federal de Goiás*

PALAVRAS-CHAVES: POLARIZABILIDADES , POLIACETILENO,  
DEFEITO CONFORMACIONAL

Um estudo ab initio incluindo efeito de correlação eletrônica sobre as polarizabilidades estáticas de oligômeros de poliacetileno, na presença de defeitos tipo sóliton carregado positivamente ( $C_{2n+1}H_{2n+2}^+$ ), tem sido realizado usando o método extensivo de teoria de perturbação de segunda ordem (MP2) com o conjunto de funções base 6 – 31G. Neste trabalho, a geometria de equilíbrio das cadeias finitas bem como as polarizabilidades foram obtidas através do programa GAUSSIAN 94. A partir da geometria otimizada, as componentes da polarizabilidade linear ( $\alpha$ ) e da hiperpolarizabilidade ( $\beta$ ) foram obtidas analiticamente. Os resultados, para o oligômero  $C_7H_9^+$ , por exemplo, mostram que o efeito de correlação aumenta a componente longitudinal  $\alpha_{xxx}$  [(MP2) = 270.52 u.a. e (HF) = 236.96 u.a.], enquanto que a componente relevante da hiperpolarizabilidade  $\beta_{xxx}$  apresenta uma sensível redução [(MP2) = 380.99 u.a. e (HF) = 1033.82 u.a.]. Para o tratamento de correlação utilizado, os resultados indicam um crescimento inicial da razão MP2/HF com o aumento da cadeia. (CNPq)

## SEÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAL ELÁSTICA ABSOLUTA ELÉTRON - OCS PARA A REGIÃO DE ENERGIAS DE ELÉTRONS INTERMEDIÁRIAS.

I. Iga (PQ),\* M. G. Petrucelli Homem(PG)<sup>†</sup> e H. S. Miglio(PG)\*

\*Departamento de Química e <sup>†</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, Caixa Postal 676, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brazil.

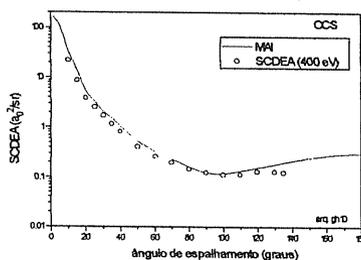
**PALAVRAS-CHAVES:** SEÇÕES DE CHOQUE, DIFERENCIAL ELÁSTICA, ELÉTRON - OCS

Recentemente<sup>1</sup> foi observado que o formato de feixes moleculares gerados em agulhas multicapilares mostra uma dependência da espécie do qual ele é formado, até mesmo para distâncias e pressões típicas de experimentos de feixes cruzados. Foi notado que a largura total a meia altura de feixe de hélio era substancialmente menor do que aqueles formados por gases mais pesados mesmo a pressões moderadas. Isso implica que erros sérios podem ser introduzidos no fator de normalização quando a técnica de fluxo relativo<sup>2</sup> é usada para gerar seções de choque em escala absoluta especialmente quando o gás He é o padrão secundário a menos que os experimentos sejam efetuados em pressões muitíssimo baixas. Por outro lado, nesse estudo foi verificado que em relação às espécies de maior peso molecular a largura total a meia altura de respectivos feixes se mantém inalteradas desde que os gases apresentem igualdade de livre percurso médio. Essa observação é interessante visto que indica a possibilidade de se efetuar calibrações de seções de choque à escala absoluta, trabalhando-se a pressões maiores desde que se empregue um gás de maior massa molar (p.ex., Ne) como padrão secundário.

Neste estudo esta hipótese foi testada. Para tal, geramos valores absolutos de seção de choque diferencial elástica (SCDEA) para a interação elétron-N<sub>2</sub> de 300 a 500 eV de energia incidente usando a técnica de fluxo relativo.<sup>2</sup> Três gases nobres, He, Ne e Ar, foram escolhidos como padrões secundários. As SCDEA de Jansen et. al.<sup>3</sup> foram usadas para os gases nobres para a normalização. Nosso estudo revelou que a SCDEA para o N<sub>2</sub>, quando o Ne e Ar são usados como padrões secundários, estão em bom acordo com medidas absolutas anteriores obtidas pelo método direto,<sup>3,4</sup> mesmo quando os experimentos foram efetuados a pressões relativamente elevadas. Por outro lado, a SCDEA do N<sub>2</sub> com o He como padrão secundário é sistematicamente menor do que aqueles obtidos pelo método direto.

Dado o sucesso do teste, determinamos também a SCDEA para o espalhamento de elétrons por OCS na faixa de energias de 200 a 600 eV usando o N<sub>2</sub> como padrão secundário. Medidas de SCDEA obtidas a energia de 400 eV são mostradas na figura 1 em comparação com valores teóricos obtidos pelo Modelo dos Átomos Independentes

(MAI). Valores de SCDEA nas demais energias serão mostradas durante a conferência.



Agradecemos o apoio de CNPq, FAPESP, CAPES, FINEP-PADCT e CAPES-PADCT.

### Referencias

1. S. J. Buckman, R. J. Gulley, M. Moghbelalhossein and S. J. Bennett, Meas. Sci. Technol. **4**, 1143 (1993).
2. S. K. Srivastava, A. Chutjian and S. Trajmar, J. Chem. Phys. **63**, 2659 (1975) and J. C. Nickel, P. W. Zetner, G. Shen and S. Trajmar, J. Phys. E: Sci. Instrum. **22**, 730 (1989).
3. R. H. J. Jansen, F. J. de Heer, H. J. Luyken, B. van Wingerden and H. J. Blaauw, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **9**, 185 (1976).
4. R. D. Dubois and M. E. Rudd, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **9**, 2657 (1976).

**Pyrrrolizidine Alkaloids Necine Bases II: Conformational Analysis of Free Bases.***Marcelo Giordan(PQ)***Depto. de Metodologia do Ensino e Educação Comparada -Faculdade de Educação -  
Universidade de São Paulo, e-mail: giordan@fe.usp.br**

PALAVRAS-CHAVE: necina bases, pyrrolizidine alkaloids (Pas), molecular mechanics.

Pyrrrolizidine alkaloids (PAs) are a class of natural occurring compounds, mostly found in the plant families *Asteraceae*, *Boraginaceae*, *Fabaceae* (*Crotalaria*) and *Orchidaceae*. In 1950, there were 27 known PAs, while the last review announced 373 structures isolated from more than 560 species of plants. The alkaloids generally occur as esters of a necine base with a necic acid. The necine bases are formed by two fused 5-membered rings with a nitrogen in the rings junction. The stereochemistry of the nitrogen lone pair, always *cis* to the C(8)-H bond, provides a concave-convex characteristic to these rings. The necic acids can esterify the necine bases at OH in C(9) and/or C(7) position, originating e.g. monoesters, opened diesters and macrocyclic diesters. PAs mostly occur in plants as N-oxides, where their high polarity has an important role in the transport and storage.

Recently, a novel scenario for acquisition of PAs by insects was proposed in terms of the evolution of a probably enzymatic system, that would oxy-reduce 1,2 unsaturated monoesters lycopsamine type before the transport to the insect integuments. The inversion of 7S center (and also of the 3'OH belonging to the necic acid part) was observed in butterflies and moths. The failure of this probably enzymatic system to carry (7S)-PAs led to the oxy-reduction of these to (7R) configuration transportable Pas. Computational chemistry can provide useful informations to understand the role of PAs in plant-insect relationships. A first approach of computational methods to necine bases structures comprehension was recently published. Double-zeta basis sets at the Hartree-Fock level and molecular mechanics provided structures in good agreement with available experimental results obtained from X-ray crystal analysis and <sup>1</sup>H-NMR studies in D<sub>2</sub>O solutions. On the other hand, semiempirical methods failed to reproduce the puckered character of the saturated ring, giving an almost planar conformation. Therefore, from the molecular orbitals approximation, only all electron and pseudopotential *ab initio* methods can be employed in the study of PAs.

In the second article of this series<sup>[1]</sup> we deal with conformational aspects of PAs, since the elucidation of any mechanism involving these molecules, including the probable enzyme-substrate interactions, is related to the knowledge of their probable structures. The characterization of the probable conformers of two necine bases, retronecine and heliotridine, is the central objective of the present investigation. Geometrical aspects of the conformers, like rings puckering and intramolecular H-bonds, are described and their influence on the conformational stability and on the conformers interconversion are discussed. Special attention is retained on the role of the (7R,7S)-OH epimeric center in the H-bond formation. The influence of corrected H-bond parameters on the optimized geometries is also discussed.

[1] M. Giordan, R. Custodio and J.R. Trigo: *J. Comp. Chem.* 17, 156 (1996).  
CNPq, CAPES.

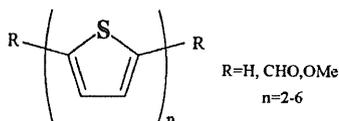
## AB-INITIO STUDY OF THIOPHENE OLIGOMERS AND $\pi$ -DIMERS FORMATION

M. Pickholz (PG) and M.C. dos Santos (PQ)

Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas

PALAVRAS-CHAVE: OLIGOTHIOPHENE,  $\pi$ -DIMERS, AB-INITIO

Polythiophenes have received considerable attention because of their fascinating electronic and optical properties. Recently, however, the center of attention has been focused more and more on well defined thiophene oligomers. Given enough conjugation length, the oligomers such as the hexamers of thiophene present much improved electronic and optical properties than polythiophenes. In this work, *ab-initio* calculations of oligothiophenes were carried out within Spartan and Gamess packages to assess: (I) Electronic and geometrical structures of a series of  $\alpha,\omega$  substituted oligothiophenes.



The UV-vis spectral data indicated that aldehyde end-capped oligomers have longer conjugation lengths, as evidenced by the

higher  $\lambda_{\max}$  values than the corresponding unsubstituted oligothiophenes. The  $\lambda_{\max}$  value increases as the number of thiophene units is increased. The intrinsic conductivity of the solution-cast films of the aldehyde end-capped oligothiophenes is generally higher than that of their unsubstituted counterparts. (ii) Electronic and geometrical structures of a series of unsubstituted oligothiophene pairs have been studied.  $\pi$ -dimers formation and stability was investigated as function of oligomer size. These intermolecular  $\pi$  interactions may be strong in thin films and could provide a mechanism for electrical conductivity.

(Apoio: CNPq, FAPESP e FINEP)

**BASIS SET TEST STUDY ON THE CO...He AND N<sub>2</sub>...He VAN DER WAALS INTERACTIONS**

**Antonio J. Hernández (PQ), J. L. Paz (PQ), and Mary C. Salazar (PQ)**

**Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Caracas1080A, Venezuela**

**Key Words: VAN DER WAALS, AB INITIO, CO...He and N<sub>2</sub>...He**

The weak intermolecular forces required for the interpretation of a wide variety of chemical and biological phenomena, is rooted from the work of Keesom and Debye on the interaction between polar-polar (polar-nonpolar) molecules, van der Waals on his equation of state for real gases, and through the rise of quantum theory on the fundamental work of Heitler and London, on their description of the weak attractive intermolecular dispersion forces that keep rare-gas atoms together; they result in what is nowadays termed van der Waals (vdW) interactions.

Despite many technical difficulties, the *ab initio* methods offer a sound basis for the calculation of vdW potential energy surfaces, valid over the whole range of molecular distances and orientations. Computational experience shows that large and flexible basis sets have to be used to obtain the required accuracy. Most difficulties occur in the region of moderate overlap between the charge distributions of the interacting subsystems, where the use of multicenter basis sets overestimates the interaction energy of the vdW complexes, which is mainly attributable to what is known as the basis set superposition error (BSSE).

Fully *ab initio* test calculation, has been performed in the present study for the weakly bound CO...He and N<sub>2</sub>...He vdW complexes, in the framework of the supermolecule approach. The counterpoise-corrected fourth order MBPT interaction energies, are computed here using different basis sets, all designed to described accurately the electric moments and polarizabilities of CO, N<sub>2</sub> and He, and to obtain the maximum possible dispersion energy. The most stable conformation of CO-He corresponded to a tilted configuration with an angle between the CO bond and He of 122° and potential minimum of 19.97cm<sup>-1</sup>, which can be compared with the 121° and 20.31cm<sup>-1</sup> reported experimentally. The most stable conformation calculates for N<sub>2</sub>-He corresponded to a T-shaped configuration, with a minimum of 19.22 cm<sup>-1</sup>, which compares favorable with the 21.67cm<sup>-1</sup> obtained in the literature for the same geometry. (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas CONICIT, Decanato de Investigacion y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar)

## CORRELAÇÃO ESTRUTURA ELETRÔNICA-ATIVIDADE ANALGÉSICA DE COMPOSTOS CANABINÓIDES.

*Agnaldo Arroio(PG), Albérico B. F. da Silva(PQ), Milan Trsic(PQ)*

Grupo de Química Quântica

Departamento de Química e Física Molecular

Instituto de Química de São Carlos - USP

C.P. 780, CEP 13560-970. São Carlos, S.P.

Fax: (016) 274-9171 e-mail: Agnaldo@iqsc.sc.usp.br

**“PALAVRAS-CHAVES”:** CANABINÓIDES, ANALGESIA, ESTRUTURA ELETRÔNICA

Em diversos períodos da história já foi registrado o uso da planta de diversas maneiras: uso externo, aplicações das folhas sobre a pele, infusão em banhos, fumo, incenso e preparos medicinais em geral. A questão da legalização ou do consumo da planta popularmente conhecida como maconha ou haxixe, recai sobre a dúvida a respeito dos efeitos provocados a curto e médio prazos a seus usuários. Além do já conhecido efeito psicotrópico realizaram-se estudos no sentido de confirmar as propriedades terapêuticas. O objetivo deste trabalho é estudar a correlação entre estrutura eletrônica e atividade analgésica para uma série de compostos canabinóides com diferentes potenciais analgésicos, no sentido de modificar a estrutura química destes compostos a fim de suprir sua psicoatividade.

Os índices de ligação obtidos a partir do método químico quântico AM1 previram bem o tipo de ligação existente entre os átomos nas moléculas estudadas indicando, portanto, a possibilidade do programa ser utilizado com confiabilidade para prever índices de ligação em compostos biológicos. As densidades de carga sobre os átomos nas regiões de interesse não apresentaram mudanças significativas. Em relação aos orbitais moleculares os valores de  $E_{LUMO}$  encontrados para a série estudada são muito menores quando comparados com outros valores de  $E_{LUMO}$  obtidos para compostos biológicos que são considerados aceptores de elétrons. Então, estes compostos com potencial analgésico podem ser classificados como tendo um caráter aceptor de elétron pronunciado e portanto uma provável interação através de um processo de transferência de carga com o receptor biológico, ocorrendo de forma semelhante para compostos canabinóides apenas com potencial psicotrópico proposto por Da Silva\*.

\* Da Silva, A. B. F. ; Trsic, M. ; Journal Molecular Structure 356 (1995) 247-256.

[FAPESP/CNPq/FINEP]

## ESTUDO TEÓRICO DOS TAUTÔMEROS DAS BASES DO DNA

M.B.C. Leão (PQ)<sup>a</sup>, R.L. Longo (PQ)<sup>b</sup> e A.C. Pavão (PQ)<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química - Universidade Federal Rural de Pernambuco

<sup>b</sup>Departamento de Química Fundamental - Universidade Federal de Pernambuco

**PALAVRAS CHAVE:** DNA, ORBITAIS DE FRONTEIRA, POTENCIAL DE IONIZAÇÃO.

Num modelo para a carcinogênese química baseado na transferência de elétron DNA→carcinógeno<sup>1</sup> é crucial obter uma boa descrição do potencial de ionização dos tautômeros das bases do DNA. Através de cálculos semi-empíricos e ab initio do HOMO via Koopmans,  $\Delta$ SCF (ROHF) vertical e adiabático, incluindo cálculos com funções de Green (OVGF), apresentamos um estudo completo dos 35 tautômeros destas bases. Utilizamos os programas MOPAC 93 e Gaussian 94. A tabela abaixo mostra alguns resultados obtidos.

Tautômeros	Koopmans			$\Delta$ SCF Vertical		$\Delta$ SCF Adiabático	
	SCF-AMI	OVGF-AMI	SCF 6-31G*	AMI	Exper.	AMI	Exper.
A1	8,77	8,72	8,32	8,53	8,44	8,22	8,26
G1	8,67	8,23	8,61	8,35	8,24	7,89	7,77
C3	9,36	8,81	9,27	9,09	8,94	8,77	8,68
T1	9,61	9,00	9,40	9,20	9,14	8,90	8,87

Efeitos de correlação eletrônica envolvidos na tautomerização dificultam uma descrição da ordem de energia relativa e comparações com outras propriedades se fazem necessárias. A aproximação de Koopmans mostra-se uma opção muito limitada para estes sistemas. OVGF-AMI leva a melhores resultados, porém com um tempo computacional muito maior (OVGF  $\approx$  240 x SCF) do que cálculos do tipo  $\Delta$ SCF ( $\approx$  2 x SCF). AM1- $\Delta$ SCF apresentam resultados em boa concordância com os dados experimentais e evidenciam a importância de cálculos  $\Delta$ SCF. Uma análise preliminar sugere uma maior estabilidade dos tautômeros A1, A3 e A8; G1 e G2; C3 e C4 e T1 e T4, e portanto comparações mais detalhadas, não somente com os P.I.'s como também com os espectros fotoeletrônicos, podem levar à uma indicação confiável dos tautômeros presentes em maior concentração em fase gasosa. Preferencialmente, deverão ser estes os tautômeros envolvidos no processo da carcinogênese química.

1. M. B. C. Leão e A. C. Pavão. Int. J. Quantum Chem. **62**, 323(1997).

## COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS AMI E ZINDO NO ESTUDO DE UM GRUPO DE QUINONAS AROMÁTICAS POLICÍCLICAS

*Cíntia Beatriz de Oliveira (PG), Aluísio Lustosa de Melo (PG) e Milan Trsic (PQ)*

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo

*palavras-chave:* quinonas aromáticas policíclicas, interação de configurações, espectro eletrônico

O presente trabalho mostra o resultado de um estudo realizado com um grupo de seis quinonas: 1, 4-antraquinona; 5, 14-pentacenoquinona; 6, 15-hexacenoquinona; 5 metil-6,15-hexacenoquinona; benzo[ $\alpha$ ]naftacenoquinona e metil-benzo[ $\alpha$ ]naftacenoquinona, realizado em duas partes: a) Descrição em aproximação a partículas independentes de seus orbitais moleculares, envolvendo a região entre HOMO-2 e LUMO+2 (região de fronteira), através do AMI do AMPAC 5.0 (Semichem); b) Comparação entre os métodos de Interação de Configurações (CI) do AMI e do ZINDO para o cálculo dos espectros de absorção, mostrando a aptidão dos métodos em introduzir correlação eletrônica e, conseqüentemente, permitir reproduzir ou predizer espectros experimentais. Os espectros de absorção eletrônica desses compostos foram medidos na Universidade de Windsor, no Canadá.

Verificou-se que toda a região de fronteira das moléculas tem caráter  $\pi$ . O método AMI do AMPAC 5.0 foi bastante eficiente ao prever as ordens de ligação e as cargas sobre os átomos, compatíveis com o esperado pela estrutura química. O CI do AMPAC 5.0 também nos forneceu resultados satisfatórios ao reproduzir as principais bandas dos espectros experimentais de absorção, apesar de apresentar deslocamentos entre 70 e 90 nm, atribuídos, em parte, ao fato do programa realizar os cálculos considerando a molécula no vácuo, não havendo, portanto, interação com o solvente. Os cálculos do CI do ZINDO encontram-se ainda em andamento.

(FAPESP, CNPq, FINEP)

**AB INITIO CONFORMATIONAL STUDY OF THE N<sub>2</sub>···H<sub>2</sub> VAN DER WAALS DIMER****Mary C. Salazar (PQ), J. L. Paz (PQ), and Antonio J. Hernández (PQ)****Departamento de Química, Universidad Simón Bolívar, Caracas1080A, Venezuela****Key Words: VAN DER WAALS, AB INITIO, SPECTROSCOPY**

Knowledge about weak (vdW) intermolecular interaction potentials, with interaction energies hardly exceeding several hundreds of wavenumbers, is required for the interpretation of a wide variety of chemical, biological, and physical phenomena. Quantitative knowledge of vdW interaction potentials has become more important recently because of the development of high-resolution spectroscopic techniques used to gather information on the properties of vdW molecules, which requires improved theoretical understanding of the forces that determine their structure.

The main motivation for undertaking the study of the spectroscopic properties of the N<sub>2</sub>···H<sub>2</sub> system, follows from the observation that despite the enormous development on high-resolution spectroscopic techniques used to gather information on the bonding properties of vdW complexes, it was not until very recently that a high resolution spectra of N<sub>2</sub>···H<sub>2</sub> had been recorded. However, it has not been the subject of calculations realistic enough to interpret its spectra.

Quantum chemical fully *ab initio* conformational calculations has been performed for the weakly bound van der Waals N<sub>2</sub>···H<sub>2</sub> dimer in the framework of the supermolecule approach. The counterpoise-corrected interaction energies, computed through fourth order MBPT using the basis sets described recently by Sadlej. The relative stability of the configurations studied here was: collinear structure > parallel structure > T-shaped structures. The collinear and parallel structures represent the most stable group of configurations. The present calculations show that they have values of D<sub>e</sub> between 5.26 and 8.35meV. The T-shaped structures represent relatively less stable configurations with values of D<sub>e</sub> between 1.98 and 2.90meV.

(Consejo Nacional de Investigaciones Científicas CONICIT, Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar)

APLICAÇÃO DO MÉTODO INDO COM CI NO ESTUDO DA INTERAÇÃO ENTRE  
O GÁS NO<sub>2</sub> E AS Fe-TETRA-AZOPORFIRINA E Ni-TETRA-AZOPORFIRINA

*S. M. Oliveira (IC)<sup>a</sup>, L. A. Soares Neto (PQ)<sup>a</sup> e M. Trsic (PQ)<sup>b</sup>*

<sup>a</sup> Departamento de Química, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 52171-030, Recife, PE.

<sup>b</sup> Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970, São Carlos, SP.

Palavras chaves: metal-tetra-azoporfirina, cálculos químico-quânticos, correlação eletrônica.

A interação entre filmes de Langmuir-Blodgett de metal-ftalocianinas (M-Pc) e o gás NO<sub>2</sub> tem sido estudada devido às alterações na condutividade e espectro eletrônico desses compostos<sup>(1)</sup>. Em cálculos recentes<sup>(2)</sup> com o programa ZINDO utilizando correlação eletrônica (CI), determinamos valores teóricos para as bandas B e Q das M-Pc (M = Sc, Ti, VO, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). Nesses cálculos utilizamos as metal-tetra-azoporfirinas para reproduzir a estrutura eletrônica das MPC. Os “complexos” FeTAP-NO<sub>2</sub> e NiTAP-NO<sub>2</sub> possuem camada aberta com apenas um elétron desemparelhado. Devido à facilidade de se trabalhar com camadas fechadas no cálculo CI e ao fato de que a ocupação dos orbitais metálicos nas MPC ocorre primeiro em relação aos orbitais do macrociclo e que esses orbitais não são responsáveis pelas transições da banda Q (visível) e B, realizamos cálculos incluindo CI para (FeTAP-NO<sub>2</sub>)<sup>-1</sup> e (NiTAP-NO<sub>2</sub>)<sup>-1</sup>. Nossos resultados para o complexo (FeTAP-NO<sub>2</sub>)<sup>-1</sup> mostram transições em 16300 e 16500 cm<sup>-1</sup> (banda Q) e 28300 cm<sup>-1</sup> (banda B), as duas bandas se deslocam ligeiramente para o vermelho quando comparamos com os valores calculados para a FeTAP (16900 e 30700 cm<sup>-1</sup>). Para o “complexo” (NiTAP-NO<sub>2</sub>)<sup>-1</sup> verificamos a banda Q em 16200 e 16500 cm<sup>-1</sup> e a banda B em 30500 e 31200 cm<sup>-1</sup> comparados com os valores calculados de 16100 (Q) e 32000 (B) para a NiTAP-NO<sub>2</sub>, verifica-se diminuição na energia apenas na banda B.

[CNPq/UFRPE/FINEP]

1) D. Battisti, R. Aroca, J. Am. Chem. Soc. **114** (1992) 1201

2) L. de A. Soares II, M. Trsic, B. Berno, R. Aroca, Spectrochim. Acta A **52** (1996) 1245.

## Estudo Químico-Quântico Sobre a Agregação de Dímeros de Porfirina Base Livre, Mn-Porfirina e Oxo-Mn-Porfirina

*Kelson Mota T. Oliveira (PG) e Milan Trsic (PQ)*  
*Departamento de Química e Física Molecular (DQFM).*  
*Instituto de Química de São Carlos - USP*

**Palavras-Chaves:** Porfirinas, dímero de Mn-Porfirina, Oxo-Mn-Porfirinas

As porfirinas têm despertado grande interesse<sup>[1]</sup> nos mais variados campos da ciência, devido a sua importância biológica fundamental e suas variadas aplicações, que vão desde condutores até na cura do câncer<sup>[2]</sup>. Os dímeros de porfirinas são alvo deste trabalho, no qual desejamos estudar o fenômeno de agregação entre seus monômeros, mecanismo este ainda não totalmente esclarecido. Também estudaremos as alterações sofridas em seu espectro eletrônico, quando da formação dos dímeros, os quais fazem parte de uma nova classe de compostos conhecidos como metais moleculares<sup>[3]</sup>.

As propriedades eletrônicas e geométricas dos dímeros de porfirinas base livre (PBL), com manganês (Mn-Porf) e Oxo-Mn-porfirina (Oxo-Mn-Porf) foram estudadas com o procedimento químico-quântico semi-empírico INDO, a partir do programa ZINDO. Os dímeros, com carga total igual a zero, em forma de sandwich, mostraram seus macrociclos planares. Os dímeros de manganês apresentaram os átomos metálicos fora do plano dos macrociclos. O Mn-Porf apresentou fraca interação entre os átomos de Mn, com transferência de carga do macrociclo para os átomos metálicos. A Oxo-Mn-Porf, por outro lado, apresentou uma interação Mn-Mn da ordem de meia ligação simples e para Mn-O de uma ligação simples (1.0), a partir dos orbitais  $p_x$  do oxigênio e  $d_{xz}$  dos átomos metálicos, havendo transferência de carga do oxigênio e dos macrociclos para os átomos de Mn. Para a PBL, a interação entre os macrociclos deu-se por uma fraca transferência de carga entre os orbitais  $\pi$ . O cálculo CI apresentou para o dímero de PBL, transições (Q, B, N, L e M) similares ao monômero de PBL. Para o Mn-Porf, duas bandas Q e B características aparecem e para o Oxo-Mn-Porf, outras bandas, além da Q e B, aparecem em  $20000\text{ cm}^{-1}$  e  $34000\text{ cm}^{-1}$ .

Apoio: Finep, CNPq, Capes-PICDT/UA

[1] DOLPHIN, D., Ed. "The Porphyrins"; Academic Press, New York. 1978.

[2] BONNETT, R., *Chem. Soc. Rev.* (1995) 19.

[3] HOFFMAM, B. M., IBERS, J. A., *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 15.

## ANÁLISE CONFORMACIONAL E ESTUDO QUÍMICO-QUÂNTICO SEMI-EMPÍRICO DE NEOLIGNANAS SINTÉTICAS

*Ademir J. Camargo (PG), Ricardo Mercadante (PG) e Milan Trsic (PQ),  
Departamento de Química e Física Molecular (DQFM).  
Instituto de Química de São Carlos- USP*

PALAVRAS -CHAVES: CONFORMAÇÃO GEOMÉTRICA, CÁLCULO SEMI-EMPÍRICO, NEOLIGNANA

Algumas Neolignanas sintetizadas por Pedro H. Ferri (IQG-UFG) foram testadas no Instituto de Ciências Biológicas (ICB-UFG), quanto a sua toxicidade contra *Escherichia coli* e *Paracoccidiodes brasiliense*. Parte desses compostos mostraram-se bastantes ativos nos testes. O objetivo deste trabalho, é determinar os parâmetros geométricos e fisico-químicos que caracterizam essas novas substâncias, possibilitando o reconhecimento dos sítios e radicais responsáveis pelas atividades biológicas.

Devido ao elevado grau de liberdade rotacional destas neolignanas, foi realizado, em primeira etapa, uma análise conformacional para estabelecer a conformação geométrica de menor energia para cada composto. Esta análise foi feita com a utilização dos métodos de mecânica molecular contidos no software *Hyperchem 4.5*. Sobre a conformação de menor energia, foram feitas as otimizações dos parâmetros geométricos com a utilização do método semi-empírico AM1, implementado no pacote computacional AMPAC 5.0, instalado no computador VAX 4000-600 do IQSC-USP. Este procedimento metodológico, mostrou ser bastante reprodutivo e independente da geometria inicial com que se inicia a análise.

Os parâmetros fisico-químicos tais como: distribuição de carga nos átomos, ordem de ligação, energias dos orbitais de fronteira, momentos dipolares e polarizabilidades, foram também calculados com AM1. Os cálculos de volume, área superficial das moléculas e LogP, foram feitos com *Hyperchem 4.5*. Os resultados teóricos mostraram-se condizentes com as estruturas propostas através de espectroscopias de RMN, I.V. e massas.

Apoio: CNPq, FINEP.

**RELAXAÇÃO ORIENTACIONAL DE MISTURAS AQUOSAS DE DMSO**

Ivana Aparecida Borin (PG), Aline Thais Bruni (PG),  
Lucicleide Ribeiro Cirino (PG) e Munir S. Skaf (PQ)

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP

**PALAVRAS-CHAVES: DINÂMICA MOLECULAR, RELAXAÇÃO MOLECULAR,  
MISTURAS DMSO-ÁGUA**

Frequentemente os solventes mistos apresentam propriedades físicas e químicas bastante diferentes dos líquidos que os compõem quando estes estão no estado puro. Misturas aquosas de dimetil sulfóxido (DMSO) por exemplo, desempenham um papel importante em diversas aplicações da química e da bioquímica devido aos baixos pontos de fusão que estas misturas apresentam, sendo amplamente utilizadas na biologia como agentes crioprotetores para tecidos vivos. Do ponto de vista da físico-química mais especificamente, estas misturas são particularmente interessantes devido à forte associação que se estabelece entre as moléculas de água e DMSO para certas faixas de composição. Existem inúmeras indicações do carácter associativo destas misturas provenientes de medidas reológicas, espectroscopia, bem como de difração de Raios-X e neutrons.

Neste trabalho, apresentamos um estudo de simulação de dinâmica molecular de misturas aquosas de DMSO cobrindo toda a faixa de composições, visando compreender em particular o carácter associativo destas misturas a nível molecular e suas implicações para as propriedades de relaxação de reorientação dipolar e mobilidade (difusão) de cada espécie no seio da mistura. Nossos resultados mostram que estas propriedades dinâmicas estão intimamente correlacionadas com o comportamento característico de algumas funções de distribuição de pares entre espécies diferentes, bem como com as projecções de simetria dipolar  $h^{110}(r)$ , que medem a orientação relativa de dipolos separados por uma distância  $r$ .

(CNPq, FAPESP)

CÁLCULOS INDO PARA COMPLEXOS TIPO SANDUÍCHE METAL-  
FTALOCIANINA (M-PC<sub>2</sub>), COM METAIS DA PRIMEIRA SÉRIE DE TRANSIÇÃO.

Ricardo Celeste (PG), Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina e Milan  
Trsic (PQ), Instituto de Química de São Carlos, USP,

PALAVRAS CHAVES: ZINDO, METAL-FTALOCIANINAS, COMPLEXOS TIPO  
SANDUÍCHES.

Foram estudadas as estruturas eletrônicas de complexos tipo sanduíche de metal-ftalocianinas, MPc<sub>2</sub> (M = Sc, Ti, V, Cr, Mn e Fe; Pc = ftalocianina), em nível semi-empírico INDO, utilizando o programa computacional ZINDO.

Encontramos que a ordem de ligação M-N<sub>p</sub> (N<sub>p</sub> = nitrogênio pirrólico) aumenta de 0,337 a 0,550, continuamente, do Fe para o Sc, indicando que o os metais, dentro desta série calculada, localizados mais à esquerda na tabela periódica estão mais fortemente ligados aos N<sub>p</sub>. Os índices de ligação N<sub>p</sub>-C diminuem para todos os casos quando comparados com os valores calculados para o dímero Pc<sub>2</sub> sem o metal.

Nesta série de estruturas calculadas, os átomos de carbono sofrem diminuição nas suas respectivas cargas líquidas, comparativamente aos valores calculados para o dímero Pc<sub>2</sub>.

O estudo dos OM de fronteira mostra que para toda a série calculada os orbitais *d* dos metais se misturam com os OM dos macrociclos ftalocianinas.

**CONJUNTO DE BASE UNIVERSAL PRECISO PARA OS ÁTOMOS DE H ATÉ****Xe**

R. F. Martins (PG) e F. E. Jorge (PQ)

Departamento de Física - CCE

Universidade Federal do Espírito Santo

Palavras-Chaves: Conjunto de Base Universal, Método Coordenada Geradora Hartree-Fock, Energias Hartree-Fock

Através do método coordenada geradora Hartree-Fock gera-se um único conjunto de base de funções tipo Slater preciso para os átomos de H ( $Z=1$ ) até Xe ( $Z=54$ ). No método citado acima, as equações de Griffin-Wheeler-Hartree-Fock são resolvidas através de uma técnica chamada discretização integral. Nossos resultados de energia Hartree-Fock (de H até Xe) são competitivos ( em precisão) com os correspondentes resultados obtidos com outros conjuntos de bases adaptadas de funções tipo Slater encontrados na literatura. Para os átomos de H até o Zn, as diferenças entre os valores de energia obtidos com nosso conjunto de base universal e os correspondentes resultados numéricos Hartree-Fock são menores que, ou iguais a, 0,6 milihartree e para os átomos de Ga até Xe estas diferenças são da ordem de alguns milihartree.

(CNPQ)

# DESCRIÇÃO QUANTO-MECÂNICA DA ESTEREODINÂMICA DE REAÇÕES QUÍMICAS

Marcelo P. de Miranda\*(PQ), David C. Clary†(PQ),  
Jesus F. Castillo‡(PQ) e David E. Manolopoulos‡(PQ)

\**Depto. de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas*

†*Department of Chemistry, University College London*

‡*Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, Oxford University*

PALAVRAS-CHAVE: DINÂMICA REACIONAL, ESTEREODINÂMICA QUÍMICA, MECANISMO DE REAÇÃO.

Este painel é complementar à exposição oral de nosso trabalho [1]. Por um lado, nele apresentaremos em detalhe e de forma explícita as equações que descrevem a estereodinâmica de reações de troca atômica  $A + BC \rightarrow AB + C$ , mostrando em particular como essas equações são obtidas [2] e como descrevem os mecanismos moleculares das reações [3]. Por outro lado, nele apresentaremos de forma mais completa e sistemática os resultados que obtivemos para as reações elementares  $H + D_2 \rightarrow HD + H$  [3] e  $F + H_2 \rightarrow HF + H$  [4]. Essas reações — importantes protótipos no estudo da dinâmica molecular de processos reativos, que têm servido como sistemas de referência capitais no desenvolvimento de novos modelos teóricos e novas estratégias experimentais para estudos de dinâmica reacional — são com certeza as reações químicas mais profundamente estudadas até hoje. Nossos resultados levaram a descrições dos mecanismos moleculares dessas importantes reações em um nível de profundidade e detalhamento sem precedentes [3,4], demonstrando de forma veemente o interesse e o potencial do método teórico que desenvolvemos. (Capes, EPSRC, UE, Fapesp)

[1] *Estereoquímica em movimento*, apresentação oral a ser feita por M. P. de Miranda neste Simpósio.

[2] M. P. de Miranda e D. C. Clary, *J. Chem. Phys.* **106**, 4509 (1997).

[3] M. P. de Miranda, D. C. Clary, J. F. Castillo e D. E. Manolopoulos, submetido (*J. Phys. Chem.*).

[4] M. P. de Miranda, D. C. Clary, J. F. Castillo e D. E. Manolopoulos, submetido (*Chem. Phys. Lett.*).

## Possible roles of proton relays in the action mechanism of glutathione reductase.

F. Iribarne<sup>1</sup>, M. Paulino<sup>1</sup> and O. Tapia<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Cátedra de Química Cuántica, Facultad de Química, Universidad de la República, Gral. Flores 2124, 11800, Montevideo, Uruguay.

<sup>2</sup> Department of Physical Chemistry, Uppsala University, Box 532, S-751 21, Uppsala, Sweden.

Glutathione reductase (GR), a mammalian NADPH-dependent flavoenzyme participating in free radical detoxification pathways. It is commonly accepted in the biochemical literature that the reduction of its substrate is done via electron transfer (ET) mechanism. However, as shown by Mannervik (Biochem. Biophys. Res. Comm. 53, 1153 (1973)), GR presents a branched kinetic mechanism which would reflect a balance between a ping-pong and a sequential-ordered kinetics. There is consensus in that the former kinetics is associated to ET. The latter, according to Diaz et al. (Chem. Phys., 1996, 204, 195) who reported a transition state (TS) for the NADP-FAD hydride transfer, would reflect the existence of a transposed hydride transfer path. In the present work a number of AM1 quantum chemical semiempirical calculations were performed on a molecular system built with the TS structure above mentioned, two protein residues, Lys66 and Glu201 (numbers as in the crystal of GR from *E. coli*), thought to be involved in proton shuttle, and the enzymatic and ligand redox active disulfides groups. We have generated several molecular models of this system by modifying spatial positions and changing the protonic states of some groups in the system, as a way to test the relay hypothesis. The results obtained in terms of energy stability show that residues Lys and Glu may act at least in a subsidiary fashion, as a proton relay center.

**DFT CALCULATIONS APPLIED TO THE UNDERSTANDING  
OF THE FLUORIDE AND OXIDE ANION EFFECTS  
ON NIOBIUM ELECTRODEPOSITION FROM MOLTEN SALTS**

Gérard S. Picard, Pascal Hébant, Frédéric Lantelme\* and Jens H. von Barner<sup>†</sup>

Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique,  
Unit  associée au C.N.R.S. 216,  
E.N.S.C.P., 11 rue Pierre et Marie Curie - 75231 Paris cedex 05 - France.

\*Laboratoire d'Electrochimie, Unit  associée au C.N.R.S. 430,  
Universit  de Paris 6, 4 place Jussieu - 75005 Paris - France.

<sup>†</sup>Department of Chemistry, Building 207,  
Technical University of Denmark,  
2800 Lyngby - Denmark.

**Keywords** : Molten Salt, Niobium Oxofluorides, Molecular Modelling, Solvation.

**Abstract** : Metallic niobium can be prepared by electrolysis from chloride or fluoride melts. It was experimentally shown that fluoride anions have a benefit effect on the resulting layer (e.g. more coherent and better coverage). Moreover, it seems that oxide anions are also necessary to obtain a good quality metallic deposit.

Structural, energetic and electronic studies were undertaken in order to have a better understanding on the exact role of these anions on the electrodeposition process. DFT calculations were performed on fluoride and oxofluoride complexes of niobium which are the species involved in the electrolysis of niobium.

**Acknowledgements** : This work has benefited scientifically from a C.N.R.S. / N.S.F. Research Programme and from our participation in a Human Capital and Mobility Network (Physical Chemistry of Metal-Molten Salt solutions in the Production of Light and Refractory Metals). We appreciate interesting discussions with Prof.N. Bjerrum.

**References** :

G.S. Picard, Gordon research Conference, held in Plymouth (USA) (1995);  
[http://alcyone.enscp.jussieu.fr/Pages/LECA/GP/GRC\\*95.html](http://alcyone.enscp.jussieu.fr/Pages/LECA/GP/GRC*95.html)

F. Lantelme, Y. Berghoute, J.H. von Barner, G.S.Picard, *J.Electrochem.Soc.*, **142**, 4097 (1995).

P.T. Jensen, J. Schenin-King, G.S. Picard, N.J. Bjerrum and J.H. von Barner, to be published.

## SIMULATION OF THE ABSORPTION AND EMISSION SPECTRA OF SOME $\alpha$ ABZ DIPEPTIDES.

Michel Loos (PQ), Amando S. Ito (PQ)

Grupo de Biofísica, Departamento de Física Geral,  
Instituto de Física, USP

Keywords : Fluorescence,  $\alpha$ ABZ, Excited State.

$\alpha$ ABZ is a well known extrinsic fluorescent probe for peptides. It presents different fluorescence profiles depending on the nature of its first neighbor. In order to understand these differences, we simulated the absorption and fluorescence spectra of several dipeptides presenting different profiles.

The absorption spectra were simulated by an INDO/S CIS computation using the semi-empirical GEOMOP package. The CIS included all single excitations up to twice the energy of the first single excitation. We used AM1 optimized geometries for all dipeptides conformers, and for some cases also RHF/6-31G\* optimized geometry for comparison. There is a good agreement between experiment and simulation.

In order to simulate the fluorescence spectra, one has first to find optimized excited state geometries. Pure INDO/S CIS is unsuited to earn excited state geometries due to poor parametrization of the nuclear repulsion functions; CIS/6-31G\* is very time consuming and was used only in certain cases. We used the following formula for energy of the excited states:  $E^{\text{exc}} = E_{\text{AM1}}^f + \Delta E_{\text{INDO/S}}$ . The agreement between the subsequent simulated fluorescence spectra and experience was much better using these geometries than the CIS/6-31G\* geometries.

**SOBRE O MÉTODO DE PARTIÇÃO MODIFICADO E O PROBLEMA MULTI-ELETRÔNICO.**

J.F. Rocha Neto (PG) (1), L.A.C. Malbouisson (PQ) (2) e J.D.M. Vianna (PQ) (1,2)

(1) Departamento de Física - Instituto de Ciências Exatas Universidade de Brasília;  
70910-900 Brasília - DF

(2) Instituto de Física - Universidade Federal da Bahia; Campus Universitário de Ondina;  
40210-340 SALVADOR - BA.

**PALAVRAS - CHAVES:** HAMILTONIANO DE MOLLER - PLESSET;  
MÉTODO

DE PARTIÇÃO MODIFICADO; INTERAÇÃO DE  
CONFIGURAÇÕES

**RESUMO:**

Desenvolve-se o Método de Partição Modificado (MPM) para o estudo da Estrutura Eletrônica Molecular com o uso do Hamiltoniano de Moller-Plesset. As equações obtidas são aplicadas para determinar o estado fundamental dos sistemas BH, LiH e Li<sub>2</sub>. Considera-se como base do MPM um determinante de referência (o estado fundamental Hartree-Fock) e suas excitações. Nossos resultados são comparados com aqueles obtidos com cálculos de interação de configurações (CI) completos e incompletos, concordando com os mesmos em todas as ordens de aproximação. Uma das vantagens do nosso método MPM com relação ao proceder usual de diagonalização do Hamiltoniano H (PUDH) é que enquanto o PUDH conduz ao cálculo de todos os autovalores e auto-vetores de H correspondentes a uma dada expansão CI, o MPM permite determinar um particular autovalor  $E_i$  e correspondente auto-vetor,  $|\psi_i\rangle$  de interesse. A questão da extensividade no MPM é discutida em comparação com o método CI e a teoria de perturbação de muitos corpos (MBPT).

## UM CRITÉRIO DE QUALIDADE DE CARGAS ATÔMICAS BASEADO NO MODELO DE POTENCIAL DE ELÉTRONS INTERNOS

Paulo H. Guadagnini (PG), Anselmo E. Oliveira (PG) e Roy E. Bruns (PQ)

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

PALAVRAS-CHAVES: Cargas atômicas, Energias de ionização, Intensidades vibracionais

A espectroscopia fotoeletrônica de raios-X (XPS) fornece uma medida experimental das energias dos elétrons internos. Pequenas variações nestas energias provocadas por mudanças no ambiente molecular do átomo sendo ionizado são quantitativamente relacionadas às cargas atômicas centradas nesses átomos segundo um modelo de potencial:

$E_A = kq_A + V + E_R$ , onde  $q_A$  é a carga atômica centrada no átomo  $A$ ,  $V$  é o potencial eletrostático no núcleo de  $A$  devido aos átomos vizinhos e  $E_R$  é a energia de relaxação associada à reorganização da densidade eletrônica devido à ionização de um elétron interno desse átomo. Recentemente, o modelo de potencial acima foi utilizado com sucesso para relacionar energias de elétrons internos e as derivadas dipolares médias experimentais para átomos de carbono (*J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4224). A derivada dipolar média pode ser identificada como carga atômica segundo a teoria dos tensores polares atômicos generalizados (GAPT). No presente trabalho, foram estudadas comparativamente as relações entre as energias de ionização para os átomos de carbono,  $E_C$ , e cargas atômicas  $q_C$  calculadas segundo as escalas de carga mais comumente utilizadas (GAPT, Mulliken, CHELPG e Bader). O estudo foi efetuado com um conjunto de 12 halometanos utilizando-se funções de onda MP2/6-311++G(3d,3p). Um estudo comparativo entre os métodos GAPT e Mulliken foi efetuado para um total de 38 moléculas utilizando-se funções de onda HF/6-31G(d,p). As energias de relaxação  $E_R$  foram calculadas pelo método  $\Delta$ SCF com otimização total de geometria com conjunto de base 6-31G(d,p). Os resultados obtidos mostram que somente a escala GAPT possui uma correlação linear aceitável com as energias  $E_C$ . Este resultado foi observado tanto para os halometanos quanto para o grupo maior de moléculas. Conclui-se que dentre as escalas de cargas estudadas, a GAPT é a única que produz cargas que reproduzem satisfatoriamente o potencial eletrostático no núcleo. É interessante notar que as derivadas dipolares médias (cargas GAPT) são observáveis, e portanto seu cálculo não baseia-se em um método unicamente teórico de simplificação da densidade eletrônica. Propomos no presente estudo a utilização do critério da reprodução do potencial nuclear para avaliar a qualidade de modelos de cargas.

CNPq e FAPESP

## CARGAS ATÔMICAS E ENERGIAS DE IONIZAÇÃO DE ELÉTRONS 1s DOS ÁTOMOS DE CARBONO EM FLUOROETILENOS

Roberto Luiz A. Haiduke (PG), Anselmo E. Oliveira (PG), Paulo H. Guadanini (PG) e  
Roy E. Bruns (PQ)

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C. P. 6154, CEP 13083-970,  
Campinas, SP, Brasil

PALAVRAS-CHAVES: CARGAS ATÔMICAS, FLUOROETILENOS, INTENSIDADE  
VIBRACIONAL

O modelo potencial proposto por Siegbahn relacionando energias de ionização dos elétrons das camadas internas,  $E_{core,A}$ , com cargas atômicas  $q_A$  e  $q_B$  pode ser escrito como:

$$E_{core,A} = kq_A + \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{R_{AB}} + E_{rel}$$

onde  $R_{AB}$  representa a distância entre os átomos A e B,  $E_{rel}$  a energia de relaxação e  $k$  é uma constante. Medidas de espectroscopia fotoeletrônica de raios-X mostram que:

$$E_{1s,C}(C_2F_4) + E_{1s,C}(C_2H_4) - E_{1s,C}(C^*H_2CF_2) - E_{1s,C}(CH_2C^*F_2) = 0$$

Combinando-se estas equações, pode ser desenvolvida uma relação análoga em termos de cargas atômicas. Para testar a aplicabilidade deste modelo foram feitos cálculos no nível MP2/6-311++G(d, p) para  $C_2H_4$ ,  $C_2F_4$  e 1,1- $C_2H_2F_2$ . Cargas de Mulliken, CIJELPG e GAPT (derivadas dipolares médias) resultaram nos valores 0,072, 0,107 e 0,012 e<sup>-</sup> respectivamente, quando teoricamente esperaria-se um resultado próximo de zero. Destas quantidades, as derivadas do momento dipolar são as que mais se aproximaram do resultado esperado em relação às demais. A interpretação deste modelo de cargas é particularmente relevante porque estas derivadas podem ser determinadas diretamente de medidas experimentais, à partir das intensidades vibracionais na região do espectro infravermelho. Modelos similares de cargas obtidos considerando-se as derivadas dipolares médias estão sendo aplicados em diferentes famílias de moléculas cujas energias de ionização dos elétrons de camadas internas e as intensidades vibracionais são conhecidas experimentalmente.

(CNPQ, FAPESP)

**FERROMAGNETIC COUPLING UNITS IN ORGANIC POLYRADICALS**

Gustavo L.C. Moura (PG) and David N. Beratan (PQ)

Department of Chemistry, University of Pittsburgh, Pittsburgh, Pennsylvania 15260, U.S.A.

**KEYWORDS:** MOLECULAR MAGNETS, MAGNETIC COUPLING, POLYRADICALS

One of the approaches currently being employed in the design of molecular magnets is the linkage of two or more spin-containing (SC) centers through ferromagnetic coupling (FC) units. Unfortunately, the rules governing the topology of these FC units do not allow a quantitative estimation of the strength of these units, represented by the splitting ( $\Delta E$ ) between the low- and high-spin states of systems containing these FC units.

The major objective of our work is to elaborate a methodology allowing the estimation of  $\Delta E$  for systems containing two or more SC centers connected through one FC unit. In this contribution, we are computing the values of  $\Delta E$  for a series of organic polyradicals for which the FC units are unsaturated hydrocarbons. We have calculated the values of  $\Delta E$  using the CAS(N,N)/6-31+G\* methodology (where N is the number of singly occupied MOs in the system) using the optimized geometry of the high-spin state.

For two  $\text{CH}_2$  units connected through a 2,2-dimethyl-1,1-ethenediyl unit, the calculated singlet-triplet splitting ( $\Delta E_{\text{ST}}$ ) is 18.15 Kcal/mol. Using a 1,3-cyclobutanediyl unit  $\Delta E_{\text{ST}}$  is 9.17 Kcal/mol. For a 1,3 connection through a benzene ring  $\Delta E_{\text{ST}}$  is 2.98 Kcal/mol. A naphthalene ring gives  $\Delta E_{\text{ST}}$  equal to 2.83 Kcal/mol for the 1,3 connection, 0.92 Kcal/mol for the 1,6 connection and 1.03 Kcal/mol for the 2,7 connection. We conclude that  $\Delta E$  decreases with the length of the pathway between the SC centers. The calculated doublet-quartet splitting ( $\Delta E_{\text{DQ}}$ ) for a system composed of three  $\text{CH}_2$  units connected through the 1, 3 and 5 positions of a benzene ring is 5.24 Kcal/mol. For a 1,3,6 connection through a naphthalene ring  $\Delta E_{\text{DQ}}$  is 1.63 Kcal/mol. Thus, the coupling of multiple SC centers through one FC unit cannot be calculated a priori from the coupling between two SC centers because of interference effects between the pathways. **(National Science Foundation)**

## STOCHASTIC EFFECT OF THE HEAT-BATH ON THE OPTICAL PROPERTIES OF A TWO-LEVEL SYSTEM

Rafael Almeida (PQ) and Pedro J. Comenares (PQ)

Dep. de Química, Fac. de Ciencias, Universidad de Los Andes,  
Mérida-5101, Edo. Mérida (Venezuela)

J. L. Paz (PQ)

Dep. De química, Universidad Simon Bolivar,  
Apartado-89000, Caracas-1080A (Venezuela)

**PALAVRAS-CHAVES** Two-Level System, Stochastic Effect, Heat-bath

Lately the study of a two-level molecular system interacting with an electromagnetic field in the presence of an interacting heat reservoir, has been the subject of intense research. In this work, we deal with this problem by using a perturbative method, and considering the interaction between the optical system-thermal bath stochastically. Thus, in this model the interaction between the system and the medium induces molecular frequency shifts leading to a broadening of the upper level, whose manifestation is a random Bohr frequency. This assumption, transforms the optical Bloch equations into a system of multiplicative stochastic differential equations, whose solutions is found analitically. After obtaining analytical expressions for the linear absorption coefficient and the linear refraction index, some numerical results are presented.

Finally we derive a formalism that allows to consider the effects of high-order electromagnetic field on the optical properties of the kind of systems studied here.

## O USO DO TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN NA DETERMINAÇÃO DO MOMENTO DE DIPOLO POR MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS

Ivan Souza Costa (PG) (1), Delmiro M. Baqueiro (PQ) (1), J. David M. Vianna (PQ) (1,2)

1) Instituto de Física - Universidade Federal da Bahia - Salvador - BA

2) Departamento de Física - Universidade de Brasília - Brasília - DF

“PALAVRAS-CHAVES” MOMENTO DE DIPOLO; TEOREMA DE HELLMANN-FEYNMAN; MÉTODOS MNDO E AM1

A determinação do momento de dipolo molecular com métodos semi-empíricos é assunto de interesse na literatura [1]. O valor esperado desta quantidade, a nível Hartree-Fock, é dado por

$$d = \sum_a [(Z_a - P_{aa})R_a^0 - \sum_{\mu, \nu \in a} P_{\mu\nu} r_{\mu\nu} - \sum_{b \neq a} \sum_{\substack{\mu \in a \\ \sigma \in b}} P_{\mu\sigma} r_{\mu\sigma}]$$

Devido à aproximação ZDO, a expressão acima não pode ser usada com os métodos semi-empíricos uma vez que o momento de dipolo das moléculas neutras perde sua invariância translacional. Um procedimento alternativo para o cálculo do momento de dipolo, derivado do teorema de Hellmann-Feynman, foi proposto por Baqueiro [2] e aplicado anteriormente com sucesso usando os métodos CNDO e INDO. Por este procedimento estuda-se a molécula na presença de campo elétrico fraco; o hamiltoniano do sistema é escrito como  $\hat{H} = \hat{H}_0 - \vec{p} \cdot \hat{d}$ , onde  $\hat{H}_0$  é o hamiltoniano sem campo,  $\vec{p}$  um campo elétrico fraco e  $\hat{d}$  o operador de dipolo. Os elementos de matriz  $\langle \mu | \hat{d} | \nu \rangle$  são calculados de modo coerente com as aproximações dos métodos semi-empíricos. A componente x, por exemplo, do dipolo é calculada, no limite  $p \rightarrow 0$  como,

$$\frac{\delta H}{\delta p_x} = \frac{\delta E}{\delta p_x} = -d_x = \sum_a [(P_{aa} - Z_a)X_a^0 + \eta_a \sum_{\substack{\mu, \nu \in a \\ \mu < \nu}} P_{\mu\nu} x_{\mu\nu}]$$

Neste trabalho aplicamos a expressão acima com os métodos MNDO e AM1 para moléculas compostas de átomos H, B, C, N, O e Cl. Apresentamos o valor do parâmetro de dipolo  $\eta_a$  para esses elementos e calculamos o valor do momento de dipolo para cerca de uma centena de moléculas. Dos resultados obtidos podemos concluir que a nossa expressão, obtida do teorema de Hellmann-Feynman, pode ser usada para calcular o momento de dipolo de moléculas neutras com melhor acurácia do que aquelas atualmente em uso. O procedimento utilizado para a determinação dos parâmetros  $\eta_a$  mostra-se consistente com os processos semi-empíricos resultando para esse parâmetro valores próximos à unidade. O método MNDO apresentou uma melhor resposta em relação à expressão do modelo do que o método AM1. Os grupos de moléculas que apresentaram resultados melhores em relação aos cálculos usuais foram as do Oxigênio, Flúor e derivados do Benzeno.

Referências: 1.a) Orozco M, Bachs, M. e Luque, F.G. - J. Comp. Chem. 1995, 16, 563; b) Stewart, J.J.P. - J. Comp. Chem. 1989, 10 et Stewart, JJP - J. Am. Chem. Soc. 1985, 107 3902, [2] Baqueiro, D.M. - Tese de Doutorado (Orient. J. David M. Vianna), CBPF (1991)

(Capes)

**ESTRUTURA ELETRÔNICA DE COMPOSTOS DE MELANINA**

Luz E. Bolívar-Marinez<sup>1</sup> (PG), Douglas S. Galvão<sup>1</sup> (PQ) e Marília J. Caldas<sup>2</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, 13081-970 Campinas, SP, Brasil

<sup>2</sup>Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 20516, São Paulo, SP, Brasil

**PALAVRAS-CHAVE: MELANINAS, SEMIEMPÍRICOS, BIOPOLÍMEROS**

As melaninas são uma classe de pigmentos biológicos largamente presentes na natureza, dos fungos ao homem. Embora ainda não completamente e de forma definitiva caracterizados, não existem dúvidas de que a molécula 5,6,indolquinona compõe a maior parte do pigmento biologicamente ativo. Neste trabalho nós investigamos monômeros e dímeros de 5,6,indolquinona (e suas formas semiquinona e hidroquinona) utilizando métodos semiempíricos (PM3 e ZINDO/S-CI). Os resultados obtidos mostram que essas moléculas podem se comportar como aceitadores de elétrons e que suas características eletrônicas são compatíveis com o modelo de semicondutor orgânico proposto na literatura. Nós discutimos também como essas características eletrônicas podem ser a base de um eficiente mecanismo de proteção celular, baseado na captura e estabilização de radicais livres, que são potencialmente citotóxicos.

Apoio financeiro: CNPq, CAPES e FAPESP

## SEÇÃO DE CHOQUE DE DISSOCIAÇÃO PARA O HCl POR IMPACTO DE ELÉTRONS RÁPIDOS: TRANSIÇÃO $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$

Itamar Borges Jr\*(PG), Ginette Jalbert\*(PQ) e Carlos E. Bielschowsky(PQ)\*\*

\*Departamento de Física Nuclear, Instituto de Física (UFRJ)

\*\* Departamento de Físico-Química, Instituto de Química (UFRJ)

PALAVRAS CHAVES: ESPECTROSCOPIA, DISSOCIAÇÃO, IMPACTO DE ELÉTRONS

A determinação teórica da seção de choque para dissociação de moléculas por impacto de elétrons, em função da energia do contínuo vibracional, tem sido muito pouco explorada na literatura. Em particular, não se dispõe de resultados para o HCl.

A molécula de HCl apresenta um estado eletrônico puramente repulsivo,  $A^1\Pi$ , cuja seção de fotodissociação vem despertando interesse teórico<sup>(1),(4)</sup> e experimental<sup>(2)</sup>. Neste trabalho apresentaremos cálculos seção de choque de dissociação por impacto de elétrons rápidos, através deste canal, para vários valores da energia do contínuo vibracional e do elétron incidente. As funções de onda eletrônicas para os estados fundamental e excitado foram determinadas para diversos valores da distância internuclear, através de cálculos Hartree-Fock ab initio seguido de Interação de Configurações (HF-CI). Para obter as funções de onda vibracionais discreta e do contínuo utilizamos as curvas adiabáticas obtidas em nível MCSCF por M.H. Alexander *et al.*<sup>(1)</sup>. A primeira aproximação de Born é utilizada para descrever a interação do elétron incidente com a molécula sendo os elementos de matriz entre os estados eletrônicos fundamental e excitado, como função das distâncias internucleares, determinados através de um processo de biortogonalização.

Resultados preliminares forneceram uma energia de excitação, na distância internuclear de equilíbrio da molécula,  $R_{eq} = 2,409 a_0$ , de 7,796 eV, em bom acordo com os resultados teóricos 7,94 eV ( $R=2,40 a_0$ )<sup>(3)</sup> e 7.931 eV<sup>(3)</sup>. O valor determinado neste trabalho para o elemento de matriz de dipolo na distância internuclear de equilíbrio foi 0,3940, em bom acordo com os resultados de outros grupos teóricos: 0,4077<sup>(3)</sup> e 0,3942 u.a.<sup>(4)</sup>.

(1) - M.H. Alexander *et al.*, J. Chem. Phys. **99**, 1752 (1993);

(2) - Y. Matsumi *et al.* J. Chem. **93**, 7981 (1990);

(3) - M. Bettendorff *et al.*, Chem. Phys. **66**, 261 (1982); D.M. Hirst e M.F.Guest, Mol. Phys. **41**, 1483 (1980);

(4) - E.F. Dishoeck, M.C. van Hermert e A. Dalgarno, J. Chem. Phys. **77**, 3963 (1982).

(CNPq)

## A Multiconfigurational Perturbation Theory Study of the Electronic Spectrum of Indene

Antonio C. Borin(PQ)\* and Luis Serrano-Andrés(PQ)†

\*Instituto de Química, Universidade de São Paulo, S. P., Brazil

†Departamento de Química Física, Universidade de Valencia, Spain

KEYWORDS: Indene, Electronic Spectrum, CASPT2/CASSI

Several compounds of great importance for living beings are characterized by an aromatic six-membered ring fused to an aromatic five-membered ring. As example, we should mention purine, adenine, and guanine. In order to complete our previous studies concerning this class of compounds, we are describing in this report the gas phase electronic spectrum of indene, the prototype for these molecules, presenting results not only about vertical excitation energies and oscillator strengths, but also for transition moment directions.

The one-particle basis sets employed in this study were constructed using general contractions based on atomic natural orbitals (C[4s3p1d] and H[2s]) supplemented with a 1s1p1d set of Rydberg functions (contracted from eight primitives of each angular momentum type) specially designed for this work. The vertical excitation energies were obtained applying multiconfigurational second-order perturbation theory with a level shift technique, used to reduce the effect of intruder states. Dipole and transition moments, as well as the directions of the transition moments, were obtained at the CAS state interaction level of theory. The 8 lowest singlet valence states have been computed, which allows the description of the most important  $\pi \rightarrow \pi^*$  states. The most intense transitions are located at 5.02, 6.14, and 6.36 eV, being followed by two transitions of medium intensity (6.61 and 6.73 eV). Concluding this work, comparisons between indene and other representatives of this family of compounds are made. (CENAPAD - S. P. and LCCA - USP - S. P.)

**ANÁLISE DE SENSIBILIDADE PARA AS REAÇÕES DO METIL-*TER*-BUTIL  
ÉTER COM O RADICAL OH EM PRESENÇA DE NO<sub>x</sub>.**

André S. Pimentel (PG) e Graciela Arbilla (PQ)

Departamento de Físico-Química. Instituto de Química.

Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. Brasil

palavras-chaves: análise de sensibilidade, modelagem cinética, química atmosférica

O metil-*ter*-butil éter (MTBE) é usado como aditivo na gasolina para aumentar a octanagem e promover uma combustão mais completa e uma redução das emissões de monóxido de carbono e compostos orgânicos voláteis. No Brasil, é utilizada no Estado de Rio Grande do Sul e está se discutindo a possibilidade de sua introdução no Estado de Rio de Janeiro como substituto do álcool no "gassol". Atualmente em nosso laboratório estão sendo desenvolvidos modelos de qualidade do ar para as cidades brasileiras e, por esse motivo, resulta importante o estudo cinético das reações do MTBE.

Foi desenvolvido um modelo químico explícito com 58 espécies químicas e 89 reações elementares. As equações diferenciais foram integradas usando o método Runge-Kutta-4-semi implícito e os coeficientes de sensibilidade foram calculados usando o método de Decomposição Direta. Os resultados da simulação estão num bom acordo com os dados experimentais da literatura e dão conta dos principais produtos caracterizados nos estudos de laboratório: formato de *ter*-butila (79,75%), acetato de metila (17,30%), acetona (2,45%) e formaldeído (39,5%). A análise de sensibilidade mostra que os resultados são muito dependentes da química dos radicais RO<sub>2</sub>, uma das partes mais incertas nos modelos fotoquímicos da atmosfera. Nas condições deste sistema, 21,56% do formaldeído formado é gerado a partir do etil nitrito, utilizado como fonte de radicais OH, e o restante é originado a partir das reações envolvendo radicais CH<sub>3</sub>Ox que levam, também, a acetato de metila e acetona. Apoio: CNPq, FAPERJ, CAPES, FINEP.

**AB INITIO STUDIES OF NEW SILICON-NITROGEN  
MOLECULES:  $\text{Si}_3\text{N}_2$  AND  $\text{Si}_2\text{N}_3$**

Fernando R. Ornellas (PQ); Leonardo T. Ueno (PG).  
Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental,  
Universidade de São Paulo, CP 26077, São Paulo, SP, CEP 05599-970, Brasil.

PAI, AVRAS-CHAVES:  $\text{Si}_2\text{N}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_2$ , silicon nitrides.

In this work we describe, for the first time, structural, vibrational and energetic aspects of the molecules  $\text{Si}_3\text{N}_2$  and  $\text{Si}_2\text{N}_3$ . It is part of a more general project being developed in our group with the purpose of understanding the chemistry of silicon and nitrogen compounds; it complements previous investigations on the systems  $\text{Si}_2\text{N}$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_2$  and  $\text{SiN}_2$ . The size of these systems has somehow limited the calculations to the Hartree-Fock (HF) and second-order Möller-Plesset perturbation (MP2) theories and the use of the 6-311G basis set with two extra d-type functions on the silicon and one d on the nitrogen.

With respect to  $\text{Si}_3\text{N}_2$ , our results show that this molecule is a stable species and its global minimum corresponds to an angular structure with  $\text{C}_{2v}$  symmetry. At the MP2 level of theory, this isomer is 54.17 kcal/mol more stable than the lowest dissociation channel ( $\text{Si}_3 + \text{N}_2$ ). The most stable structures show a preference for planar geometries, and the most stable three-dimensional structure corresponds to a bypyramid with  $\text{D}_{3h}$  symmetry, similar to the ground state of  $\text{Si}_5$ ; these structures lie within 40 kcal/mol from the global minimum. These isomers form preferentially silicon-nitrogen bonds, and structures with silicon-silicon bonds are very little favoured.

With respect to  $\text{Si}_2\text{N}_3$ , all structures examined are unstable relative to various possible fragments. The structures with lower energies dissociate into the  $\text{Si}_2\text{N} + \text{N}_2$  species. Several isomers have local minima lying more than 100 kcal/mol above the fragments. The barrier heights of these species are crucial for their experimental detection and their potential use as high-energy material.

(The authors are grateful to CNPq, LCCA-USP and CENAPAD-UNICAMP.)

## RADIAL DISTRIBUTION FUNCTIONS OF STRUCTURED AND NON-STRUCTURED LIQUIDS IN SOLUTION BY MONTE CARLO SIMULATION

João M. Marques Cordeiro (PG); Dept. de Física e Química, Fac. de Eng. de Ilha Solteira-UNESP. Av. Brasil, 56, 15385-000 Ilha Solteira SP. email: cordeiro@feis.unesp.br

key words: Monte Carlo simulation, radial distribution function, solute-solvent interactions.

**Introduction.** It is difficult over-emphasize the importance of liquid solutions in chemical and biological systems. There is no doubt that these systems have attracted a good deal of attention in spite of the difficulties involved in the studies of liquid state. In the last years, I have undertaken a theoretical investigation on the liquid properties emphasizing the liquid structures and solute-solvent interactions. This work shows results of the radial distribution functions (rdf) obtained for some solvents in binary mixtures as a function of the concentration. The changes verified on the rdf of the liquids are discussed.

**Methodology.** The simulations have been made using Monte Carlo with Metropolis algorithm methodology in the isothermal-isobaric ensemble at 298 K and 1 atm. The intermolecular energy was calculated using a 6-12 Lennard-Jones plus a Coulomb term potential function to 256 molecules in the simulation box<sup>1</sup>. The mixtures investigated had water, methanol and tetrahydrofuran (thf) as solvent and acetone as solute and water as solvent and methanol as solute.

**Results.** It was observed that the amplitude of the water and methanol rdf in the solution with acetone increases with respect to pure liquid, as the solute concentration increases. In the thf rdf none change has been observed. In the water-methanol solution, the enhancement in the water rdf is much lower. I have interpreted this behavior considering the rdf as a ratio between the local density and the average bulk density. Then, if the solvent is a structured liquid, the local density of the liquid in the mixture decreases less than the average bulk density. However this ratio depends on the interaction between the solute and the solvent. The stronger the solute-solvent interaction is, the smaller the solvent rdf becomes, because all the liquid behaves roughly as the pure solvent. Such an approach agrees with the calculated interaction energy and coordination numbers as a function of the composition of the solutions. It was observed, by drawing the image of a random configuration after the solution equilibrium, that the distribution of the solvent molecules in the solutions is not the same for all the three solvents. In the water-acetone and methanol-acetone solutions one observe a gathering of molecules looks like clusters, while in thf-acetone and water-methanol solution the distribution of the solvent molecules is homogeneous by the solution.

**Conclusions.** The results shown that the distribution of solvent molecules in a solution is a function of the solute-solvent interaction. The energy of interactions between the solvent molecules presents in the solution change with the solute. The solvent-solvent interaction energy decreases as the solute-solvent energy increase. In agreement with this, there is a gathering of solvent molecules when the solvent is a structured liquid if it is low the solute-solvent interaction.

1. The calculations have been made using the program DIADORIM, developed by Gomide Freitas, Dept. of Chemistry - UFSCar, S. Carlos - SP.

## Theoretical Study of the $A\ ^2\Pi - X\ ^2\Sigma^+$ Transition in SiN

Antonio C. Borin(PQ) and Fernando R. Ornellas(PQ)

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, S. P.

KEYWORDS: Silicon Nitride, Transition Moments, CASSCF/MRCI

The SiN radical has received considerable attention since 1992 when Turner confirmed it as being a constituent of the stellar atmosphere. Recently, we have analysed the  $B\ ^2\Sigma^+ - X\ ^2\Sigma^+$  transition moment function (TMF) using arguments of orbital occupancy and nature of the molecular orbitals involved in the process.<sup>1</sup> In this investigation, we report our results on the  $A\ ^2\Pi - X\ ^2\Sigma^+$  TMF in order to supply the experimentalists with more information about this important stellar radical.

The potential energy curves and the TMF were determined using the correlated consistent polarized valence sets developed by Dunning *et al.* and large CASSCF/MRCI wave functions. The effect of expanding the active space was analysed, indicating that an active space described as (5330) ( $a_1b_1b_2a_2, C_{2v}$ ), in which 9 valence electrons are distributed, is sufficient to converge the TMF values to  $5.0 \times 10^{-3}$  a. u. Besides that, we have also noticed that the effect of external correlation on the TMF is very significant. Our calculations predict a  $T_e$  value of  $1025\text{ cm}^{-1}$  in good agreement with experiment ( $1032\text{ cm}^{-1}$ ), and that the equilibrium internuclear distances ( $1.572\text{ \AA}$ ,  $X\ ^2\Sigma^+$ , and  $1.642\text{ \AA}$ ,  $A\ ^2\Pi$ ) are about  $0.01\text{ \AA}$  longer than the experimental values. As to the spectroscopic constants, we predict  $\omega_e$  to be  $1029\text{ cm}^{-1}$  (exp.  $1032\text{ cm}^{-1}$ ) and  $1143$  (exp.  $1151\text{ cm}^{-1}$ ) for the  $A\ ^2\Pi$  and  $X\ ^2\Sigma^+$  states, respectively. The TMF is shown to depend strongly on the internuclear distance, varying from  $0.2869$  a.u. around  $2.950\ a_0$  to zero as it should at large internuclear distances. The transition intensity pattern and the lifetimes for the lowest levels are also presented. (CENAPAD - S. P. and LCCA - USP - S. P.)

<sup>1</sup>A. C. Borin, Chem. Phys. Lett. **262**, 80(1996).

## OTIMIZAÇÃO DE CAVIDADES MOLECULARES NO MÉTODO MST-SCRF

Paulo F. B. Gonçalves (PG) e Paolo R. Livotto (PQ)  
 Departamento de Físico-Química - Instituto de Química  
 Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Palavras-Chave: Campo de Reação, Cavidade Molecular, AM1

O método de campo de reação (SCRF) tem sido muito utilizado na descrição teórica da interação de sistemas moleculares com solventes. Nesse método a molécula é considerada dentro de uma cavidade imersa em um dielétrico contínuo que representa o solvente. Para uma boa descrição da interação soluto-solvente é necessário uma acurada descrição da cavidade. Neste trabalho, obtivemos funções que relacionam o raio atômico com a carga atômica no ambiente molecular, tornando a geração da cavidade molecular independente de parâmetros. Abaixo estão relacionados os átomos estudados e as respectivas funções polinomiais que relacionam a carga líquida de Mulliken  $q$  do átomo com o seu raio  $R$  ( $r$  é o coeficiente de correlação da função com as cargas otimizadas):

<b>H</b>	: $R(q) = 1,1963 - 0,6843q + 0,2036q^2 - 3,77E^{-2}q^3$	$r = 0,99998$
<b>C</b>	: $R(q) = 1,6972 - 0,5329q + 0,0827q^2 + 5,34E^{-4}q^3$	$r = 0,99994$
<b>N</b>	: $R(q) = 1,5479 - 0,4242q + 0,0554q^2 - 2,61E^{-3}q^3$	$r = 0,99997$
<b>O</b>	: $R(q) = 1,5200 - 0,3749q + 0,0464q^2 - 3,61E^{-3}q^3$	$r = 0,99990$
<b>Si</b>	: $R(q) = 2,1403 - 0,4649q + 0,5241q^2 + 1,17E^{-3}q^3$	$r = 0,99991$
<b>P</b>	: $R(q) = 1,9763 - 0,3598q + 0,0324q^2 - 3,19E^{-4}q^3$	$r = 0,99994$
<b>S</b>	: $R(q) = 1,9263 - 0,3022q + 0,0254q^2 - 3,38E^{-3}q^3$	$r = 0,99990$
<b>Cl</b>	: $R(q) = 1,8660 - 0,2635q + 0,0161q^2 - 2,52E^{-3}q^3$	$r = 0,99992$

Um conjunto heterogêneo de moléculas foi utilizado para gerar valores otimizados de raios atômicos por minimização da função erro gerada pela diferença entre  $\Delta G$  de solvatação teórico e experimental calculados pelo método MST-SCRF em conjunto com o método semiempírico AM1 no pacote MOPAC93r2.

Após a obtenção das funções, estas foram adaptadas no programa MOPAC93r2 para testes revelando uma significativa diminuição do erro entre  $\Delta G$  de solvatação teórico e experimental quando comparados com os métodos que utilizam raios atômicos como parâmetros tabelados e independentes do ambiente molecular.

(CNPq, CESUP/FINEP)

## DETERMINAÇÃO DO EQUILÍBRIO DE FASES DE MISTURAS POR SIMULAÇÃO MOLECULAR E EQUAÇÕES DE ESTADO CÚBICAS

Ricardo R. C. Pinto(PQ<sup>1</sup>/PG<sup>2</sup>); Frederico W. Tavares(PQ<sup>2</sup>) e Marcelo Castier(PQ<sup>2</sup>)

<sup>1</sup>Centro de Pesquisas e Desenvolvimento - PETROBRAS;

<sup>2</sup>Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro

Palavras-Chaves: equilíbrio de fases - simulação em ensemble de Gibbs - equações de estado

Dados obtidos através de simulação molecular foram utilizados neste trabalho para testar diferentes equações de estado e avaliar diversas regras de mistura comumente empregadas na engenharia para calcular propriedades termodinâmicas de fluidos. Particularmente, foram realizadas simulações via Método de Monte Carlo, usando o ensemble de Gibbs, para determinar condições de composições e densidades de fases em equilíbrio, inclusive para regiões próximas de pontos críticos. Foram estudados sistemas puros e misturas binárias de moléculas que interagem através do potencial de Lennard-Jones com razões entre parâmetros de energia e de tamanho de  $1 < \epsilon_{22} / \epsilon_{11} < 4$  e  $1 < \sigma_{22} / \sigma_{11} < 3$ , respectivamente. Os resultados obtidos por simulação foram comparados com os valores reportados na literatura e com aqueles previstos pelas equações de estado de PR, SRK e t-PR-LJ, sendo verificado que, com o aumento de  $\sigma_{22} / \sigma_{11}$  (assimetria do sistema) a regra de mistura empregada para os parâmetros das equações apresenta importância preponderante na qualidade das previsões nas propriedades de equilíbrio de fases.

## ESTUDO TEÓRICO DO MECANISMO DA REAÇÃO DE MANNICH BIMOLECULAR ESTEREOSSELETIVA

Paulo F. Gonçalves (PG), Dennis Russowski (PQ) e Paolo R. Livotto (PQ)  
Departamento de Físico-Química  
Departamento de Química Orgânica  
Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**PALAVRAS-CHAVE :** Reação de Mannich, AM1, Estereosseletividade

A importância da síntese diastereosseletiva de compostos  $\beta$ -aminocarbonílicos está ligada ao fato de que estas unidades estão presentes em muitos antibióticos e alcalóides com variadas atividades biológicas. Uma das principais estratégias para a síntese destas moléculas são as reações de Mannich bimoleculares entre enolatos e iminas. O conhecimento dos fatores que governam e estereosseletividade nestas reações, principalmente a energia relativa dos intermediários e estados de transição são importantes para a utilização destas reações em rotas sintéticas.

Neste trabalho foi realizado um estudo teórico destas reações com o método semiempírico AM1 utilizando como sistema modelo as reações de enolatos de boro do propionaldeído com acetaldimina. Foram estudados os estados de transição, nas conformações pseudo-barco e pseudo-cadeira, gerados pelos diferentes isômeros geométricos Z e E dos reagentes e suas aproximações pelas faces Re e Si.

Os cálculos indicaram que o produto diastereoisomérico anti foi mais estável do que o isômero syn em 1,38 kJ/mol. A reação entre a imina E e o enolato E geram produtos anti através de um estado de transição pseudo-cadeira (com energia 9,6 kJ/mol mais estável que o respectivo estado de transição pseudo-bote).

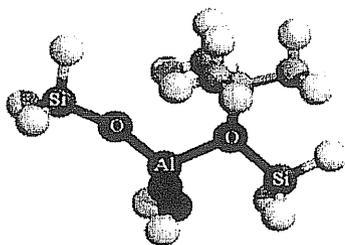
[CNPq, CESUP/FINEPI]

## CÁLCULO DE DESLOCAMENTOS QUÍMICOS DE IONS CARBÊNIO ADSORVIDOS SOBRE ZEÓLITAS

Pierre M. Esteves (PG), Claudio J. A. Mota (PQ) e Marco A. Chaer Nascimento (PQ)  
 Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro  
 pierre@iq.ufjf.br

**PALAVRAS-CHAVES:** ZEÓLITAS, RMN, AB INITIO

O uso de técnicas espectroscópicas tem sido muito útil na elucidação de mecanismos de reação, tanto em fase gasosa quanto em fase condensada. Técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN) multinuclear de sólidos têm sido frequentemente utilizadas no estudo de processos envolvendo zeólitas e outros materiais. Recentemente algumas pesquisas foram iniciadas com relação à determinação da estrutura de possíveis intermediários químicos de reações de interesse industrial, especialmente íons carbênio, adsorvidos sobre a superfície de zeólitas. A forma sob a qual estes íons se encontram nos microcanais ainda é um assunto de controvérsia, sendo a forma alcóxido **1** aquela que se acredita estarem adsorvidos estes íons.



**1**

Experimentalmente foram atribuídos alguns picos de CP-MAS-RMN de  $^{13}\text{C}$  como sendo devidos aos alcóxidos  $(\text{SiO}(\text{R})\text{Al})$ ,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\delta_{\text{iso}}^{13}\text{C} = 58$  ppm;  $\text{R}=\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\delta_{\text{iso}}^{13}\text{C} \approx 68$  ppm;  $\text{R}=\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\delta_{\text{iso}}^{13}\text{C} = 91$  ppm;  $\text{R}=\text{t-C}_4\text{H}_9$ ,  $\delta_{\text{iso}}^{13}\text{C} =$  não observado; todos os sinais referentes ao átomo de carbono central e com relação ao TMS). Sugere-se que a não observação dos sinais devidos ao cátion t-butílico adsorvido seja devido à maior dificuldade de formação do intermediário alcóxido em sistemas estericamente impedidos. Neste caso observa-se somente a formação de um complexo  $\pi$  entre a olefina correspondente (isobuteno) e o sítio ácido da zeólita. Com o intuito de racionalizar estes experimentos, cálculos *ab initio* (GIAO/B3LYP/6-311+G(d,p)//B3LYP/6-311+G(d,p)) foram realizados utilizando o cluster T3 para representar o sítio ativo zeolítico. Foram calculadas as estruturas de equilíbrio e susceptibilidades magnéticas átomos de carbono central dos íons carbênios adsorvidos  $\text{H}_3\text{C-T3}$  (63ppm),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-T3}$  (78ppm),  $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{-T3}$  (95ppm) e  $\text{t-C}_4\text{H}_9\text{-T3}$  (99ppm), dos complexos  $\pi$   $\text{C}_2\text{H}_4\text{.HT3}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{.HT3}$  e  $\text{i-C}_4\text{H}_8\text{.HT3}$ , e de  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $\text{i-C}_4\text{H}_8$  e HT3 isolados. Há uma boa correlação entre resultados dos cálculos e os resultados experimentais disponíveis, indicando que íons carbênio pouco volumosos tendem a quimissorverem-se à superfície zeolítica sob a forma de intermediários alcóxido. (CAPES,CNPq, FINEP e FAPERJ)

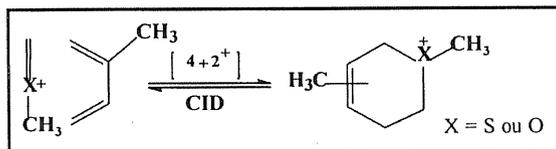
## CÁLCULOS TEÓRICOS *AB INITIO* : PREVISÃO DE REARRANJOS E FRAGMENTAÇÕES DE ÍONS SULFÔNIO E OXÔNIO E SUAS REATIVIDADES COM DIENOS CONJUGADOS

Muftah M. Basheer<sup>2</sup> (PG), Regina Sparrapan<sup>1</sup> (PQ), Marcos N. Eberlin<sup>1</sup> (PQ)  
e José Manuel Riveros<sup>2</sup> (PQ)

Instituto de Química -UNICAMP<sup>1</sup> & Instituto de Química - USP<sup>2</sup>

“Palavras-Chave”: Cálculos *Ab Initio*, Espectrometria de Massas, Reações Íon/Molécula

O estudo de reações íon/molécula na fase gasosa permite o estudo do comportamento intrínscio de íons, e assim a possibilidade de se prever ou estabelecer paralelos com a reatividade destes íons em solução. Recentemente foi observado que íons acílio ( $R-C^+ \equiv O$ ),<sup>1</sup> tiocílio ( $R-C \equiv S^+$ ), cátions sulfenilas ( $R-S \equiv O^+$ ) e íons imônio ( $RRC=N^+RR$ ), reagem na fase gasosa através de cicloadição Diels-Alder polar  $[4+2^+]$  com diversos dienos. Este estudo teve então continuidade através do estudo de íons sulfônio e oxônio em reações com vários dienos conjugados “*s-cis*”. Obteve-se evidências para a ocorrência de cicloadição Diels-Alder  $[4+2^+]$  polar somente para íons sulfônio (Esquema).



Cálculos semiempíricos (**HOMO e LUMO**) foram então empregados com o objetivo de se entender e comparar as diferenças de reatividade observadas para os diferentes íons sulfônio e oxônio. Cálculos *ab initio* ao nível **G2** e/ou **MP2/6-31G(d,p)//6-31G(d,p) + ZPE** foram utilizados a fim de fornecer suporte teórico para os mecanismos propostos e, principalmente, para estabelecer a estrutura mais provável dos produtos iônicos obtidos.

<sup>1</sup> M.N.Eberlin e R.G.Cooks, "[4+2<sup>+</sup>] Diels-Alder Cycloaddition Reactions of Acylium Ions in the Gas Phase", *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 9226-9233.

## SOLVATAÇÃO DO MACROCICLO 18-COROA-6 EM ÁGUA E CLOROFÓRMIO

José Roberto dos Santos Politi (PG) - Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade de Brasília; Luiz Carlos Gomide de Freitas (PQ) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos.

PALAVRAS-CHAVES: SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL; MONTE CARLO; MACROCICLO POLIÉTER.

Os macrociclos poliéteres apresentam grande eficiência e seletividade na complexação de cátions. Estas características são fortemente influenciadas pela conformação adotada pelos macrociclos, que por sua vez depende da interação com o meio solvente. Recentemente, estas moléculas têm sido empregadas como transportadores de íons através de membranas líquidas hidrofóbicas. O clorofórmio vêm sendo amplamente utilizado para modelar estas membranas, por isso o interesse em estudar a solvatação dos macrociclos também neste solvente.

Utilizando a teoria de perturbação termodinâmica, implementada com o método de Monte Carlo, calculamos a diferença de energia livre entre os confôrmeros  $C_1$  e  $D_{3d}$  do éter 18-coroa-6 em água. O valor obtido foi -6,85 kJ/mol, o que mostra ser o confôrmero  $D_{3d}$  mais estável em solução aquosa. Neste cálculo, foram utilizados diferentes modelos para o soluto e vários parâmetros para representar a interação com a água. Os parâmetros que melhor reproduziram os resultados da literatura estão sendo utilizados para investigarmos a variação da energia livre entre as estruturas  $C_1$  e  $D_{3d}$  em clorofórmio. Conhecendo-se a conformação mais estável em clorofórmio será possível calcular a energia livre de transferência entre os meios hidrofílicos e hidrofóbicos, um passo necessário para a simulação do transporte de íons em membranas de interesse biológico.

Apoio: CNPq/FAPESP/CENAPAD-SP

**Cluster Model-DFT Approach to NO Adsorption on the Pd(111) Surface**

Hélio A. Duarte (PG) and Dennis R. Salahub (PQ)

Département de chimie, Université de Montréal

Key-words: Density-Functional-Theory, Chemisorption, NO/Pd

NO adsorption on the Pd(111) surface has been studied by the Linear Combination of Gaussian Type Orbital - Density Functional (LCGTO-DF) method. Metal cluster models of different sizes up to 13 atoms and geometries have been used to describe the on-top, bridge and three-fold sites. The use of different model core potentials to increase the size of the cluster model treated and to save computational time will be discussed. The NO  $1s(N)$  core and  $4\sigma$ ,  $5\sigma$  and  $1\pi$  valence binding energies are calculated and compared to available experimental XPS and UPS data. The NO is tilted with respect to the surface normal axis when adsorbed on top and bridge sites by about 52.6 and 46.7 degrees, respectively. On the two types of three-fold sites (hcp and fcc) the NO remains upright. The bending angle is very sensitive to the cluster size and affects the orbital binding energies. The NO adsorption energies on the different adsorption sites have been estimated using different cluster models. The vibrational frequencies have been calculated in the harmonic approximation and they are in reasonable agreement with the available experimental values. The cluster model approach is discussed in terms of its reliability for the determination of adsorption energies and the preferred adsorption site. (CAPES,FCAR,NSERC).

## EFEITO DO FUNCIONAL DE DENSIDADE NAS FREQUÊNCIAS E INTENSIDADES VIBRACIONAIS NO IV PARA CH<sub>3</sub>F

Idelazil C. Nascimento (PQ), Anselmo E. de Oliveira (PG), Roy E. Bruns (PQ)

Departamento de Físico-Química. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970 Campinas, SP

**PALAVRAS-CHAVES:** FREQUÊNCIA VIBRACIONAL, COMPONENTE PRINCIPAL, DFT

Planejamento fatorial e análise de componentes principais são aplicados às frequências harmônicas vibracionais e intensidades calculadas pela teoria do funcional de densidade (DFT) para CH<sub>3</sub>F. As 16 funções de onda utilizadas nos cálculos resultaram de um planejamento fatorial fracionário em dois níveis, 2<sup>5-1</sup>, onde foram investigados os efeitos de cinco fatores: 1) potencial de troca Slater-Dirac (S) e Becke (B); 2) potencial de correlação eletrônica Vosko-Wilk-Nusair (VWN) e Lee-Yang-Parr (LYP); 3) conjunto de base 6-31G e 6-311G; 4) funções de polarização (d,p) e (3df,3pd) no conjunto de base e 5) utilização de função difusa em todos os átomos ou apenas no átomos leves. Os efeitos principais observados para as frequências correspondem às mudanças nos potenciais de troca e de correlação, sendo que o efeito na substituição do potencial de troca S para B, implica numa redução de 122 cm<sup>-1</sup> em  $\nu_3$ , enquanto que é de apenas 10 cm<sup>-1</sup> para a mudança no potencial de correlação de VWN para LYP. Já para as intensidades o modelo é um pouco mais complexo, porém mudanças no potencial de troca e nas funções de polarização afetam um número maior de intensidades em relação aos demais fatores, sendo que uma mudança pronunciada ocorre para a alteração entre os potenciais de troca de S para B, aumentando em 27,6 km.mol<sup>-1</sup> o valor de A<sub>4</sub>. A análise de componentes principais vem corroborar esta abordagem, onde as duas componentes principais explicam cerca de 98% da variância total, tanto para as frequências quanto para as intensidades. Com base nestes gráficos, os melhores valores obtidos para as frequências são, em maior grau, devido à combinação entre os potenciais de troca B e de correlação VWN. Para o cálculo das intensidades, os melhores valores são obtidos com a utilização do potencial de troca B e a utilização de funções de polarização (3df, 3pd) no conjunto de base.

(FAPESP, CNPq)

## PROPRIEDADES ESTÁTICAS E DINÂMICAS DOS DIPLONS

Paulo Sérgio Branficio(PG) e José Pedro Rino(PQ)

Universidade Federal de São Carlos - SP

PALAVRAS-CHAVES: DINÂMICA MOLECULAR, SISTEMAS ELETRÔNICOS, BI-DIMENSIONAL

Os sistemas eletrônicos em filme de hélio líquido foram intensamente estudados nas últimas três décadas, tanto teórica como experimentalmente. Eles são formados basicamente a partir de duas forças. Uma delas atrativa surge das cargas imagens que se formam, tanto no filme de hélio quanto no substrato sólido, devido a presença dos elétrons superficiais. A outra repulsiva é devido a barreira de potencial na superfície do filme, graças ao princípio de exclusão de Pauli. Um outro sistema bidimensional bastante interessante surge do acoplamento de elétrons superficiais com íons positivos localizados no filme de hélio os quais estão ligados ao substrato sólido por forças imagens. Os elétrons nesse sistema particular tem seu movimento acoplado aos íons formando uma quase-partícula chamada díplon. Utilizamos simulações numéricas usando o método convencional de Dinâmica Molecular para descrever a transição de fase que ocorre para esse sistema. Utilizamos densidades de  $10^8$  e  $10^{10}cm^{-2}$ , variando tanto a espessura do filme quanto a constante dielétrica do substrato. Obtivemos a dependência da energia total com a temperatura além de propriedades estáticas como o fator de estrutura, correlação de pares e distribuição de ângulos e propriedades dinâmicas como auto-correlação de velocidades, deslocamento quadrático médio e coeficiente de difusão. Com os resultados preliminares podemos afirmar que a estrutura hexagonal é a mais estável para o sistema e que a transição de fase é sempre de primeira ordem. Para substrato metálico e filmes finos a transição ocorre para  $\Gamma \simeq 60$ , concordando com resultados conhecidos para sistemas dipolares.

(Este trabalho foi financiado pelo CNPq e FAPESP)

## INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DE COPOLÍMEROS CONDUTORES.

Jordan Del\_Nero(PG), Bernardo Laks(PQ)

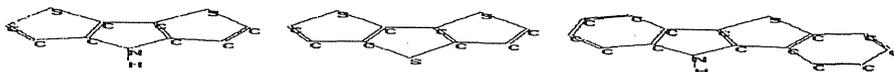
Instituto de Física - UNICAMP

13083-970 - Campinas, SP.

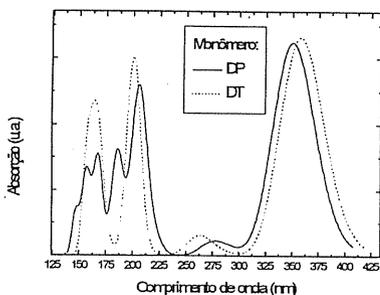
Palavras-chaves: Copolímeros, Dithienopirrol(DP), Dithienothiopheno(DT)

Polímeros condutores são potencialmente importantes em aplicações tecnológicas, pois podem existir em diferentes estados de oxidação que dependem de particularidades dos materiais; tipo potencial redox, estabilidade química do material, propriedades óticas ou elétricas, entre outras.

Beggiato et al [1] sintetizaram através de copolimerização eletroquímica uma variedade de materiais com características óticas, elétricas e morfológicas peculiares. Os polímeros DP, DT e TNI são mostrados na figura abaixo, respectivamente.



Os polímeros DP e DT são muito similares em sua estrutura eletrônica, o que pode ser visto através da análise do espectro de absorção apresentados em seguida.



Para os cálculos da estrutura eletrônica dos oligômeros utilizou-se métodos semi-empíricos e para os cálculos espectroscópicos utilizamos ZINDO/S desenvolvido por Zerner et al [2].

Os resultados mostram que as estruturas são planares para os polímeros e copolímeros. Através do cálculo espectroscópico obtemos que a transição mais forte obtida é H->L para todos os casos e o gap destes materiais ficaram aproximadamente em 2 eV.

Os resultados mostram bom acordo com os obtidos experimentalmente.

[1]. G. Beggiato, G. Casalbore-Miceli, A. Geri, A. Berlin, G. Pagani, *Synthetic Metals*, **82**, 11(1996).

[2]. Ridley, Zerner, *Theoret. Chim. Acta*, **32**, 111(1973); Ridley, Zerner, *Theoret. Chim. Acta*, **42**, 223(1976); Bacon, Zerner, *Theoret. Chim. Acta*, **53**, 21 (1979); Head, Zerner, *Chem. Phys. Lett.*, **122**, 264(1985); Head, Zerner, *Chem. Phys. Lett.*, **131**, 359(1986); Anderson, Edwards, Zerner, *Inorg. Chem.*, **25**, 2728(1986); Edwards, Zerner, *Theoret. Chim. Acta*, **72**, 347(1987).

(CNPq)

**ESTUDO *AB INITIO* DA HIDRATAÇÃO DO ÍON  $Al^{+3}$** 

Vania E. Barlette (PQ), Celso A. Bertran (PQ)

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

PALAVRAS-CHAVES: ÍON  $Al^{+3}$ ; HIDRATAÇÃO; URÉIA

A literatura tem reportado trabalhos discutindo o efeito da úreia, e de uréias substituídas, na hidratação de íons presentes nas soluções iônicas dessas substâncias. Em nosso grupo, temos observado que soluções aquosas concentradas em uréia exercem um papel decisivo na homogeneidade e estrutura de aluminossilicatos cerâmicos, obtidos por processamento sol-gel. Este efeito não tem sido tratado na literatura, mas supomos que ele seja devido a (i) efeitos da uréia sobre a água retida pela rede do gel; e/ou, (ii) efeitos da uréia sobre a água que hidrata os diversos íons, dentre eles, íons alumínio hexacoordenados, os quais tomam parte na síntese dessas cerâmicas. A segunda hipótese vem sendo investigada utilizando a teoria de orbitais moleculares *ab initio* para o estudo da hidratação do íon  $Al^{+3}$ , e simulações de Monte Carlo para a solvatação do íon  $Al^{+3}$  em soluções aquosas de uréia. A hidratação do íon  $Al^{+3}$  foi estudada em termos estruturais, através dos números de hidratação e energias de hidratação. Para gerar a superfície de energia mecânico-quântica para a complexação  $Al^{+3} + nH_2O \rightarrow [Al(nH_2O)]^{+3}$ , onde n é o número de moléculas de  $H_2O$  nas esferas de hidratação, foi utilizada a aproximação de Hartree-Fock (SCF-RHF) com o conjunto de base MC-311G(d,p). O valor estimado para a energia de hidratação foi cerca de 10% acima do valor experimental para a entalpia de hidratação. Parâmetros de potencial para a interação íon-água foram obtidos a partir de um ajuste de mínimos quadrados entre as energias de complexação SCF-RHF e o potencial clássico para a interação entre o íon e a água. O desvio quadrático médio entre os valores de energia foi de 0,2 kcal/mol, e o coeficiente de correlação foi de 0,9997. Resultados das simulações de Monte Carlo para a energia livre de hidratação e para a posição radial do primeiro pico na correlação íon-oxigênio da água são testes importantes para os parâmetros obtidos.

FAPESP, CNPq, CENAPAD-SP

**UM MECANISMO DE VARREDURA DOS PARÂMETROS DE DISCRETIZAÇÃO DO MÉTODO DA COORDENADA GERADORA HARTREE-FOCK PARA OBTENÇÃO DE BASES ATÔMICAS ADAPTADAS.**

*Rugles César Barbosa (PG) e Albérico Borges Ferreira da Silva (PQ) - Departamento de Química e Física Molecular - Instituto de Química de São Carlos- IQSC - USP - São Carlos- SP - Brasil.*

**PALAVRAS CHAVES: MÉTODO DA COORDENADA GERADORA HARTREE-FOCK, PARÂMETROS DE DISCRETIZAÇÃO, MECANISMO DE VARREDURA.**

Um mecanismo de varredura para os parâmetros de discretização  $\Omega_{\min}$  e  $\Delta\Omega$  do método da coordenada geradora Hartree-Fock (MCGHF) foi desenvolvido e implementado no MCGHF através de uma estrutura algorítmica combinando programas escritos em linguagens FORTRAN e DCL(Digital Command Language). Através deste procedimento, foi possível encontrar melhores parâmetros de discretização  $\Omega_{\min}$  e  $\Delta\Omega$  capazes de obter funções do tipo Slater de alta qualidade para os átomos de He(Z=2) até Ne(Z=10). Os nossos resultados são comparados com os recentes resultados de Koga *et al.* para os átomos da primeira e segunda filas a partir de funções do tipo Slater "Double Even -Tempered".

(CNPq, FINEP)

**POLYACIDS SELF-DISSOCIATION MODEL**

Augusto Agostinho Neto (PQ), Elso Drigo Filho (PQ), Marcelo A. Fossey (PQ) & João Ruggiero Neto (PQ)

Departamento de Física - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

UNESP, 15054-000-Rua Cristovão Colombo, 2265, Jd. Nazareth,

Caixa Postal 136 São José do Rio Preto - SP- Brasil

Email: marcelo@df.ibilce.unesp.br

**PALAVRAS CHAVES:** POLYACIDS SELF-DISSOCIATION, POLY-L-GLUTAMIC, POLY-GALACTURONIC

A model describing macroscopic equilibrium properties of polyacids solution is presented. The polyacid is modeled as a series of point charges discretely distributed in a straight line with a radius of maximum approximation for the protons and an average distance between dissociable monomers, projected in the polymer chain axis. Aside from these two geometrical parameters, the dissociation constant for the isolated monomer that describes the specific counter ions dissociated monomer interaction form the basis of the model. The assumption of cylindrical symmetry and the adoption of the cell model leads to a form written in terms of elementary functions for the mean electrostatic potential. Values of pH (related to the proton concentration in a region beyond the influence of the polyacid) as a function of polymer concentration are displayed graphically for some values of the geometrical parameters and of the dissociation constant. Theoretical prediction of pH values as a function of polymeric concentration are compared with measured values for poly-L-glutamic and poly-galacturonic acids, and a good agreement is found. Theoretical values for the dissociation degree in terms of polymeric concentration are shown for the two experimentally investigated systems.

Suporte Financeiro: FAPESP e CNPq

**PROCURA DA CONFORMAÇÃO ATIVA DE NEOLIGNANAS TESTADAS EM LEISHMANIOSE VISCERAL, ATRAVES DA SOLVATAÇÃO EM ÁGUA E DA COMPARAÇÃO COM OUTROS COMPOSTOS ATIVOS EM LEISHMANIOSE.**

*Maria Cristina Andreazza Costa (PG) e Yuji Takahata (PQ).*

Departamento de físico-química, Instituto de Química, UNICAMP - Campinas, SP

**PALAVRAS-CHAVES:** CONFORMAÇÃO ATIVA, LEISHMANIOSE, NEOLIGNANAS

Em estudos anteriores, realizamos a análise conformacional de 20 compostos testados em leishmaniose visceral, usando o método de mecânica molecular, MM2. Uma metodologia baseada em termodinâmica estatística foi aplicada a fim de encontrarmos os mínimos locais com maior probabilidade de serem os ativos. Esse estudo, realizado para os compostos isolados, nos revelou que dentre as oito conformações inicialmente encontradas (A, B, C, D, ..., H), apenas quatro (A, C, D e E) poderiam ser ativas, pois apenas estas estavam presentes em todas as moléculas ativas em leishmaniose visceral.

Posteriormente, a solvatação desses compostos em água, usando-se o método de Monte Carlo e o programa Diadorim [1], nos mostrou que as conformações A e D foram mais estabilizadas para todos os compostos estudados.

No presente trabalho, comparamos todos os quatro mínimos locais encontrados como possivelmente ativos (A, C, D e E), com a conformação mais estável de uma série de aminocetonas ativas em leishmaniose e também com a conformação de um aminoácido (arginina) citado na literatura como possível receptor de drogas ativas em leishmaniose visceral. A otimização de geometria das aminocetonas foi realizada com o método semi-empírico MNDO-AM1, conforme indicado na literatura.

Consideramos que a conformação ativa das neolignanas deve ser análoga à conformação das aminocetonas e complementar à arginina (receptor). Alguns ângulos calculados para os compostos em questão, mostram que apenas a conformação D das neolignanas poderia encaixar-se à arginina e às aminocetonas, numa sobreposição dos compostos. Exemplificando com o composto ativo 12, vemos que os ângulos diedros que definem a sua conformação possuem os seguintes valores no caso da conformação D: -173,8, 179,2, e -179,7; esses ângulos conferem à estrutura uma conformação quase planar, o que permite o encaixe com a arginina e possibilita a formação de interações eletrostáticas. Esses valores são bem próximos dos valores encontrados para a arginina e para as aminocetonas. Para a arginina, temos: 162,3, 175,2 e 151,0 e para a aminocetona 1, temos: -149,7, -179,3 e -179,6. Para as conformações A, C e E da neolignana 12, um dos ângulos é sempre próximo de 60 graus, o que "dobra" a molécula, impedindo o "encaixe" com a arginina e, conseqüentemente, as interações. Para a conformação A, temos: -173,1, 68,7 e -23,8; para C, temos: 46,2, 63,4 e -173,8 e para E, temos: -59,78, 179,5 e -179,3.

Concluimos assim, que a conformação D possui maior probabilidade de ser a conformação ativa.

[1] Programa Diadorim, escrito em linguagem Fortran por Luiz Carlos Gomide Freitas, Departamento de Química, UFSCar, 1992.

CNPq, FAPESP

## IDENTIFICANDO ATIVIDADE CARCINOGENICA DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS METILADOS

Ricardo S. Braga<sup>1</sup> (IC), P.M.V.B. Barone<sup>2</sup> (PQ) and Douglas S. Galvão<sup>1</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, 13081-970 Campinas, SP, Brasil

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330 Juiz de Fora,  
MG, Brasil

### **PALAVRAS-CHAVES:** CÂNCER, HIDROCARBONETOS, HÜCKEL

Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos são uma classe de moléculas que podem induzir carcinogênese química. O poder carcinogênico dessas moléculas varia enormemente, desde moléculas completamente inativas até algumas das mais potentes conhecidas. Essas moléculas têm sido intensamente estudadas, tentando-se correlacionar indicadores físicos com a sua atividade carcinogênica. Recentemente [1] foi proposta uma nova metodologia, que permite determinar quando uma determinada molécula deve ser carcinogênica ou não. Essa metodologia está baseada na determinação de valores críticos para a densidade local de estados eletrônicos sobre determinadas regiões dessas moléculas dentro da metodologia do método de Hückel simplificado. Usando regras extremamente simples é possível agrupar e determinar quais são as carcinogênicas e quais não são. Neste trabalho nós estendemos esse estudo investigando moléculas metiladas. Nossos resultados mostram que a metodologia pode ser utilizada com sucesso para prever também a atividade carcinogênica de moléculas metiladas.

[1] P.M.V.B. Barone, A. Camilo Jr. e D.S. Galvão, Phys. Rev. Lett. 77, 1186 (1996).

Apoio financeiro: CNPq, FAPEMIG e FAPESP

**PREVISÃO DO MODO DE LIGAÇÃO DOS INIBIDORES DA TIMIDINA CINASE DO VÍRUS HERPES SIMPLEX DO TIPO 1, DERIVADOS DA N<sup>2</sup>-FENILGUANINA –**

Anderson Coser Gaudio\* (PQ), Yuji Takahata<sup>†</sup> (PQ) e William Graham Richards<sup>‡</sup> (PQ) – \* Departamento de Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo; <sup>†</sup> Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas; <sup>‡</sup> Physical and Theoretical Chemistry Laboratory, University of Oxford.

Palavras-chave: TIMIDINA CINASE, VÍRUS HERPES SIMPLEX, FENILGUANINAS.

O vírus herpes simplex dos tipos 1 e 2 são responsáveis por diversas ocorrências em clínica médica, tais como herpes labial e genital recorrentes, infecções no cérebro e infecções generalizadas em recém-nascidos. O combate às infecções herpéticas é geralmente baseado na inibição conjunta das enzimas virais timidina cinase (TC) e DNA polimerase. Wright et al.<sup>1</sup> descreveram nova classe de inibidores competitivos da TC, derivados N<sup>2</sup>-fenilguanina (FG). O objetivo deste trabalho é elucidar o modo de ligação dos derivados da FG no sítio ativo de TC.

O método adotado para a determinação do modo de ligação das FG baseia-se na relação linear existente entre a energia livre de interação enzima-inibidor e os valores da atividade inibitória<sup>1c</sup>, medidos em termos de  $\log(1/IC_{50})$ , em que  $IC_{50}$  corresponde à concentração molar do inibidor capaz de produzir 50% de inibição da atividade enzimática. Utilizamos os derivados p-H, p-F, p-Cl, p-Br e p-I como grupo de estudo e testamos os dois possíveis modos de ligação: do tipo deoxitimidina e do tipo ganciclovir<sup>2</sup>, em diferentes ângulos torsionais ( $\phi_1$ ) do anel fenila. Devido ao fato de esses derivados serem monoatômicos e localizados na posição *para* do anel fenila, minimizam-se as variações de entalpia e entropia devidas às alterações conformacionais e ao processo de solvatação e dessolvatação. Assim, efetivamente comparamos os valores de  $\log(1/IC_{50})$  com as entalpias de interação intermolecular entre enzima e inibidor. Esses valores de entalpia são uma aproximação para a energia livre de interação enzima e inibidor. Espera-se relação linear negativa entre esses valores para o modo de ligação correto. Os resultados obtidos foram:

Inibidor	$\log 1/IC_{50}$	Energia relativa de interação / kcal.mol <sup>-1</sup> *		
		Tipo ganciclovir ( $\phi_1 = 0^\circ$ )	Tipo ganciclovir ( $\phi_1 = 180^\circ$ )	Tipo deoxitimidina ( $\phi_1 = 180^\circ$ )
p-Br	<b>6,00</b>	26,0	0,0	<b>0,0</b>
p-H	<b>5,10</b>	4,7	28,2	<b>9,7</b>
p-I	<b>4,40</b>	0,0	21,3	<b>21,3</b>
p-Cl	<b>4,00</b>	27,1	25,3	<b>24,7</b>
p-F	<b>3,52</b>	12,4	17,9	18,0

\* Valores calculados utilizando-se o programa CHARMM.

Esses resultados indicam que o modo de ligação dos derivados da FG é similar ao modo de ligação de deoxitimidina, apesar da maior similaridade entre as moléculas de N<sup>2</sup>-fenilguanina e ganciclovir. O fato de os derivados da fenilguanina não sofrerem fosforilação pela TC<sup>1a</sup>, oferece suporte para o modo de ligação proposto para as FG. (CAPES, PICD-UFES)

<sup>1</sup> (a) Focher, F. et al. *J. Med. Chem.* **1988**, 31, 1496–1500. (b) Hildebrand, C. et al. *J. Med. Chem.* **1990**, 33, 203–206. (c) Gambino, J. et al. *J. Med. Chem.* **1992**, 35, 2979–2983.

<sup>2</sup> Brown, D.G. et al. *Nat. Struct. Biol.* **1995**, 10, 876–881.

**ESTUDO DA GEOMETRIA DE OTIMIZAÇÃO DE MOLÉCULAS CONTENDO  
ÁTOMOS DE FLÚOR, BORO, BERÍLIO E LÍLIO.**

*Káthia M. Honório(IC), Agnaldo Arroio(PG), Roberto B. Carvalho(IC), Albérico B. F. da Silva(PQ).*

Instituto de Química de São Carlos - USP

C.P. 780, CEP 13560-970. São Carlos, S.P. - Fax: (016)274-9171

**“PALAVRAS-CHAVES”:** *OTIMIZAÇÃO, MM+, AM1.*

A utilização de programas semi-empíricos, como o AMPAC para cálculo das propriedades eletrônicas, requer a criação de um arquivo de dados definindo o sistema de interesse. Isto envolve a especificação das coordenadas iniciais dos átomos da molécula, utilizando a geometria gerada por outros programas (Hyperchem), como ponto de partida.

O objetivo deste trabalho é realizar uma comparação entre dois métodos de otimização de geometria molecular: MM+ e AM1. Para isso, realizou-se a otimização da geometria de uma série de moléculas contendo átomos de Flúor, Boro, Berílio e Lítio. As moléculas foram submetidas à cálculos de mecânica molecular e semi-empírico, através do Hyperchem. Obtida a energia mínima, estes dados serviram como entrada para cálculos semi-empíricos, utilizando-se o programa AMPAC versão 5.0, com o hamiltoniano AM1. Observou-se que o tempo necessário para cálculos via AM1 no AMPAC, para moléculas otimizadas via MM+, é maior em relação às otimizadas via AM1, ocorrendo o inverso no Hyperchem.

Portanto, para moléculas pequenas, as diferenças entre as otimizações são desprezíveis, sendo mais vantajoso utilizar a técnica MM+ pois é mais rápida. Porém, quando aumenta-se o número de átomos nas moléculas, estas diferenças começam a se tornar significativas.

**[PET-CAPE/FAPESP/CNPq/FINEP]**

DENSITY FUNCTIONAL CALCULATIONS OF CORE-ELECTRON BINDING ENERGIES OF SUBSTITUTED BENZENES, Ph-X WHERE X=H, NH<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>.

Yuji Takahata(PQ), Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 13081-970, Campinas, S.P., Brazil. and

Delno P. Chong(PQ), Department of Chemistry, The University of British Columbia, 2036 Main Mall, Vancouver, B.C., Canada, V6T 1Z1.

KEYWORDS: CORE-ELECTRON BINDING ENERGY, DENSITY FUNCTIONAL THEORY, SUBSTITUTED BENZENES.

Calculation of core-electron binding energy(CEBE) has been a challenge to theoretical and computational chemists. Recently Chong [1] proposed a method that enables one to calculate accurate CEBE's by the density-functional theory(DFT). The method employs the unrestricted generalized transition-state(uGTS) model[2]. The DeMON DFT program[3] with a combined functional of Becke's exchange(B88) with Perdew's correlation(P86) has been used. The scaling procedure based on Clementi and Raimondi's rules for atomic screening was implemented in order to achieve higher accuracy[4]. The calculated CEBE's(the values in the parentheses are observed values) in unit of eV of the title compounds are: benzene, C=290.35(290.41) ; aniline, C1=291.35(291.29); C2=289.92(289.95); C3=290.11(290.25); C4=289.74(289.85); N=405.38(405.38); nitrobenzene, C1=292.06(292.09); C2=291.26(291.3); 291.14(291.0); C3=291.14(291.1); N=411.37(411.64); O=538.38(538.45). Average absolute deviation of the calculated CEBE's is 0.08 eV. The observed substitution effects on CEBE's are also well reproduced by the calculations.

References:

- [1]D.P.Chong, Chem. Phys. Letters 232(1995)486.
- [2]A.R.Williams, R.A.deGroot and C.B.Sommers, J.Chem.Phys.,63(1975)628.
- [3]A.St-Amant and D.R.Salaub,Chem.Phys.Letters,169(1990)387.
- [4]M.Pulfer,C.-H.Hu and D.P.Chong, Chem.Phys., 216(1997)91.

(FAPESP)

## Estudo da relação entre a estrutura química e a atividade biológica de produtos naturais antiulcera

Edilson G. Borges (PG), Yuji Takahata (PQ). Depto. de Físico Química, Instituto de Química, Unicamp.

Palavras chave: ANTIÚLCERA, SEMIEMPÍRICO, QUIMIOMETRIA.

- O objetivo do trabalho é o estudo da relação entre a estrutura química e as propriedades físico químicas obtidas com modelos teóricos baseados na abordagem quântica, usando hamiltonianos aproximados com os métodos semiempíricos e a atividade biológica antiulcera Shay verificada *in vivo* em ratos e camundongos por dissecação do animal.
- A série de compostos utilizada é estudada por pesquisadores da Unicamp e de outras universidades brasileiras, e trata-se de produtos naturais obtidos da planta amazônica *Croton sublyratus kurz* e modificações destes pela inclusão de novos grupos funcionais em algumas posições.
- A metodologia de trabalho consiste na determinação das conformações mais estáveis das moléculas e o cálculo de propriedades físico químicas associadas a variação da reatividade das moléculas e ao deslocamento do equilíbrio entre fases aquosa e orgânica para estas geometrias, assim como para geometrias com população significativa, calculada pela distribuição de Boltzman.
- Os dados obtidos são analisados por abordagem estatística, com métodos de mínimos quadrados parciais, análise hierárquica de “clusters”, e ANOVA. Existe a possibilidade da utilização dos resultados para o direcionamento de novas modificações nos compostos naturais.

(Capes, CENAPAD)

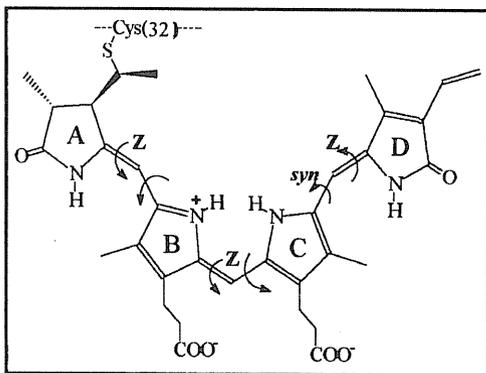
## ESTRUTURA DO FITOCROMO: UMA NOVA ABORDAGEM METODOLÓGICA

Cristiano Ruch Wernick Guimarães (PG) e Ricardo Bicca de Alencastro (PQ) - DQO - IQ - UFRJ

PALAVRAS-CHAVES: FITOCROMO, AM1, ESPECTRO ELETRÔNICO

O controle do crescimento de plantas pela luz, independentemente da fotossíntese, é denominado fotomorfogênese e é feito por uma biliproteína, denominada fitocromo, existente em duas formas: Pr - inativa (660nm) e Pfr - ativa (730 nm), que contém um cromóforo, a fitocromobilina. Como o fitocromo possui estrutura terciária desconhecida, construímos um molde a partir da proteína C-ficocianina da bactéria *Fremyella diplosiphon* (obtida do PDB).

O presente trabalho visa avaliar a hipótese sugerida por Rüdiger [W. Rüdiger, *Photochem. and Photobiol.* 56(5), 803 - 809 (1992)], que o cromóforo da forma Pr possui isomeria *ZZZsyn* e que o da forma Pfr possui isomeria *ZZEanti* e avaliar o estado de protonação da forma Pfr. As geometrias dos modelos, (cinco aminoácidos + cromóforo ~ 195 átomos) foram otimizadas utilizando-se o método AM1 (UNICHEM) em uma Cray J90.



Os espectros de absorção dos modelos foram calculados usando o método INDO/S de Zerner e colaboradores, incluindo efeitos de solvente (SCRF) e posteriormente introduzindo uma molécula de água (supermolécula).

	BANDAS (nm)			$f_{VIS}/f_{UV}$
	280	380	660	
Pr nativa exp.	280	380	<u>660</u>	1,36
<i>ZZZsyn</i> protonado teórico	285	316-371	<u>526</u>	1,17
<i>ZZZsyn</i> protonado teórico + H <sub>2</sub> O	282	318-352	<u>516</u>	1,37
Pfr nativa exp.	280	400	<u>730</u>	0,88
<i>ZZEanti</i> protonado teórico	267	312-359	<u>505</u>	0,61
<i>ZZEanti</i> desprotonado teórico	278-300	403	<u>481</u>	0,78
<i>ZZEanti</i> protonado teórico + H <sub>2</sub> O	273-287	310-352	<u>496</u>	0,72
<i>ZZEanti</i> desprotonado teórico + H <sub>2</sub> O	282-300	397	<u>486</u>	0,84

Os espectros teóricos dos modelos do fitocromo reproduzem relativamente bem os espectros da proteína nativa com exceção da banda de menor energia, visto que os modelos não contemplam o mesmo número de aminoácidos. Porém, a razão  $f_{VIS}/f_{UV}$  (função apenas da conformação do cromóforo) dos modelos *ZZZsyn* e *ZZEanti* reproduzem muito bem a razão experimental das formas Pr e Pfr do fitocromo, respectivamente.

(NACAD-COPPE-UFRJ), CNPq

## Estudo fotofísico e químico-quântico de complexos de transferência de carga

*Maurício S. Matos (PG) & Marcelo H. Gehlen (PQ)*  
Instituto de Química de São Carlos - IQSC - USP

**Palavras-chaves:** Complexos de transferência de carga, superfície de energia potencial, pireno

A formação de um complexo de transferência de carga entre pireno e o dicátion benzilviologeno em metanol foi observado a partir do aparecimento de uma banda de transferência de carga com máximo em 480 nm. Os valores determinados para a constante de complexação ( $K_c$ ) em metanol variaram de 2.2 a 41.3 L mol<sup>-1</sup> no intervalo de temperatura de 273 a 303 K, indicando a formação de um complexo com certa estabilidade, apresentando uma entalpia de formação ( $\Delta H_f$ ) da ordem de -15 kcal mol<sup>-1</sup>. Medidas por supressão de fluorescência indicaram a presença de dois mecanismos (estático e dinâmico) operando simultaneamente no processo de supressão. Cálculos químico-quânticos semi-empíricos utilizando-se o método AM1 também demonstraram a formação do complexo a partir da estabilização molecular devido a interação dos orbitais de fronteira do doador e receptor. A entalpia de formação computada para o complexo em vácuo foi de -6.95 kcal mol<sup>-1</sup>, representando metade do valor encontrado em solução. A transferência de carga foi observada apenas no estado excitado do complexo, ocorrendo apenas forças atrativas de polarização em seu estado fundamental. A geometria otimizada do estado fundamental não apresentou coplanaridade nem sobreposição axial relativo ao grupo bipyridinium do receptor, indicando uma interação preferencial da molécula de pireno com apenas um dos anéis do dicátion. A distância intermolecular (centro a centro) encontrada foi de 4.5 Å, concordando com valores encontrados para estes tipos de complexos. A partir da geometria de menor energia, foram construídas as curvas de energia potencial dos estados fundamental e excitado, verificando-se o comportamento dissociativo do complexo no estado excitado bem como outras relações entre dados experimentais e computacionais.

Apoio: [FAPESP]

## DESDOBRAMENTOS DAS BANDAS VIBRACIONAIS INTERNAS DO $\text{KBF}_4$ PELO CAMPO DE FORÇA CRISTALINO

*Yoshiyuki Hase (PQ)*

*Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, UNICAMP*

*palavras-chave: Campo de Força Cristalino, Cálculo Hartree-Fock,  $\text{KBF}_4$*

Nos espectros vibracionais dos compostos sólidos cristalinos, as vibrações internas dos sítios poliatômicos frequentemente mostram desdobramentos característicos nas suas bandas fundamentais causados pelo efeito de campo de correlação entre sítios equivalentes e pelo abaixamento de simetria local nos modos vibracionais originalmente degenerados. Os fatos observados são geralmente discutidos baseando-se na análise de grupo de fator para os grupos de simetria cristalográfica ou latente.

No estudo de compostos cristalograficamente isomórficos de  $\text{K}^{10,11}\text{BF}_4$ ,  $\text{Rb}^{10,11}\text{BF}_4$  e  $\text{Cs}^{10,11}\text{BF}_4$ , da Silva [1] concluiu para os espectros de infravermelho que os desdobramentos das bandas  $\nu_3$  e  $\nu_4$  em três e duas, respectivamente, são devidos ao abaixamento de simetria do sítio  $\text{BF}_4^-$  e o aparecimento da banda inativa  $\nu_1$  no espectro de infravermelho é de campo de correlação. As bandas fundamentais de  $\nu_2$  não foram observadas apesar de todos esforços possíveis empregados. No trabalho apresentado, estudamos estes fenômenos experimentais baseando-se nos cálculos Hartree-Fock.

Os cálculos foram efetuados usando RHF/CEP-31G para o modelo  $[\text{K}_7\text{BF}_4]^{6+}$  com simetria  $\text{C}_{2v}$ . Sete  $\text{K}^+$  estão situados na superfície esférica, centrado pelo B, com um raio  $d$ . O raio fixo foi variado manualmente de 3,0 a 10,0 Å. Para cada raio e geometria otimizada, foram calculados os números de onda vibracionais internas do  $\text{BF}_4^-$  numericamente. Os resultados para o raio experimental, os valores calculados de posições das bandas, desdobramentos das bandas e suas intensidades relativas, são consistentes comparando com os dados experimentais. (CNPq)

[1] L.H.M. da Silva, Dissertação de mestrado (1993), IQ-UNICAMP.

## FORMAÇÃO DE FORMALDEÍDO CATALISADA POR SUPERFÍCIES METÁLICAS.

J.R.B. Gomes (PG) e J.A.N.F. Gomes (PQ)

CEQUP/Faculdade de Ciências da Universidade do Porto  
Rua do Campo Alegre, 687  
4150 Porto - Portugal  
email: jfgomes@fc.up.pt

**Palavras chave:** Catálise, superfície, metal.

Na última década tem-se assistido a um interesse crescente pela química do metanol em superfícies de metais de transição, inspirado em parte pelo uso de cobre como catalisador na síntese do metanol.<sup>1-4</sup> A adsorção e decomposição do metanol tem sido investigada numa larga gama de superfícies metálicas como por exemplo, Ag(110, 111), Au(110), Cu(100, 110, 111), Pt(100, 110), Ni(100, 110, 111). Em todas as superfícies o radical metoxilo é o intermediário que aparece em maior quantidade e forma-se facilmente por ruptura da ligação O-H do álcool metílico. Infelizmente, os resultados obtidos experimentalmente levam a interpretações diversas além de não servirem para explicar a diferença de reactividade e de produtos obtidos conforme a superfície catalítica usada. Os cálculos teóricos adquirem grande importância como meio de clarificação de interações locais do radical com a superfície e nos mecanismos de reacção dos quais toma parte.

Neste poster serão apresentados resultados obtidos por cálculo quântico DFT de certas propriedades de agregados  $M_n\text{CH}_3\text{O}$  com  $M =$  cobre, prata e ouro. Será apresentado o efeito da superfície no passo reaccional  $\text{CH}_3\text{O}_{(a)} \Rightarrow \text{CH}_2\text{O}_{(a)} + \text{H}_{(a)}$ . Será comparado o comportamento do radical sobre superfícies de cobre, prata e ouro e ainda com resultados experimentais quando disponíveis.

### Agradecimento

Este trabalho é financiado pela JNICT (Lisboa) e pelo programa PRAXIS XXI.

### Referências

- 1) - R. Ryberg, Phys Rev. Lett. 49 (1982) 1579.
- 2) - R. Ryberg, Phys Rev. B 31 (1985) 2545.
- 3) - I. E. Wachs e R. Madix, J. Catal. 53 (1978) 208.
- 4) - H. E. Dastoor, P. Gardner e D. A. King, Chem. Phys. Lett. 209 (1993) 493.

## ESTUDO DA AROMATICIDADE EM FOSFÓIS: UMA COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS (AM1 E PM3) E “AB INITIO”

*Carlos Augusto Machado Motta (IC)<sup>1</sup>, Marcos Villela Barcza (PG)<sup>2</sup> e  
Ricardo Bicca de Alencastro (PQ)<sup>1</sup>*

Depart. de Química Orgânica - IQ/UFRJ<sup>1</sup>, Depart. de Eng. Química - FAENQUIL<sup>2</sup>

PALAVRAS-CHAVES: HETEROCICLOS, FOSFÓIS e “AB INITIO”

Alguns heterociclos de cinco e seis membros, como pirrol, furano, tiofeno e piridina, formam um grupo especial em química por apresentarem aromaticidade. Um grupo importante de heterociclos é o das porfirinas, que ao se complexar com metais, formam as porfirinas, como a hemoglobina, a clorofila e a vitamina B<sub>12</sub>. Recentes descobertas de propriedades eletrocondutivas em filmes de polipirrol e politiofeno deram uma nova dimensão a suas aplicações em química.

O fosfol, um análogo do pirrol é considerado à parte por apresentar uma baixa aromaticidade em relação aos demais heterociclos. Neste trabalho, objetivamos estudar a nível teórico a estrutura deste heterociclo, em particular a planaridade do anel fosfólico e sua influência na estabilidade da molécula. [20<sup>a</sup> R.A. SBQ - Estudo do Efeito de Substituintes na Aromaticidade do Anel Fosfólico]

As estruturas estudadas (pirrol, furano, tiofeno e fosfol) foram pré-otimizadas a nível semi-empírico (MOPAC 7.00) em uma workstation IBM RISC system/6000 sob o sistema operacional AIX 3.0. Os dados estruturais obtidos serviram de entrada para o cálculo “*ab initio*” (base 6-31G) do programa GAUSSIAN 94 no NCE-UFRJ.

Os dados estruturais resultantes foram comparados com dados cristalográficos da literatura. Para o fosfol, a comparação foi feita com o seu derivado substituído mais estável, o 1-benzil-fosfol. Pirrol, furano e tiofeno apresentaram-se planares, enquanto o fosfol apresentou um pequeno desvio de sua planaridade, a nível semi-empírico, influenciando na aromaticidade da molécula.

(CNPq - PIBIC)

A POSSIBLE INTERPRETATION FOR THE SPECTRAL CHANGES OF POLY-  
GALACTURONIC ACID

Jorge Chahine<sup>1</sup> (PQ), Cecília C. Marques dos Santos<sup>1,2</sup> (PG), Karina C. Pinto<sup>1</sup> (IC), João Ruggiero Neto<sup>1</sup> (PQ), Marcelo A. Fossey<sup>1</sup> (PQ)

1 - Departamento de Física, IBILCE/UNESP, São José do Rio Preto, SP

2 - Instituto Adolfo Lutz, Laboratório I, São José do Rio Preto, SP

E-MAIL: marcelo@df.ibilce.unesp.br

PALAVRAS CHAVES: Monte Carlo, Poly-galacturonic acid, circular dichroism

Changes in the circular dichroism (CD) spectra of polygalacturonic acid observed in titration experiments have been interpreted by some authors as only being due to the deprotonation of the carboxylic groups, giving an  $n \rightarrow \pi^*$  transition in the range of wavelength investigated (240-190nm). In the titration process of the polygalacturonic acid we have observed a displacement of the spectral band from 210 nm to 200 nm followed by a decrease in the band intensity. This spectral change was proportional to the ratio of the neutralized acid groups, and was approximately equal to the specie of the (1:1) titration base utilized. However the titration of the D-galacturonic acid did not show any observable change in the position in the  $\lambda_{\max}$  CD spectra. Working under a hypothesis that the charge process is followed by a conformational transition, we have treated these spectral changes as a two state process and calculated the profile of the transition isotherm. Conductimetric titration's of this polyacid permitted the determination the distance between titrated groups as a function of the degree of ionization and polymer concentration ( $b_{\text{exp}}$  vs.  $\alpha$  and  $b_{\text{exp}}$  vs. Cp). Monte Carlo simulations also allowed the determination of the distance between charged groups as a function of the ionization degree ( $b_{\text{th}}$  vs.  $\alpha$ ) and as a function of the polymer concentration ( $b_{\text{th}}$  vs. Cp). In these simulations the theoretical polymer chains were generated in a cubic lattice and electrostatic repulsion were described using the Debye electrostatic potential, taking into account the charge screening (Manning's condensation theory). The comparison of these three plots: the transition isotherm,  $b_{\text{exp}}$  vs.  $\alpha$  and  $b_{\text{th}}$  vs.  $\alpha$  have shown the same profile. These results suggest that the CD spectral changes observed in the titration of this weak polyacid is due to a conformational transition, characterized by a chain extension leading to a variation of about 40% in the distance between charged groups in the polymer.

FINANCIAL SUPPORT: PADCT e FAPESP.

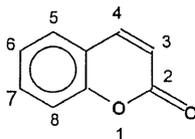
## ESTUDO COMPUTACIONAL DE SUBSTITUIÇÕES EM CUMARINAS

Marianne Pereira Médici(IC) Odonirio Abrahão Júnior(PG) e Sérgio Emanuel Galembeck(PQ)  
 Laboratório de Modelagem Molecular - Departamento de Química da Faculdade de Filosofia  
 Ciências e Letras de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo

PALAVRAS-CHAVE: CUMARINA, CÁLCULOS SEMI- EMPÍRICOS, EFEITOS DE SUBSTITUIÇÃO.

A cumarina e seus derivados são produtos naturais encontrados em: *Dipteryx odorata*, *Melilotus officinalis* e *alba*, dentre outras plantas. Esses compostos são utilizados como aromatizantes em vários alimentos, além de possuir ação anticoagulante, empregados em tratamentos cardiovasculares, embolismo pulmonar e fibrilação arterial.

Como o início de um estudo computacional, realizou-se cálculos mecânico-quânticos semi empíricos com o método AM1, como implementado no programa MOPAC93R2, da molécula cumarina (2H-1benzopiran-2-ona ,figura) com hidroxilas substituindo as posições: 1,3,4,5,6,7,8.



2H- benzopiran-2-ona

Os resultados mostraram que a dupla ligação do anel funcional é localizada e a molécula mais estável é aquela substituída no carbono 7. Não houve grandes alterações nas geometria e nas cargas, com exceção da região próxima ao sítio de hidroxilação.

CNPq, CAPES, FAPESP, IBM-Brasil.



**ESTUDO ESTRUTURA-ATIVIDADE DE INIBIDORES DE INTEGRASE DO HIV-1**

Márcio Cyrillo (PG) e Douglas S. Galvão (PQ)

Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, 13081-970 Campinas, SP, Brazil.

PALAVRAS-CHAVES: ESTRUTURA-ATIVIDADE, INTEGRASE, SEMIEMPÍRICO

As pesquisas mais recentes no desenvolvimento de drogas anti-AIDS mostram que o ataque simultâneo às enzimas mais importantes do HIV tem mostrado melhores resultados que tratamentos envolvendo alvo único. Uma dessas enzimas em estudo é a integrase, a menos conhecida e fundamental para o processo de replicação do vírus, pois é responsável pelo transporte do DNA viral do citoplasma para o núcleo celular. Várias drogas capazes de inibir seus efeitos foram e estão sendo desenvolvidas.

Recentemente, uma nova metodologia [2] foi desenvolvida para determinar a atividade carcinogênica de uma classe de compostos. Utilizando regras extremamente simples foi possível classificá-los quanto a atividade biológica. No presente trabalho adaptamos essa metodologia para o estudo de alguns dos inibidores de integrase [1] utilizando métodos semiempíricos (pm3 e Zindo/S CI). Nossos resultados mostram que também é possível estabelecer uma correlação entre a atividade inibitória da integrase e valores críticos da densidade de estados eletrônicos local sobre regiões específicas das moléculas.

[1] Z. He, N. Nouri et al, Arylamide Inhibitors of HIV-1 Integrase, *J. Med. Chem.* **1997**, *40*, 1186-1194

[2] P. M. V. B. Barone, A. Camilo Jr. e D. S. Galvão, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1186 (1996).

Apoio financeiro: CNPq, FAPESP.

## ESTUDO TEÓRICO DA FORMAÇÃO E ESTABILIDADE NA FASE GASOSA DE ÍONS $\text{RSO}_2^+$ .

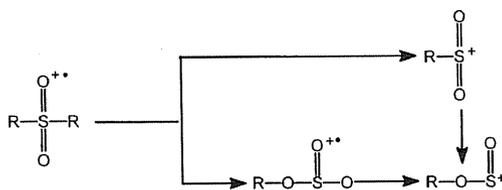
*Maria Anita Mendes (PG), Regina Sparrapan (PQ) e Marcos N. Eberlin (PQ)*

Universidade Estadual de Campinas -UNICAMP- Instituto de Química  
CP 6154 13083-970 Campinas, SP  
eberlin@iqm.unicamp.br <http://thomson.iqm.unicamp.br>

“Palavra-Chave”- Espectrometria de Massas, Cálculos *Ab Initio*, Estabilidade de Íons.

A espectrometria de massas pentaquadrupolar<sup>1</sup> permite o estudo da química de íons isolados na fase gasosa. Experimentos de  $\text{MS}^2$  e  $\text{MS}^3$  podem ser realizados com alta eficiência em um espectrômetro de massas pentaquadrupolar,<sup>2</sup> o qual constitui em um conveniente laboratório para estudo da química dos íons na fase gasosa. Uma grande quantidade de íons pode ser facilmente gerada na fonte de ionização por diferentes técnicas, e suas estruturas investigadas por métodos  $\text{MS}^2$  e  $\text{MS}^3$ . A espectrometria de massas sequencial em conjunto com métodos teóricos permite o estudo das estabilidades dos íons gerados.

Neste trabalho foi avaliada a formação e estabilidade dos íons  $\text{RSO}_2^+$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{CH}_2=\text{CH}$  e  $\text{NH}_2$ ) na fase gasosa. Através da ionização dissociativa de sulfonas ( $\text{RR}^1\text{SO}_2$ )<sup>+</sup> espera-se a formação dos íons primários  $\text{RSO}_2^+$ , os quais poderiam sofrer rearranjo para  $\text{ROSO}^+$ . Por outro lado, os precursores ( $\text{RR}^1\text{OSO}$ )<sup>+</sup> podem sofrer isomerização, e sua posterior fragmentação levaria ao isômero  $\text{ROSO}^+$ . Reações íon/molécula e técnicas de dissociação foram empregadas para a elucidação estrutural destes íons. Cálculos teóricos *ab initio* foram então empregados na elaboração de diagramas de superfície de energia potencial, os quais permitiram a avaliação das barreiras de energia envolvidas nos processos de isomerização, bem como das estabilidades termodinâmicas relativas dos produtos.



[CNPq / FAPESP]

<sup>1</sup> M. N. Eberlin "Ion/Molecule Reactions and Pentaquadrupole Mass Spectrometry" *Mass Spectrom. Rev.* no prelo.

<sup>2</sup> V. J. Juliano, F. C. Gozzo, M. N. Eberlin, C. Kascheres, C. L. Lago; *Anal. Chem.*, 1996, 68, 1328.

**MODELAGEM HIPERBÓLICA DE DENDRÍMEROS**

A. de Pádua (IC), F. J. S. Moraes (PQ), Departamento de Física da UFPE,  
e I. M. Xavier Jr. (PQ), Departamento de Estatística da UFPE.

**PALAVRAS CHAVES** : Modelagem Molecular, Estruturas Hierárquicas, Plano Hiperbólico.

Dendrimeros são polímeros tridimensionais com estrutura globular em que ramos bem definidos emanam a partir de um núcleo central. Neste trabalho, o modelo geométrico hiperbólico de Moraes-Miranda (J. A. de Miranda-Neto e F. Moraes, *J. Phys. I (France)*, 3, 1119 (1993)) é utilizado no estudo da conformação espacial do dendrímero,  $C_{1134}H_{1146}$ , cujo esqueleto é isomorfo à rede de Bethe tricoordenada. O modelo utiliza o embebedimento da rede de Bethe no plano hiperbólico e baseia-se na consideração de que a configuração de equilíbrio do dendrímero é aquela de energia mínima. Tendo em conta que os blocos constituintes são objetos bidimensionais e que o impedimento geométrico gera um aumento de energia, o requerimento de energia mínima é equivalente a uma expansão máxima de sua superfície num plano hiperbólico sob a condição de que o ângulo de ramificação e o comprimento do espaçador sejam fixos. No modelo hiperbólico, o perfil de densidade do dendrímero inicialmente decresce com o raio, fica aproximadamente constante por um certo intervalo e em seguida cresce indefinidamente (J. A. Miranda-Neto, A. de Pádua, F. Moraes e I. M. Xavier Jr., *Molecular Engineering*, 7 (1997)). Modelos baseados em simulação indicam uma densidade sempre decrescente com o tamanho da molécula, enquanto que a modelagem molecular prevê uma densidade crescente. O modelo hiperbólico mostra que ambos comportamentos aparecem sem conflitos ao se incluir os efeitos geométricos.

## ESTUDO *AB INITIO* DAS DIREÇÕES DAS DERIVADAS DIPOLARES DOS *TRANS*-DIFLUORO E DICLOROETILENOS

João Bosco P. da Silva (PG)<sup>1</sup>, Mozart N. Ramos (PQ)<sup>1</sup> e Roy E. Bruns (PQ)<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Química Fundamental – UFPE – 50760.901 - Recife (PE)

<sup>2</sup> Instituto de Química – Unicamp – 13083.970 – Campinas (SP)

**PALAVRAS-CHAVES:** DIREÇÕES, DERIVADAS DIPOLARES, *AB INITIO*

Os *trans*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>X<sub>2</sub>, X=F e Cl possuem 4 modos ativos no I.V. de simetria B<sub>u</sub> e 2 de simetria A<sub>u</sub>. As 4 bandas de natureza B<sub>u</sub> são relacionadas aos movimentos no plano molecular cujas derivadas do momento dipolar não são restritas a terem direções ao longo dos eixos cartesianos situados no centro de massa. Portanto, além das dificuldades normais de determinação dos sinais, surge este problema adicional na interpretação das intensidades vibracionais desta classe de compostos. Uma das maneiras de estimar essas direções surge pela transferência dos tensores polares a partir da forma *cis*. Infelizmente, este método tem se revelado relativamente limitado. Uma outra forma é através de cálculos de orbitais moleculares *ab initio*. Entretanto, atualmente, ainda não é bem estabelecido a dependência dessas direções com o conjunto de base e nível de cálculo empregado.

Neste trabalho, realizamos um estudo sistemático das direções dos  $\partial\vec{p}/\partial Q_i$  nos *trans*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>X<sub>2</sub>, X=F e Cl obtido por meio de cálculos *ab initio* HF, MP2 e CCD com conjuntos de bases contendo ou não funções difusas e de polarização para os conjuntos de base 6-31G, 6-311G, cc-pvDZ e cc-aug-pvDZ. Os cálculos foram efetuados através do programa Gaussian 92 numa estação de trabalho Risc 6000.

A partir dos tensores polares *ab initio*, da geometria e constantes de força experimentais, foi possível calcular os elementos  $\vec{\alpha}_x/\alpha_i$  e  $\vec{\alpha}_y/\alpha_i$  e com eles as direções e as intensidades das 4 bandas de simetria B<sub>u</sub>. Tomando como critério de qualidade o cálculo das intensidades previstas, foram selecionadas as seguintes funções de onda: MP2/6-31G\*\*, MP2/cc-pvDZ, MP2/cc-aug-pvDZ e CCD/cc-pvDZ.

Nossos resultados apontam para similaridades nas direções das derivadas previstas por essas funções de onda para os movimentos de deformação C-H e C-X, além do estiramento C-X; tanto para os difluoro quanto para os dicloroetilenos. As direções CCD/cc-pvDZ para esses movimentos valem 254.5/243.0, 5.5/10.8 e 241.2/238.7°, respectivamente. O estiramento C-H para o *trans*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, a exemplo dos demais movimentos, possui derivada com direção próxima àquela da intuição química, i.e., próxima ao eixo internuclear. Entretanto, isto não ocorre com a direção dessa derivada no caso do *trans*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> cujo ângulo é aproximadamente reto àquela do *trans*-C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>.

(CNPq, FINEP, PADCT)

**MODELAGEM DA ADIÇÃO NUCLEOFÍLICA À CARBONILA**  
**EM UMA CISTEINIL PROTEASE**

*Marcos Villela Barcza (PQ- Depart. de Eng. Química - FAENQUIL)*  
*Ricardo Bicca de Alencastro (PQ- Depart. de Química Orgânica- IQ - UFRJ)*  
*José Walkimar M. Carneiro (PQ- Depart. de Química Inorgânica- IQ- UFF).*

**PALAVRAS-CHAVES:** CISTEINIL-PROTEASE ; ADIÇÃO NUCLEOFÍLICA ; AB-INITIO

As tiol proteases compreendem um grupo de enzimas proteolíticas que dependem da reatividade do grupo tiol do resíduo cisteinila para sua atividade enzimática. A estrutura tridimensional da papaína foi determinada por difração de raios-X (Kamphuis *et al.*-*J.Mol.Biol.* 179:233-256, 1984), determinando desta maneira o sítio ativo, Cys25...His159...Asn175. Este sítio é responsável pela quebra das ligações peptídicas nas proteínas. A mecanística desta reação foi proposto por Drenth *et al.* (*Biochemistry* 15:3731-3738, 1976), através de uma reação de acilação e logo após, desacilação, passando por um intermediário do tipo tiol-éster. Neste trabalho cálculos semi-empírico e *ab-initio* Hartree-Fock, em fase gasosa, foram empregados para estudar esta mecanística usando dados da estrutura cristalina determinado por Kamphuis *et al.* (Figura-1). Geometrias de reagentes, estado de transição e intermediário foram otimizadas e caracterizadas quanto ao caráter de mínimo ou de máximo na curva de energia potencial. Nossos cálculos estão de acordo com a proposta de Drenth *et al.* para esta mecanística.

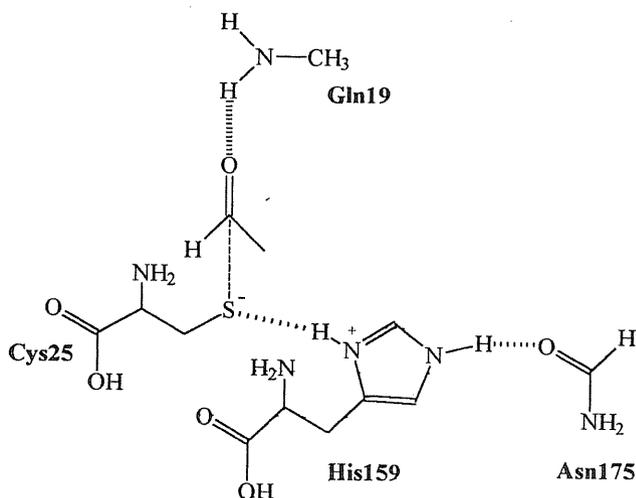


Figura-1

## CICLOADIÇÕES DIELS-ALDER POLARES [4+2<sup>+</sup>] DE 1-AZA E 2-AZA-1,3-BUTADIENOS PROTONADOS NA FASE GASOSA

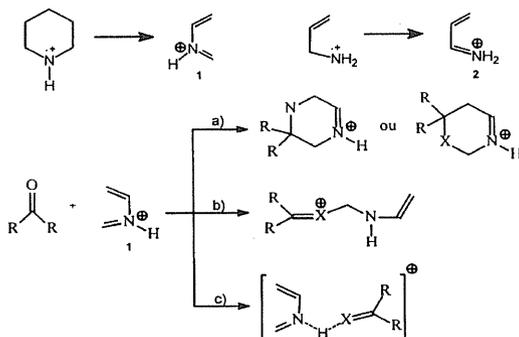
Rodinei Augusti (PQ)<sup>2</sup>, Fábio C. Gozzo (PG)<sup>1</sup>, Luiz A. B. Moraes (PG)<sup>1</sup>,  
Regina Sparrapan (PQ)<sup>1</sup> e Marcos N. Eberlin (PQ)<sup>1</sup>

1- Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP-Instituto de Química-CP 6154  
Campinas-SP-13083-970 e-mail eberlin@iqm.unicamp.br

2- Departamento de Química -ICEX, UFMG, 31270-901, Belo Horizonte-MG.

“PALAVRAS-CHAVE”-Íons Isômeros, Cálculos *ab initio*, Espectrometria de Massas

1-aza e 2-aza-butadienos protonados reagem em solução com dienófilos através da cicloadição Diels-Alder Polar [4+2<sup>+</sup>], sendo estas reações muito úteis na síntese de heterocíclicos. Na fase gasosa, o comportamento destes cátions ainda não tinha sido investigado. Os dois cátions mais simples da série (**1** e **2**) foram obtidos neste estudo pela dissociação direta por impacto de elétrons (EI) dos compostos neutros alilamina e piperidina, respectivamente. Cálculos teóricos *ab initio* ao nível G2 de todos os isômeros possíveis de fórmula C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sup>+</sup> confirmam a formação destes íons como fragmentos primários e espécies estáveis na fase gasosa. Na reação destes, a princípio três caminhos distintos poderiam ser seguidos pelos íons **1** e **2**: a) formação do aduto através da reação de cicloadição polar [4+2<sup>+</sup>]; b) adição simples e c) formação do dímero de próton. Cálculos *ab initio* MP2/6-31Gd,p//6-31G(d,p) foram então realizados para verificar qual dos caminhos de reação seria o mais favorecido termodinamicamente. Os cálculos mostram que dependendo do dieno empregado se favorece ou a cicloadição (a) ou a formação de dímeros de próton (c) em processos exotérmicos.



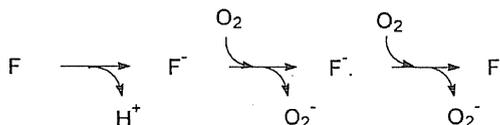
## ESTUDO COMPUTACIONAL DAS ESPÉCIES ENVOLVIDAS NA GENOTOXICIDADE DE FLAVONÓIDES

BUCKERIDGE, Y. M. (IC); GALEMBECK, S. E. (PQ).

Laboratório de Modelagem Molecular, Departamento de Química, Faculdade de  
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo.

palavras-chaves: PRODUTOS NATURAIS, RADICAIS LIVRES,  
MUTAGENICIDADE.

Os flavonóides tem sido empregados extensamente como compostos anti-oxidantes. Contudo, em anos recentes tem-se verificado que estes compostos possuem propriedades genotóxicas. Dentre os mecanismos de mutagenicidade um dos que tem sido propostos é a geração de espécies tóxicas de oxigênio pela oxidação dos flavonóides, como o proposto por Rueff e cols. é:



Dentro de uma linha de pesquisas do Laboratório que visa o estudo da estrutura eletrônica de flavonóides iniciamos a cerca de um ano o estudo do comportamento redox de flavonóides, e da influência da hidroxilação nas propriedades dos estados. Neste trabalho apresentamos o estudo das espécies envolvidas no mecanismo de oxidação proposto para flavonóides hidroxilados, e especialmente a 5-hidróxi (1), 6-hidróxi (2) e 7-hidróxi-flavona (3).

Os cálculos foram efetuados com o método AM1 na aproximação ROIF, no programa MOPAC93R2. As geometrias foram totalmente otimizadas, e as constantes de força foram calculadas. Notou-se que as principais alterações de ordens de ligação e cargas estão restritas no anel aonde ocorre a substituição (anel A), o anel C é pouco afetado e o anel B não é afetado. (3) produz espécies mais estáveis que (2), indicando que a última espécie é mais facilmente oxidada do que a primeira.

(FAPESP, CNPq, CAPES, IBM-Brasil)

## CÁLCULOS DE HIDRATAÇÃO DE CARBONATOS E TIOÉSTERES

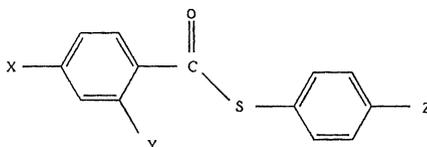
Karina Shimizu(IC)\*\* , Paulo Meneghelli (PQ)\* , João P. S. Farah (PQ)\*\*

\*Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, PR, BRASIL.

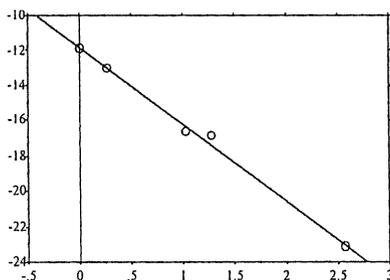
\*\* Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, CEP 05599-970 SP, BRASIL.

PALAVRAS-CHAVE: HIDRÓLISE, MECANISMO, SOLVATAÇÃO

A interpretação das propriedades de sondas cinéticas em função do tipo e composição das suas soluções sempre deve considerar as energias de transferência da fase gasosa para o meio condensado. Temos estudado esta questão através do cálculo das energias de hidratação de uma série de carbonatos e tioésteres (carbonatos de bis(2,4-dinitrofenila), bis(4-nitrofenila) e o-(4-nitrofenileno) e tioésteres de formula geral:



onde X, Y e Z são respectivamente: III(NO<sub>2</sub>,H,CH<sub>3</sub>), IV(Cl,H,NO<sub>2</sub>), V(NO<sub>2</sub>,NO<sub>2</sub>,NO<sub>2</sub>), VI(H,H,NO<sub>2</sub>), VII(NO<sub>2</sub>,Cl,NO<sub>2</sub>), VIII(NO<sub>2</sub>,H,NO<sub>2</sub>). Obteve-se as energias de transferência e as áreas de exposição ao solvente. O gráfico abaixo entre a energia de hidratação dos tioésteres e  $\sigma^-$  de Hammett mostra que a solvatação destes compostos é uma forte componente da sua reatividade na hidrólise, além de garantir que os cálculos são consistentes e representam bem a sua solvatação.



Os resultados obtidos até o momento sugerem várias interpretações, algumas coincidentes e outras divergentes daquelas propostas na literatura baseada em resultados experimentais.

Recursos computacionais: LCCA-USP-SP, CESUP-UFRGS e CENAPAD-UNICAMP.  
Apoio financeiro FAPESP, CNPq e PADCT.

## DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE FLUIDOS ATRAVÉS DO MÉTODO DO HISTOGRAMA

Amilcar Pereira S. Neto (PG); Frederico W. Tavares (PQ) e Affonso da Silva Telles (PQ)

Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro

PALAVRAS-CHAVES: PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS - SIMULAÇÃO MOLECULAR

As propriedades termodinâmicas de fluidos (puros e misturas) podem ser obtidas através do Método de Monte Carlo (simulação molecular), em algum conjunto estatístico especificado, como por exemplo o ensemble canônico ( $T$ ,  $V$  e  $N$  especificados). Nestas condições, as simulações são realizadas para um conjunto de valores de temperatura, o que acarreta num grande esforço computacional para a obtenção de propriedades termodinâmicas numa ampla faixa de condições de temperatura. Recentemente, Oliveira et al. (1996) propuseram o Método do Histograma, no qual as simulações são realizadas para se encontrar diretamente a degenerescência dos estados de energia do sistema, sem que, portanto, a temperatura seja especificada. Neste trabalho, o Método do Histograma é rediscutido e aplicado para um fluido de rede-unidimensional, comparando os resultados encontrados com aqueles obtidos pelo Método de Monte Carlo e solução analítica. O método também é estendido para a obtenção de propriedades termodinâmicas de fluidos não limitados às estruturas de redes cristalinas. Como exemplo, é apresentado uma comparação de propriedades obtidas por simulação através do Método de Monte Carlo e Método do Histograma de fluido constituído por moléculas que interagem através do potencial de poço-quadrado.

## ESTRUTURA ELETRÔNICA DE ÓXIDOS SUPERCONDUTORES DO TIPO 123

*A.C.Pavão(PQ)<sup>1</sup> e L.C.T. de Miranda(IC)<sup>2</sup>*

Departamento de Química Fundamental - UFPE

**PALAVRAS CHAVES:** SUPERCONDUTIVIDADE, ÓXIDOS 123, RVB

Ainda não há nenhuma teoria amplamente aceita para explicar a supercondutividade a altas temperaturas. Em 1987, L. Pauling ofereceu uma explicação qualitativa para a supercondutividade em  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  utilizando a Teoria da Ressonância Não-Sincronizada das Ligações de Valência (RVB) [1]. Para uma verificação quantitativa desta teoria realizamos cálculos ab initio HF (conjunto de bases mínimas e dupla-zeta) e semiempíricos do tipo ZINDO em clusters do tipo  $\text{YBa}_2\text{Cu}_16\text{O}_{20}$ . Foram analisados os *gaps* (tomados pela diferença HOMO-LUMO) e as cargas atômicas. Os resultados mostraram uma diminuição do *gap* quando consideramos as vacâncias nas posições do oxigênio, o que está de acordo com as observações experimentais e a teoria RVB. A distribuição de cargas atômicas também concorda com as previsões de Pauling. Através da teoria RVB é possível prever que substituições de oxigênio por S, Se e Te aumentam o número de ressonâncias não-sincronizadas e portanto devem melhorar as características supercondutoras destes compostos, inclusive com a redução da temperatura crítica. De fato, pelo menos com S, é o que se verifica experimentalmente [2]. Os cálculos com substituição de oxigênio pelo enxofre, por sua vez também mostraram uma diminuição significativa do *gap*.

1.L. Pauling, Phys. Rev. Lett. 59, 225(1987)

2.J.A. Aguiar et al, J.M.Ferreira, A. C. Pavão, E.Chavira, E.Z.Kurmaev, J.Phys.: Condens.Matter 8, 10545(1996); *ibid* 7, 218(1995)

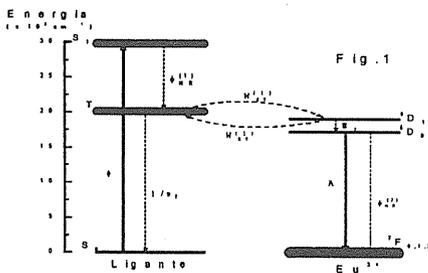
## RENDIMENTO QUÂNTICO DE EMISSÃO EM COMPOSTOS COM $\text{Eu}^{3+}$ :

### TEORIA E EXPERIMENTO

O.L.Malta<sup>a</sup> (PQ), F.R.G. e Silva<sup>a</sup> (PG), S.Alves Jr.<sup>a</sup> (PG), C. de Mello Donegá<sup>a</sup> (PQ), J.F.S.Menezes<sup>b</sup> (PG),  
H.F.Brito<sup>b</sup> (PQ).<sup>a</sup>Depto de Química Fundamental-UFPE-Recife-PE.<sup>b</sup>Instituto de Química da USP-SP

“Palavras-Chaves”: RENDIMENTO QUÂNTICO, TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA, TAXA.

O propósito do presente trabalho é estudar os processos de transferência de energia entre íons lantanídeos e quelatos e o rendimento quântico de emissão 4f-4f associado. Os compostos estudados são  $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{2DBSO}$  e  $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{2H}_2\text{O}$ , cuja síntese e caracterização estão descritas na ref. [1]. Eles apresentam intensa luminescência e o  $\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{2DBSO}$ , em especial, apresenta alto rendimento quântico (85%). O diagrama dos níveis de energia usado para descrever o mecanismo de transferência de energia entre o ligante e o íon  $\text{Eu}^{3+}$  nesses compostos está esquematizado na fig.1. O processo físico de transferência de energia da fig.1



envolve o seguinte mecanismo de transferência que opera de forma sintonizada em várias etapas:  $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T \rightarrow {}^5D_1 \rightarrow {}^5D_0 \rightarrow {}^7F$ . As equações de taxa no regime estacionário referentes a este mecanismo, para a população normalizada dos níveis, foram resolvidas usando o programa MAPLE. O valor das taxas

de transferência de energia (calculadas usando o Hamiltoniano da interação de troca [2]) envolvidas no processo e os respectivos rendimentos quânticos teóricos ( $R_{\text{TEOR}}$ ), obtidos pelo cálculo das equações de taxa, e experimentais ( $R_{\text{EXP}}$ ) estão apresentados na tabela abaixo:

Compostos	$W_{\text{ET}}^{(1)}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$W_{\text{BT}}^{(1)}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$R_{\text{EXP}}$ (%)	$R_{\text{TEOR}}$ (%)
$\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{DBSO}$	$7.7 \times 10^8$	$1.9 \times 10^8$	85	70
$\text{Eu}(\text{TТА})_3\text{2H}_2\text{O}$	$1.3 \times 10^9$	$3.1 \times 10^8$	23	25

Os rendimentos  $R_{\text{TEOR}}$  e  $R_{\text{EXP}}$  para os compostos analisados estão em boa concordância, indicando que o mecanismo de transferência escolhido (via a transferência  $T \rightarrow {}^5D_1$ ) é o mais provável.

[1]- O.L. Malta e outros, J.Luminescence, no prelo. [2]- F.R.G. e Silva e O.L. Malta, J. Alloys and Comp., no prelo.

FACEPE, FAPESP, CAPES, CNPq

**Estudo Estrutural Comparativo entre a Benzilpenicilina,  
a 6 $\alpha$ -metil-benzilpenicilina e a Cefoxitina.**

*Elaine Rose Maia<sup>1</sup> (PQ), Raquel Ferreira dos Santos<sup>1</sup> (PG) e André Luís Gemal<sup>2</sup> (PQ)*

1. LEEM/FQ, Depto. de Química, UnB, C.P 04478/79.910-900, Brasília, DF.

2. I Q, Depto. de Química Orgânica, UFRJ, C.P 68563/21.945-970, Rio de Janeiro, RJ.

**PALAVRAS-CHAVES: ANÁLISE CONFORMACIONAL, PENICILINAS, ATIVIDADE BIOLÓGICA.**

As moléculas benzilpenicilina e cefoxitina são agentes terapêuticos com reconhecida atividade antimicrobiana. A 6 $\alpha$ -metil-benzilpenicilina é uma penicilina inativa. Realizamos as análises conformacionais sistemáticas destas três moléculas e, dentre as conformações estericamente válidas, as 100 de menor energia foram comparadas a uma série de compostos penicilânicos e cefalosporânicos. Os cálculos foram conduzidos através dos algoritmos de SEARCH e DISCOVER, com uma distribuição de cargas parciais de AM1. Os dois confôrmeros mais significativos do ponto de vista estrutural e eletrônico foram isolados e seus potenciais eletrostáticos foram calculados a 0.5, 5, 10 e  $\pm 15$  kcal/mol/e.

Para os confôrmeros preferenciais destas moléculas, as diferenças dos potenciais localizam-se sobre os grupos metila do ciclo tiazolidina, do carboxilato e na entrada em torno do enxofre intracíclico, entre os dois planos formados pelo ciclo aromático de R<sub>1</sub> e o biciclo  $\beta$ -lactâmico. Os contornos positivos são mais densos em torno destes grupos, quando a conformação é axial. A 6 $\alpha$ -metil-benzilpenicilina mostra uma pequena variação eletrostática positiva em torno do metila ligado ao C-6 do ciclo de azetin-2-ona, tornando visível que o grupo metila da 6 $\alpha$ -metil-benzilpenicilina deve impedir a formação de ligações hidrogênio que deveriam ser formadas com o receptor, a partir das carbonilas  $\beta$ -lactâmica e exocíclica. O fato da cefoxitina ter um grupo metóxi em C-7 faria com que este impedimento vindo do grupo metila fosse descartado, pois o oxigênio não só afastaria o metila destes dois grupos carbonílicos, liberando o espaço para a formação das ligações hidrogênio, como também aumentaria a densidade eletrônica negativa em torno destes grupos.

(CAPES)

## ENERGIAS DE ESTABILIZAÇÃO *AB INITIO* PELO MÉTODO PG2 PARA METILCÁTIIONS COM SUBSTITUINTES DO PRIMEIRO E SEGUNDO PERÍODOS.

Carlos Frederico de Souza Castro\*,\*\* (PG) e  
Antônio Luciano de Almeida Fonseca\*\*\* (PQ)

\* Dpt. Física e Química, Universidade Católica de Brasília, Taguatinga, D.F.

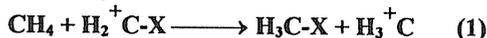
\*\* Dpt. Química, Universidade de Brasília, Brasília, D.F.

\*\*\* Dpt. Física, Universidade de Brasília, Brasília, D.F.

PALAVRAS-CHAVES: METILCÁTIIONS, *AB INITIO*, PG2.

É bem conhecido o fato de que substituintes do segundo período, em relação ao primeiro período, estabilizam carbânions e desestabilizam carbocátions. Tal efeito tem sido aproveitado na síntese orgânica e racionalizado na afirmativa de que os substituintes do primeiro período são melhores doadores de elétrons  $\pi$  do que os do segundo período, causando a estabilização dos carbocátions. Resultados teóricos não confirmam tal argumento, indicando contrariamente que os substituintes do segundo período seriam melhores doadores de elétrons  $\pi$ , e estabilizariam mais os carbocátions. Mas, existem diferenças de comportamento dos carbocátions em fase gasosa e em solução; por vezes, chegando a inverter o seu comportamento.

Aplicamos o método G2 e PG2 para o efeito da estabilização dos substituintes do primeiro e segundo períodos sobre uma série de metilcátions  $\alpha$ -substituídos  $H_2^+C-X$ , com  $X = NH_2, OH, F, PH_2, SH$  e  $Cl$ . As diversas energias de estabilização foram calculadas, considerando a reação:



Esta reação nos permite comparar o efeito de estabilização do substituinte  $X$  em relação ao  $H$ . É fácil notar que para  $X = H$ , a energia de estabilização é nula. Se a energia de estabilização for positiva, logo,  $X$  estabiliza o carbocátion mais que o  $H$ . Se for negativa, então,  $X$  estabiliza menos que o  $H$ .

A partir dos resultados teóricos que obtivemos, podemos chegar ao seguinte resultado para a energia de estabilização:

	H	NH <sub>2</sub>	PH <sub>2</sub>	OH	SH	F	Cl
6-31G*	0	84,5	40,7	52,3	43,3	14,4	13,0
G2	0	94,3	62	61,6	63,4	22,2	31,9
PG2	0	94,3	62	61,6	63,4	22,2	31,9
Exp	0	95	-	60	64	26	32

Assim, notamos que todos os substituintes estabilizam o metilcátion em relação ao  $H$ ; sendo, que os substituinte do segundo período apresentam maior estabilização, em concordância com resultados experimentais.

Para o prosseguimento deste trabalho, deveremos investigar o efeito de estabilização em solução. Estes cálculos já estão em andamento.

(CAPES)

## **A BASE HIPERMODIFICADA Y E SEU PAPEL NO EMPARELHAMENTO A•U DA INTERAÇÃO CODON-ANTICODON NO PROCESSO DA DECODIFICAÇÃO GENÉTICA**

Marçal de Oliveira Neto<sup>1,2</sup>(PQ), Myriam Segre de Giambiagi<sup>2</sup>(PQ), Mario Giambiagi<sup>2</sup>(PQ)

1. Depto. de Química, UnB, Campus Universitário, 70910-900, Brasília, DF

2. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, CNPq, R. Xavier Sigaud 150, 22290-180, Rio de Janeiro, RJ

**PALAVRAS-CHAVES:** BASE HIPERMODIFICADA Y, EMPARELHAMENTO CODON ANTICODON, tRNA<sup>Phe</sup>

A presença de bases hipermodificadas adjacentes ao terminal 3' do anticodon em tRNAs desempenha um papel importante no mecanismo de leitura do código genético. Estas idéias são baseadas em observações experimentais que mostram que estes sistemas moleculares se encontram presentes em seqüências de anticodons reconhecendo precisamente codons de mRNAs começando pela letra A(adenina) ou U(uracila). Neste trabalho mostramos, através de cálculos AM1, que importantes mudanças conformacionais na cadeia lateral da base hipermodificada Y na posição 37 do tRNA<sup>Phe</sup> são verificadas devido à interação da primeira uracila do codon UUC, via pontes de hidrogênio, com a adenina 36 do anticodon GAA. Os resultados permitem mostrar que uma ponte de hidrogênio é realizada entre um dos oxigênios carboxílicos da cadeia lateral da base Y com um dos hidrogênios do grupo amino da adenina, conferindo assim ao par A•U a energia de estabilização do par G•C. Este fato, juntamente com cálculos realizados de índices de ligação grupo-grupo envolvendo esses sistemas, leva-nos a sugerir que esta forte estabilização do par A•U, devido à presença da base Y, possa prevenir leituras incorretas no emparelhamento codon-anticodon na maquinaria do código genético.

**MULTICOINCIDENCE STUDIES OF CORE EXCITED ACETIC ACID**

M. A. A. Morais (IC), A. Naves de Brito (PQ)

*Department of Physics, Brasilia University, 70910-900 Brasilia-DF, Brazil*

J. B. Maciel (PQ), G. G. B. de Souza (PQ)

*Department of Chemistry, University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, Brazil*

A. S. Werneck (PG)

*Department of Physics, Brasilia University, 70910-900 Brasilia-DF, Brazil*

**KEY-WORDS: MULTICOINCIDENCE, ACETIC ACID, SYNCHROTRON RADIATION**

Experiments using multicoincidence spectroscopy was performed at the Brazilian Toroidal Grating Monochromator (TGM) beamline at the centre for Advanced Micro structures and Devices (CAMD) at Louisiana States university, USA. The free molecule acetic acid was studied at different photon energies around the C1s edge. It was observed a pressure dependent appearance of the molecule plus a hydrogen. In order to further elucidate this behaviour *ab-initio* calculations of the bond strength of the Van der Waals attraction will be presented.

One of our aims is to study photo-chemistry in the femton second scale. In the future photons may be used to remove specific chemical groups from a compound. Therefore it is crucial to pin point fragmentation that are photon energy dependent. In acetic acid, it was observed a 60% enhancement of bond breaking in the carboxy group when the photon energy was increased from below to the C1s $\rightarrow\pi^*$  resonance. Six different dissociation mechanisms were identified and dynamical parameters for these dissociations were obtained using photoelectron photoion photoion coincidence techniques. Further details will be presented at the conference.

## O MÉTODO DE PARTIÇÃO COMO PROCESSO DE OTIMIZAÇÃO DE BASE

ANGELO M. MANEIRO(PG)†, J. F. ROCHA NETO(PG)†, L.A.C. MALBOUISSON(PQ)‡,  
J.D.M. VIANNA(PQ)‡†

†Departamento de Física - Universidade de Brasília; 70910-900 Brasília-DF

‡Instituto de Física - Universidade Federal da Bahia Campus Federação; 40210-340 Salvador-BA

PALAVRAS-CHAVES: Método de Partição, Hamiltoniano de Möller-Plesset, Otimização de Base

O Método de Partição (MP) teve um grande desenvolvimento teórico por Löwdin (1962,1965) no estabelecimento de sua relação com a teoria de perturbação e o método variacional. Uma modificação proposta por Logrado e Vianna (1986) possibilita resolver com o (MP), a equação de Schrödinger ( $H|\psi_l\rangle = E_l|\psi_l\rangle$ ,  $H = H_0 + V$ ), a partir de um sistema de equações algébricas não lineares onde as incógnitas são os elementos de matriz do “wave operator” na base dos auto-estados de  $H_0$ ; essas equações constituem o denominado Método de Partição Modificado (MPM) que tem sido aplicado com sucesso por Rocha Neto et al. (1997) no estudo da estrutura eletrônica de sistemas diatômicos. No presente trabalho: i) mostramos que as equações do (MPM) podem ser usadas para otimizar a base LCAO que estiver sendo usada em problemas multi-eletrônicos com o Hamiltoniano de Möller-Plesset; ii) apresentamos o processo computacional a ser usado na determinação da nova base e que, por construção, conterá efeitos de correlação; iii) mostramos que devido às características do (MPM), o processo de otimização proposto pode ser realizado, isoladamente, para o estado fundamental e cada um dos estados excitados de interesse. (Capes)

FLUTUAÇÃO DE POTENCIAL EM : a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:HLucicleide Ribeiro Cirino <sup>1</sup>(PG), Luz Elena Bolívar Marínez <sup>2</sup>(PQ)<sup>1</sup> Instituto de Química, UNICAMP, C. P. 6254, 13081-970, Campinas - São Paulo, Brazil<sup>2</sup> Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP 13081-970, Campinas-São Paulo, BrazilPALAVRAS-CHAVES : a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H, ENERGIA POTENCIAL, MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS

As ligas de silício-carbono amorfo hidrogenado (a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H) ,  $0.25 \leq x \leq 0.40$ , apresentam uma eficiência quântica de luminescência que aumenta com o aumento da concentração de carbono  $x$ , e sua dependência com a temperatura diminui, sendo este comportamento contraditório com o aumento de estados no gap deste material quando se aumenta  $x$ . Recentes resultados experimentais mostram que o espectro de tempos de vida deste material apresenta dois picos, um pico centrado em  $\sim 10^{-4}$ s- $10^{-3}$  s , o qual pode ser explicado pelo modelo proposto para o a-Si:H, e um segundo pico centrado em  $\sim 10^{-8}$  s, descrito por um outro mecanismo de recombinação que estaria associado com funções de onda de elétron e buraco coincidentes no espaço originadas por flutuações simétricas de potencial de curto alcance. Para verificarmos a relação entre a flutuação de potencial e a concentração de carbono no a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H, estudamos a superfície de energia potencial de uma série de configurações de a-Si<sub>1-x</sub>C<sub>x</sub>:H, selecionadas com base nos dados experimentais. Para simular estruturas amorfas que nos permitam observar a superfície de potencial deste material, utilizamos métodos semi-empíricos como AM1, contido no MOPAC, para otimização de geometrias, ZINDO-S/CI para o estudo das propriedades espectroscópicas, e o programa SPARTAN para simulação das superfícies. Os primeiros resultados mostram que ocorre uma flutuação simétrica de potencial nas amostras com maior concentração de carbono ( $x=0.4$ ). Cálculos em outras séries estão em andamento. (CNPq)

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICO-EXPERIMENTAL da INFLUÊNCIA dos DOPANTES Co(II), Nb(V), Zn(II) e Cu(II) na ESTRUTURA ELETRÔNICA do SnO<sub>2</sub>.**

Emerson R. Camargo (PG)<sup>1</sup>, Ana M. R. Nascimento (PG)<sup>1</sup>, Fabrício R. Sensato (PG)<sup>1\*</sup>,  
 Juan Andrés (PQ)<sup>2</sup>, Edson R. Leite (PQ)<sup>1</sup>, Elson Longo (PQ)<sup>1</sup>

1-UFSCar-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil

2- Universitat Jaume I, Departament de Ciències Experimentals, Castellò, Spain

\*e-mail pfrs@power.ufscar.br

**PALAVRAS-CHAVES:** SnO<sub>2</sub>, DOPANTES, *AB INITIO*.

O uso da forma policristalina do SnO<sub>2</sub> como capacitor ou varistor, depende da promoção de sua densificação pela adição de dopantes, como por exemplo CoO, CuO ou ZnO. Por outro lado, as propriedades elétricas dos materiais cerâmicos são modificadas pela incorporação de dopantes “doadores” como o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Neste contexto os sistemas (SnO<sub>2</sub>.Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.CoO), (SnO<sub>2</sub>.Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.CoO.CuO) e (SnO<sub>2</sub>.Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.CoO.ZnO) foram investigados experimentalmente e através de cálculos teóricos.

Os óxidos foram preparados por reação no estado sólido e caracterizados eletricamente através de espectroscopia de impedância em uma HP-4192A, e por curvas de  $E(v/cm) \times J(A/cm^2)$  obtidas em uma Keithley 237. Os cálculos foram realizados com o programa GAUSSIAN 94 em nível *ab initio* empregando os conjuntos de bases contraídas propostos por Huzinaga e colaboradores: Sn (33333/333/33), O (33/3), Nb (43333/433/43), Zn (43333/43/5) e Cu (43333/43/4) em estações de trabalho Risc 6000, disponibilizadas pelo CENAPAD-SP e Silicon Graphics do LIEC-USFCar. Empregou-se a aproximação de modelos moleculares utilizando-se um modelo (SnO<sub>2</sub>)<sub>15</sub> para simular o material puro e dopado. Este modelo exibe o plano [110] na superfície, o qual é o mais estável termodinamicamente. A simetria do cristal foi mantida durante os cálculos.

As estruturas eletrônicas dos modelos mostraram-se sensíveis à presença dos diferentes dopantes, do mesmo modo que se mostraram as análises dos diagramas de impedância e de tensão-corrente. A dependência das propriedades eletrônicas com o tipo de dopante, resulta da modificação da constituição dos orbitais de fronteira. Este efeito influencia o gap de energia entre as extremidades das bandas de valência e condução, o qual nós calculamos como a diferença entre as energias do HOMO dos estados eletrônicos triplet e singlet.

(CNPq, CAPES, FAPESP, PADCT/FINEP, CBMM)

## MONTE CARLO QUÂNTICO E O CÁLCULO DE AFINIDADES ELETRÔNICAS

Rogério Custodio<sup>a</sup> (PQ), Júlio M. Trevas dos Santos<sup>a</sup> (PG) e José Roberto dos Santos Politi<sup>b</sup> (PG)

a. Depto. de Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP

b. Depto. de Química, Universidade Federal de Brasília

*palavras-chave:* Monte Carlo Quântico, afinidades eletrônicas, funções de base.

Uma das possibilidades recentes de cálculo de propriedades eletrônicas corresponde a aplicação do método denominado de Monte Carlo Quântico. Este método foi desenvolvido observando-se a semelhança da equação de Schrödinger dependente do tempo com as equações que governam processos de difusão. Desta forma, a equação de Schrödinger pode ser resolvida por um processo de simulação de Monte Carlo. Dentre as diferentes técnicas propostas para a obtenção de resultados precisos, encontra-se o método dos "nós fixos". Um dos requisitos básicos para a utilização deste método consiste na utilização de uma função de onda de referência onde os nós da mesma permanecem fixos durante a simulação. Obviamente, a construção de funções de onda depende do conjunto de base utilizado, bem como de efeitos de correlação envolvidos. Neste trabalho, estamos investigando a dependência dos cálculos de afinidades eletrônicas através do método Monte Carlo Quântico com nós fixos e sua dependência com o conjunto de base. Os cálculos estão sendo realizados em sistemas atômicos e as funções de onda obtidas em nível Hartree-Fock com conjuntos de base de Slater. Os resultados obtidos até o momento, mostram que resultados confiáveis são obtidos a partir de funções de onda obtidas com no mínimo conjuntos de base do tipo duplo zeta para os sistemas neutros e funções duplo zeta acrescidos de funções difusas para os sistemas aniônicos. Os resultados obtidos com funções de onda Hartree-Fock recuperam uma fração significativa de correlação eletrônica, podendo ainda ser melhorados pela utilização de funções correlacionadas do tipo Padé-Jastrow.

(FAPESP, CNPq, FAEP, CENAPAD)

**Previsão das Propriedades Termofísicas do PEBD-P4VP**

*Elaine Rose Maia<sup>1</sup> (PQ), Glaucione G. de Barros<sup>2</sup> (PQ) e Maria Aparecida S. Prado<sup>1</sup> (PG)*  
LEEM<sup>1</sup> - LABPOL<sup>2</sup> / FQ, Depto. de Química, UnB, C.P 04478/79.910-900, Brasília, DF.

**PALAVRAS-CHAVES:** POLIETILENO/4-VINILPIRIDINA; PREVISÃO DE PROPRIEDADES; SIMULAÇÃO MOLECULAR.

Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) pode ser modificado por sorção e termopolimerização *in situ* do monômero vinílico 4-vinilpiridina (P4VP) produzindo o material PEBD-P4VP. A termopolimerização ocorre na superfície do polímero e em camadas poliméricas próximas a esta, sendo um processo controlado por difusão. A análise de difração de Raios-X permite verificar que o material polimerizado localiza-se nos domínios amorfos da matriz de PEBD. Propostas de aplicações são baseadas na correlação propriedade-estrutura do novo material.

Propriedades físicas tais como temperatura de fusão ( $T_f$ ), temperatura de degradação ( $T_d$ ) e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) podem ser determinadas por análise térmica do material.

Termogramas de DSC foram obtidos sob fluxo de hélio, numa faixa de temperatura de -110 a 150 °C com velocidade de varredura de 10 °C/min. As curvas de TGA, foram registradas aquecendo-se a amostra até 800 °C, sob fluxo de hélio, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.

Os resultados obtidos experimentalmente foram comparados e correlacionados pela simulação dos polímeros citados. A previsão das propriedades termofísicas foi efetuada pela metodologia de Van Krevelen.

Os parâmetros bidimensionais provenientes da análise de raios-x, informando as regiões de cristalinidade, foram utilizados para a simulação, pelo método de cadeias poliméricas infinitas, em um retículo cristalino geral.

(CAPES e CNPq)

## CÁLCULO PSEUDO-ESPECTRAL DA ACIDEZ DE

## ÁLCOOIS ALIFÁTICOS EM FASE GASOSA

Clarissa O. da Silva (PG), Edilson C. da Silva (PQ) e M. A. Chaer Nascimento (PQ)  
 Instituto de Química - Departamento de Físico-Química - CT blocoA, sala 412,  
 Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cidade Universitária, Rio de Janeiro - RJ,  
 CEP 21949-900

PALAVRAS-CHAVES: ÁLCOOIS ALIFÁTICOS, ACIDEZ EM FASE GASOSA,  
 CÁLCULO PSEUDO-ESPECTRAL

A acidez de alguns álcoois alifáticos foi investigada com o objetivo de se estabelecer o mais simples, porém confiável, nível de cálculo desta propriedade. Pretende-se futuramente empregar tal descrição no estudo da acidez destes compostos em solução.

É mostrado que um procedimento que inclui apenas os efeitos diferenciais de correlação (L-MP2 loc) provenientes da ligação O-H que é quebrada, e suas ligações imediatamente vizinhas, pode fornecer resultados bastante confiáveis para a acidez em fase gasosa ( $\Delta H_{298}^0$ ). A intenção é repetir tal procedimento para os sistemas solvatados, e comparar a acidez dos compostos nas diferentes fases.

Além disso, o fato de usar metodologia pseudo-espectral torna o modelo aplicável a moléculas bem maiores que aquelas tratadas aqui.

Valores de  $\Delta H_{298}^0$ , em kcal/mol:

	HF	L-MP2 loc(o/g)	L-MP2 all(o/g)	Experimental
CH <sub>3</sub> OH	390,18	384,88	381,42	382,1 ± 0,7
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	387,88	378,65	373,58	379,1 ± 0,7
CH <sub>2</sub> =CHOH	361,13	353,75	352,36	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	388,34	383,26	378,42	375 ± 2
CH <sub>3</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>	386,95	383,72	379,11	374 ± 2

(CAPES, CNPq, Finep)

metodologia para derivar valores a partir do potencial obtido via ab initio e técnicas de semi-empírico → CHELP

P220

## ESCOLHA DE CARGAS PARCIAIS ATÔMICAS PARA CAMPOS DE FORÇA CLÁSSICOS

Edgardo García (PQ) e Glauciete Sarmento Maciel (PG)

Departamento de Química, Universidade de Brasília, Brasília DF 70910-900, Brasil

PALAVRAS-CHAVES : CARGAS PARCIAIS, CAMPOS DE FORÇA, MECÂNICA MOLECULAR

Na parametrização e uso de campos de força clássicos é necessário definir cargas parciais para cada tipo de átomo do modelo. Em uma simulação mecânica molecular a energia potencial de interação eletrostática entre átomos e moléculas dependerá das cargas parciais utilizadas. Se a propriedade que nos interessa depende destas interações o uso de cargas parciais de boa qualidade é imperativo. Neste trabalho optamos pelo uso de métodos mecânico-quânticos por serem mais confiáveis e gerais do que os métodos empíricos. As cargas parciais são obtidas de maneira a reproduzir o potencial eletrostático gerado pela função de onda em torno à molécula. O método CHELP foi empregado com este propósito. A qualidade das cargas parciais é avaliada pela comparação com dipolos experimentais para uma série de moléculas orgânicas com grande diversidade de grupos funcionais. Métodos semiempíricos, ab initio e funcional de densidade são comparados. Os métodos foram testados para a dependência com geometria, utilizando geometrias otimizadas nos níveis AM1 e HF/6-31G\*. A dependência das cargas com a geometria é pequena comparada à dependência com o método. Nossos resultados mostram que as cargas parciais reproduzem o dipolo mecânico-quântico com erros absolutos médios da ordem de 0.05 Debye. Os dipolos experimentais são reproduzidos por todos os métodos estudados com erros absolutos médios inferiores a 0.50 Debye.

## Estrutura e estabilidade dos óxidos de bromo $\text{BrO}_2$ e $\text{Br}_2\text{O}_4$ e seus isômeros

A. G. H. Barbosa(PG), R. B. Faria(PQ), M. A. C. Nascimento(PQ)

*Instituto de Química, UFRJ*

PALAVRAS CHAVE: ÓXIDOS DE BROMO,  $\text{BrO}_2$ ,  $\text{Br}_2\text{O}_4$

A existência dos óxidos de bromo de estequiometria  $\text{Br}:\text{O} = 1:2$  não está completamente estabelecida ainda, apesar de se atribuir a estes papel importante em diversos sistemas oscilantes, em especial na famosa reação Belousov-Zhabotinsky [1,2]. Neste trabalho investigamos várias estruturas possíveis para os isômeros de fórmula  $(\text{BrO}_2)_2$  visando contribuir sobre a hipótese da existência de dímeros do  $\text{BrO}_2$ .

Os cálculos foram realizados utilizando-se a metodologia pseudo-espectral para cálculos *ab initio* em nível HF-LMP2 e DFT (Becke 3: LYP). Utilizaram-se potenciais efetivos relativísticos para os átomos de Br e base 6-31G\*\* para os átomos de O.

Como resultado observamos apenas duas estruturas com possibilidade de representar os compostos de fórmula genérica  $\text{Br}_2\text{O}_4$ . A primeira delas concorda com a proposição de Gilson *et al.* de que esta fórmula corresponde ao perbromato de bromo,  $\text{BrOBrO}_3$  [3]. A outra estrutura, mais estável, corresponde a um dímero composto de dois fragmentos de  $\text{BrO}_2$  associados a longa distância, em simetria  $\text{C}_2$ .

Esses exemplos sugerem a inexistência de dímeros do  $\text{BrO}_2$  ligados através dos átomos de bromo (conforme sugerido por Pascal & Potier [4]) bem como por ponte de peróxido. Em virtude da conhecida dificuldade de formação do perbromato, fica afastada também a via mecanística usualmente empregada na modelagem cinética dos sistemas oscilantes bromados e que envolve o equilíbrio  $2\text{BrO}_2 = \text{Br}_2\text{O}_4$ .

[1] Spelt, K. *Acc. Chem. Res.* **1997** 30, 111.

[2a] Faria, R. B. *Quim. Nova* **1995** 18, 281; [2b] Field, R. J.; Burger, M., eds. *Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems*, John Wiley & Sons Inc.:New York (1985)

[3] Gilson, T. R.; Levason, W.; Ogden, J. S.; Spicer, M. D.; Young, N. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1992** 114, 5469

[4] Pascal, J.-L.; Potier, J. *J. C. S. Chem. Comm.* **1973**, 446.

[Capes,CNPq,Finep,CEPG-UFRJ]

**METHYL ISO-BUTYRATE STUDIED BY ELECTRON-ION  
MULTICOINCIDENCE SPECTROSCOPY**

R. Ion (IC), A. Naves de Brito (PQ)

*Department of Physics, Brasilia University, 70910 900 Brasilia DF, Brazil*

J. B. Maciel (PQ), G. G. B. de Souza (PQ)

*Department of Chemistry, University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, Brazil*

**KEY-WORDS:** METHYL ISO-BUTYRATE, PHOTO-FRAGMENTATION,  
SYNCHROTRON RADIATION.

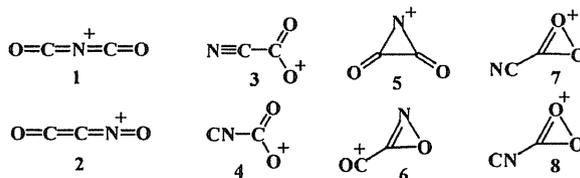
Methyl iso-butyrate was studied by photo-electron photo-ion photo-ion multicoincidence spectroscopy (PEPIPICO). This molecule is the closest related molecule to the monomer of Polymethyl methacrylate (PMMA). The present studies can be useful in the improvement and better control of PMMA etching used in fabrication of micro-devices. The photo fragmentation was studied using synchrotron radiation at different photon energies around the C1s edge. Fairly strong enhancement of bond breaking was observed around and above  $C1s \rightarrow \pi^*$ . Nine different dissociation mechanisms were identified and dynamical parameters for these dissociations were obtained. We have also reached two major conclusions: (1) upon dissociation into two charged fragments ejection of a neutral fragment was always the first step; (2) stepwise dissociation is predominant; (3) selective photo-dependent fragmentation was observed. Further details will be presented at the conference.

**ESTABILIDADE E REATIVIDADE DOS CÁTIONS  
HETEROCUMULENOS  $O=C=N^+=C=O$  E  $O=C=C=N^+=O$  NA FASE  
GASOSA : UM ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL**

*Márcia C. Carvalho (PG), Valmir F. Juliano (PQ), C. Kascheres (PQ) e M. N. Eberlin (PQ)*

Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP-Instituto de Química  
CP 6154 Campinas-SP-13083-970  
eberlin@iqm.unicamp.br <http://thomson@iqm.unicamp.br>

O estudo da química de cátions heterocumulenos tem despertado interesse crescente, e dois membros desta classe de íons, ou seja  $O=C=N^+=C=O$  (1) e  $O=C=C=N^+=O$  (2) são aparentemente formados na fase gasosa com facilidade através de ionização dissociativa de precursores apropriados. A química dissociativa e reatividade em reações íon/molecula de 1 e 2 foram recentemente estudadas<sup>1</sup> por espectrometria de massas pentaquadrupolar.<sup>2</sup> Cálculos *ab initio* G2(MP2) foram então realizados a fim de se estabelecer os isômeros  $C_2NO_2^+$  mais estáveis, e portanto mais prováveis de se observar experimentalmente, além de estabelecer seus respectivos limiares de dissociação. Dentre os vários isômeros possíveis (veja estruturas abaixo), 1 and 2 se mostram como os mais estáveis, confirmando assim a formação preferencial e estabilidade destes íons, enquanto que os limiares de dissociação previstos pelos cálculos *ab initio* G2(MP2) coincidem exatamente com os caminhos de dissociação observados em experimentos de dissociação MS/MS.



<sup>1</sup> M. C. Carvalho, V. F. Juliano, C. Kascheres, M. N. Eberlin "Gas Phase Chemistry of  $OCNCO^+/OCCNO^+$  Isomers" *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* no prelo.

<sup>2</sup> M.N. Eberlin "Ion/Molecule Reactions and Pentaquadrupole Mass Spectrometry" *Mass Spectrom. Rev.* no prelo.

**ESTRUTURA ELETRÔNICA E ESPECTRO UV-VISÍVEL DE POLIANILINAS:****INFLUÊNCIA DOS ESTADOS DE OXIDAÇÃO E DE SOLVENTE**

Zolacir T. de Oliveira Jr. (PG) e M.C. dos Santos (PQ)

Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas

**PALAVRAS-CHAVE:** POLIANILINAS, CÁLCULOS SEMI-EMPÍRICOS, ESPECTRO UV-VISÍVEL. Polianilinas são polímeros produzidos através da síntese oxidativa de anilinas. Esses polímeros conjugados podem tornar-se condutores de eletricidade por dopagem, como acontece com outros membros dessa família de sistemas. Entretanto, algumas formas de polianilina apresentam a propriedade única de mudarem a condutividade elétrica em várias ordens de grandeza através de tratamento em solução ácida. Devido a essas propriedades, as polianilinas tem sido intensivamente estudadas. No presente trabalho, apresentamos um estudo sistemático da evolução da estrutura eletrônica e conformacional dos estados de oxidação leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina. Foram investigadas as relações conformação/estrutura em função do tamanho da cadeia e da presença de um solvente. Nossos cálculos se baseiam no hamiltoniano semi-empírico AM1, para o estudo conformacional, e ZINDO-CI para a simulação do espectro UV-visível. Barreiras de torção foram determinadas em função do estado de oxidação e presença de um solvente, e a dependência do espectro de absorção no visível em relação à conformação espacial foi obtida. A importância relativa das transições  $\pi-\pi^*$  e  $n-\pi^*$ , que são responsáveis pela absorção na região do visível, foi revista.

(Apoio: CNPq, FAPESP e FINEP)

## DEPENDÊNCIA ESTRUTURAL NA SUSCEPTIBILIDADE MAGNÉTICA DE FULLERENOS

J.A. Kintop\* e W.V.M. Machado

Departamento de Física dos Materiais e Mecânica

Instituto de Física da USP - São Paulo, Brasil

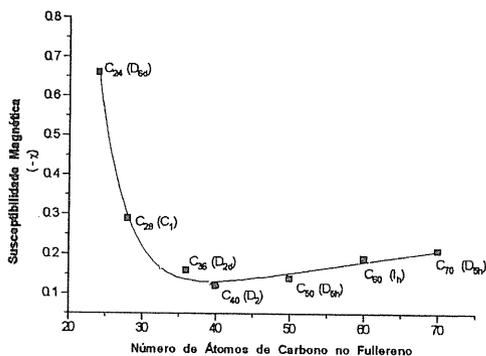
\*Departamento de Bioquímica

Instituto de Química da USP - São Paulo, Brasil

Neste trabalho investigamos as susceptibilidades magnéticas de uma série de fullerenos (estruturas de gaiola de átomos de carbono)  $C_n$ ,  $n = 24, 28, 36, 40, 50, 60$  e  $70$ . Devido ao grande número de átomos que compõe estas moléculas os métodos tradicionais são dificilmente aplicáveis a estas estruturas

Para tornar viável o cálculo de propriedades magnéticas de fullerenos desenvolvemos um método semi-empírico implementado com o *ansatz* dos orbitais atômicos que incluem o *gauge* (*gauge-including atomic orbitals - GIAO*) proposto por London<sup>1</sup> e utilizando base mínima. Os orbitais moleculares tomados como combinações lineares de orbitais atômicos de London (LCAO-LO) permitem incluir no cálculo das susceptibilidades tanto os orbitais  $\pi$  como os orbitais  $\sigma$ . O método foi testado em moléculas aromáticas, benzeno, naftaleno, antraceno e fenantreno e os valores obtidos desviam do experimental de, no máximo, 10% e certamente pelo fato de estarmos considerando caroço congelado e portanto não incluindo a susceptibilidade causada pelos elétrons  $1s$  do carbono<sup>2</sup>

As geometrias moleculares de equilíbrio dos fullerenos foram obtidas através do PM3-BFGS nas simetrias assinaladas no gráfico. O gráfico mostra o comportamento das susceptibilidades dos fullerenos estudados, todos tomados no seu estado fundamental, neutro. Notamos dois comportamentos distintos, tendo o  $C_{40}$  como divisório. A susceptibilidade cresce linearmente a partir do  $C_{40}$ , coerentemente com a regra de Pascal<sup>3</sup> e abaixo dele apresenta uma forte dependência estrutural ligada ao ângulo diedral entre os anéis de carbono da estrutura.



<sup>1</sup> London, F., J. Phys. Radium. 8, 398 (1937)

<sup>2</sup> Lazzaretti, P, Malagoli, M. e Zanasi, R., J.Chem.Phys, 102, 9619 (1995)

<sup>3</sup> Pascal, P., Ann. Chim. et Phys. 19, 5 (1910)

**HFF : A FORCE FIELD FOR LIQUID CRYSTAL SIMULATIONS**

*Edgardo Garcia<sup>1</sup>(PQ), Matthew A. Glaser<sup>2</sup>(PQ), Noel A. Clark<sup>3</sup>(PQ) & David M. Walba<sup>3</sup>(PQ)*

*<sup>1</sup>Departamento de Quimica, Universidade de Brasilia, Brasilia DF, Brasil*

*<sup>2</sup>Condensed Matter Laboratory, Department of Physics &*

*<sup>3</sup>Cristol Chemistry & Biochemistry, University of Colorado, Boulder CO, USA*

KEYWORDS : FORCE FIELD, SIMULATIONS, LIQUID CRYSTALS

Soft material simulations require an accurate representation of the inter and intramolecular potential energy surface in order to achieve realistic predictions for its properties. We developed a force field, the Hybrid Force Field (HFF), specifically designed for liquid crystal material simulations. The molecular model used is a hybrid effective-all atom model. The potential energy functional is :  $V(r^N) = V_a + V_b + V_i + V_t + V_{vdw} + V_{coul}$ , where the terms correspond to bond stretching, angle bending, improper torsion, dihedral torsion, van der Waals, and Coulomb interactions, respectively. The first three terms are harmonic functions, and the dihedral torsion part is a six term cosine power sum. HFF parameters are obtained from high level ab initio quantum mechanics data on fragments of liquid crystal molecules. An automatic parametrization procedure is employed to adjust the torsion parameters with the purpose of fitting the ab initio torsional energy profiles for each fragment. Our force field reproduces equilibrium ab initio geometries with low rms deviations and ab initio torsional energy profiles with less than 0.1kcal/mol for the molecules used in the parametrization. For fragments not used in the training set, the additivity of torsion parameters is assumed, good results are obtained outperforming other general commercial force fields. The conformational distribution of the molecules has profound effects in many properties of molecular aggregates. This is usually a serious weakness of most empirical commercial force fields. Our parametrization represents liquid crystal intramolecular potentials faithfully. We are currently employing HFF in molecular simulations for the prediction of spontaneous polarization of ferroelectric liquid crystals.

## ÁGUA CONFINADA ENTRE PAREDES RÍGIDAS PLANAS: UM ESTUDO POR MONTE CARLO

Guilherme Alfieri Sobrinho ( PG ), Léo Degreve (PQ)

Grupo de Simulação Molecular

Depto. de Química, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras Ribeirão Preto, USP

PALAVRAS-CHAVES: SIMULAÇÃO MOLECULAR, LÍQUIDOS CONFINADOS, INTERAÇÃO HIDROFÓBICA

O estudo da estrutura da água próxima à interfaces é particularmente importante no entendimento de processos catalíticos, eletródicos e biológicos. No presente trabalho são estudados perfis energéticos e estruturais da água TIP4P entre duas paredes rígidas paralelas, fazendo-se variar a distância  $d$  entre as paredes (0.5, 0.8nm). Empregou-se a técnica de Monte Carlo no ensemble NpT para gerar as informações necessárias. Foram estudadas a energia configuracional, a densidade entre as paredes e as distribuições de frequência ângulo-radial parede-momento dipolar e parede-vetor hidrogênio-hidrogênio (hh). Para os sistemas com  $d$  igual a 0.8nm foram obtidas também as funções de distribuição radial água-água, que se mostraram semelhantes às do fluido homogêneo indicando que a parede interfere pouco na estrutura da água para  $d$  grande. No sistema com  $d = 0.8$ nm, o vetor momento dipolar está fazendo um ângulo da ordem de  $20^\circ$  com a parede enquanto que os pares de átomos de hidrogênio são paralelos com a parede e mais afastados desta que o oxigênio. A energia configuracional média é cerca de  $-9.86 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Para o sistema de 0.5nm o valor da energia configuracional é de ordem de  $-8.9 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Os perfis de densidade e a distribuição de frequência angular mostram uma orientação preferencial semelhante à anterior, mas com os hidrogênios mais próximos à parede ( CAPES, CNPq, FAPESP).

## ESTUDO TEÓRICO DA PSICOATIVIDADE DE COMPOSTOS CANABINÓIDES

Roberto Barbosa Carvalho (PG) , Luciana Gomide Freitas ( PG ) e Albérico Borges Ferreira da Silva ( PQ )

Departamento de Química e Física Molecular- Instituto de Química de São Carlos  
Universidade de São Paulo

“ PALAVRAS-CHAVES ” : Canabinóides , Psicoatividade , Método semi-empírico AM1 .

Os canabinóides são os compostos ativos da planta *Cannabis Sativa* , planta conhecida há milênios pela humanidade. Nas últimas décadas estes compostos têm sido bastante estudados por apresentarem atividades terapêuticas como analgesia , antibióticos e sedativa.

Neste trabalho a conformação adotada pela cadeia lateral de treze compostos canabinóides incluindo heteroátomos de alta eletronegatividade foi investigada , assim como algumas regiões consideradas importantes com relação ao efeito psicoativo apresentado por estes compostos.

A otimização das geometrias e a caracterização da estrutura dos canabinóides foi feita pelos métodos de Mecânica Molecular ( MM+) e método semi-empírico AM1 , e os dados posteriormente tratados num computador VAX.

Entre as propriedades eletrônicas estudadas na correlação com a psicoatividade estão a energia dos orbitais de fronteira , distribuição de cargas atômicas , índices de ligação e cálculos do calor de formação.

**DISSOCIAÇÃO DE CO E N<sub>2</sub> EM LIGAS DE METAIS DE TRANSIÇÃO**

T.C. Guimarães (PG)<sup>1</sup>, F. Amaral (IC)<sup>2</sup>, C.A. Taft (PQ)<sup>3</sup>, A.C. Pavão(PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Dept° de Química Fundamental - UFPE, <sup>2</sup>Dept° de Química - UNICAP/PE, <sup>3</sup>CBPF-RJ

**PALAVRAS CHAVES: DISSOCIAÇÃO, LIGAS METÁLICAS, METAIS DE TRANSIÇÃO**

Resultados experimentais recentes mostraram que algumas ligas de metais de transição são bastante eficientes na dissociação do N<sub>2</sub> e CO. Neste trabalho, a dissociação do N<sub>2</sub> sobre a superfície de ligas de cromo é analisada através de cálculos *ab-initio* HF ECP com *clusters* Cr<sub>4</sub>MN<sub>2</sub> e Cr<sub>3</sub>M<sub>2</sub>N<sub>2</sub> com M=Ti, Fe e Ni. Para a dissociação do CO em ligas de cobre e paládio utilizamos os clusters Cu<sub>3</sub>Pd<sub>4</sub>CO e Cu<sub>12</sub>CO. Em relação à superfície pura, todos estes sistemas apresentaram aumentos nas transferências de carga superfície → CO e N<sub>2</sub> e reduções nas frequências de estiramento C-O e N-N, indicando de fato uma maior eficiência das ligas no processo de dissociação. As ligas de CrTi foram as que apresentaram os melhores resultados desta série. Os dados obtidos foram interpretados em termos de um mecanismo, baseado na transferência de elétron superfície → molécula e molécula → superfície, que prevê a existência de um estado pré-dissociativo onde a molécula se encontra adsorvida com seu eixo intramolecular inclinado em relação à superfície [1]. A influência dos raios atômicos na formação de superfícies *stepped* e na ocorrência do estado pré-dissociativo foi empregada para explicar a ação destes catalisadores de ligas de metais de transição.

1. A.C.Pavão, B.L. Hammond, M.M. Soto, W.A. Lester, Jr., C.A. Taft, Surf. Science 323, 340(1995)

**ESTUDO DE PROPRIEDADES DE UM NOVO ANTIEPILEPTICO**

José Maria Pires<sup>1</sup>(PQ), Mario Giambiagi<sup>2</sup>(PQ), Myriam Segre de Giambiagi<sup>2</sup>(PQ), Marçal de Oliveira Neto<sup>2,3</sup>(PQ), Fernando A. Alvarez<sup>4</sup>(PQ)

1. Depto. de Física, Centro de Ciências Exatas, UFES, Campus de Goiabeiras, 29060-900 Vitória, ES

2. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, CNPq, R. Xavier Sigaud 150, 22290-180 Rio de Janeiro, RJ

3. Depto. de Química, UnB, Campus Universitário, 70910-900, Brasília, DF

4. Servicio de Neurología, Hospital Francés, Buenos Aires, Argentina

**PALAVRAS-CHAVES: ANTIEPILEPTICOS; INDICES MULTI-CENTRADOS; INTERAÇÃO FÁRMACO -RECEPTOR**

Nestes últimos anos têm se desenvolvido novas drogas antiepilépticas, estruturalmente diferentes dos compostos benzodiazepínicos de uso freqüente. As moléculas estudadas neste trabalho são o 3,5-diamino-6-(2,3-diclorofenil)-1,2,4-triazina (lamotrigine), que já é utilizado em neurologia, e dois análogos: no primeiro, o Cl da posição 2 é substituído pelo F e no segundo pelo grupo metila. Calculamos, no nível MOPAC-AM1, algumas propriedades teóricas que poderiam ser relevantes para efeitos de um modelo de interação fármaco-receptor, dado que esse mecanismo é desconhecido. Os índices de ligação multi-centrada dos dois anéis são coerentes com os obtidos para outros sistemas. Analisamos os sítios ativos prováveis na interação com os receptores. Dois átomos de N no anel triazínico são os que têm calor de protonação mais favorável; os mapas de potencial eletrostático reforçam essa previsão. Os nossos resultados para os análogos, ainda não usados em tratamentos clínicos, indicam que teriam propriedades agonistas equivalentes às do lamotrigine.

## HYBRID QM/MM SIMULATION OF WATER

Marta M. CASSIANO (PG), Michel LOOS (PQ)

Grupo de Biofísica, Departamento de Física Geral,  
Instituto de Física, USP

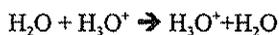
KEYWORDS: Hybrid QM/MM, Water, Vibration.

We developed a new hybrid QM/MM Force Field combining the possibilities of the Brazilian THOR classical molecular modeling program with the GEOMOP semi-empirical package.

We will present here some achievements of this hybrid THOR/GEOMOP program :

A single water molecule was simulated by the semi-empirical AM1 quantum method in the following environments : alone *in vacuo*; inside a drop of 256 classical TIP3P water molecules; using periodic boundary conditions in order to simulate an infinite water bulk. In each of these cases a 10ps dynamic at 300K was done and the resulting data were analyzed through the Fourier Transform of the isolated quantum water molecule normal coordinates. The results of this simulation are in good correspondence with the experimental data : modification of the vibration frequency of the elongation modes giving origin to through different peaks in the vibration spectra, when going from the gas phase to the liquid phase.

In order to demonstrate the capacities of our program in modeling chemical reactions we also simulated the trivial



reaction in the three above environments using the umbrella sampling technique. As expected, in the three cases we obtain  $\Delta G_r \approx 0$  kcal/mol with different activation energies.

## THE NATURE OF INTERMEDIATES IN AROMATIC ELECTROPHILIC NITRATION

José Walkimar de M. Carneiro (PQ)

Depto de Química Inorgânica - Instituto de Química - Universidade Federal Fluminense

"PALAVRAS-CHAVES": AROMATIC NITRATION,  $\pi$  AND  $\sigma$  INTERMEDIATES, AB INITIO CALCULATIONS

Aromatic electrophilic substitutions form a class of fundamental reactions in organic chemistry, nitration being the most representative of them. In a previous work we related about the nature of  $\sigma$  and  $\pi$  intermediates in electrophilic aromatic nitration, as calculated with the semi-empirical AM1 and PM3 methods. Although important aspects could be elucidated at that time, some disturbing questions about the potential energy surface were still to be answered, specially regarding the nature and relative stability of the two possible intermediates ( $\pi$  and  $\sigma$ ).

In the present work we present results of ab initio calculations, ranging from STO-3G to MP2/6-31G\*, on structures thought to represent key points on the potential energy surface for aromatic nitration. At the highest level (MP2/6-31G\*) the most stable structure is IV, a  $\pi$  complex with the  $\text{NO}_2^+$  group perpendicular to a C-C bond of the aromatic ring. Other  $\pi$  complexes, as well as structures nitroxide like, are of similar stability. Solvent effects were tested using the continuum model. Under solvent influence the most stabilised structure is III, the classical  $\sigma$  complex, which now become as stable as the  $\pi$  complex IV.

(Financial support: PADCTII, CNPq)

## THE PROJECTOR AUGMENTED WAVE METHOD AS A NEW TOOL TO ELECTRIC FIELD GRADIENT CALCULATIONS

H.M. Petrilli<sup>a</sup> (PQ), P.E. Blöchl<sup>b</sup> (PQ), P. Blaha<sup>c</sup> (PQ) and K. Schwarz<sup>c</sup> (PQ)

<sup>a</sup>*Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Brazil*

<sup>b</sup>*IBM Research Division, Zurich Research Laboratory, Switzerland*

<sup>c</sup>*Institut für Technische Elektrochemie, Technische Universität, Austria*

PALAVRAS-CHAVES: ESTRUTURA ELETRÔNICA; DINÂMICA MOLECULAR;  
INTERAÇÕES QUADRUPOLARES.

We apply, for the first time, the recently developed Projected Augmented Wave (PAW) method to the calculation of electric field gradients (EFG) in molecules and solids. Those calculations are a challenging test of the accuracy that can be reached by a given theoretical approach and can be compared with experimental results obtained by Mössbauer Spectroscopy. As a site dependent quantity the EFG provides a powerful tool for the identification of different sites in a given sample. The PAW method is a new scheme that combines convenient features of pseudopotential and augmented wave approaches. It is an all-electron method that allows the performance of accurate molecular dynamics simulations and which treats transition metals and magnetic systems with minor additional effort. We investigate the ability of the new approach to perform reliable EFG calculations comparing its results with measurements and LAPW theoretical calculations. We demonstrate that the PAW can calculate EFGs in solids comparable to the best accuracy available in the literature and is well suited for calculations on very large molecules containing transition metals.

(Entidades financiadoras: CNPq, FAPESP, ASF, BBW, HCM.)

## O REARRANJO CETO-ENÓLICO DE ACETOFENONA NO PROCESSO DE IONIZAÇÃO.

Marcelo Sena (PG) e José Manuel Riveros (PQ)  
Departamento de Química Fundamental - Instituto de Química -USP

PALAVRAS-CHAVES: ESPECTROMETRIA DE MASSA, CETO-ENOL, ACETOFENONA

Durante estudos do processo de dissociação do íon molecular de acetofenona induzido por radiação térmica, através de Espectrometria de Massa por Transformada de Fourier, observou-se que quando a ionização por impacto de elétrons é feita com energias superiores a 10eV ocorre ao longo do tempo o aparecimento do íon de massa M+1. Verificou-se também que a proporção do produto M+1 e do fragmento resultante de dissociação após a reação completar-se aumenta com maiores energias e dissociação, e independe da pressão e da intensidade da radiação térmica que produz a dissociação. Com estes resultados iniciais conclui-se que no processo de ionização nas condições usadas cria-se dois isômeros diferentes: as formas cetônica e enólica do íon molecular de acetofenona. Existem dados experimentais relatando que a forma enólica do íon em estudo é mais estável do que a forma cetônica, mas nada sabe-se a respeito de um possível mecanismo que levaria de uma estrutura a outra durante o processo de ionização, e se este mecanismo seria competitivo com o altamente favorável processo de dissociação (perda de um radical metila) que normalmente observa-se com a acetofenona.

Com o objetivo de determinar o mecanismo do rearranjo recorreu-se a experimentos com diferentes formas de acetofenona deuteradas e fluoradas, e iniciou-se uma série de cálculos teóricos *ab-initio*. No caso dos experimentos com acetofenona totalmente deuterada no anel e totalmente deuterada no grupo metila observou-se que ocorre tanto o aparecimento do íon molecular M+1 (transferência de próton) quanto de M+2 (transferência de núcleo deutério), indicando que no mecanismo de rearranjo há algum tipo de aleatorização dos hidrogênios ligados no anel e no grupo metila. Com acetofenona totalmente fluorada na metila a reação de transferência de próton não é observada, mas com acetofenona fluorada nas posições orto do anel ela ocorre da forma usual. Estes resultados indicam que apesar de ocorrer a aleatorização quando possível, ela não é necessária ao processo de rearranjo. Um estudo teórico completo deste problema deve incluir um cálculo a nível HF dos dois isômeros estudados e dos possíveis intermediários e estados de transição para obtenção de estruturas iniciais e da ZPE, e posteriormente um cálculo a nível MP2 para obtenção de melhores estruturas e energias. A primeira fase deste estudo já foi concluída, mas para que alguma conclusão válida deste estudo possa ser obtida deve-se concluir a etapa de cálculos MP2. (FAPESP/CNPq)



## ESTUDO DO TRANSPORTE DE CÁTIOS POR UM CICLO-SILOXANO

Trevas dos Santos, Julio M. (PG) e Volpe, Pedro L.O. (PQ)

Depto. de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154, UNICAMP, Campinas/SP, 13083-970

PALAVRAS-CHAVES : SILOXANO, ANÁLISE CONFORMACIONAL, DRC

Sistemas de transportes de cátions metálicos através de membranas líquidas hidrofóbicas (clorofórmio, diclorometano, etc) utilizam, em geral, éteres-coroa como carregadores. Mas a existência de solventes do tipo ciclo-siloxano, como o octametil-ciclo-tetrasiloxano (OMCTS), com estrutura similar a dos éteres-coroa, desperta o interesse em utilizar também tais compostos como carregadores de cátions metálicos. O estudo do transporte de metais alcalino-terrosos por um ciclo-siloxano foi estimulado pelos seguintes fatores:

a) Inexistência de resultados teóricos e experimentais reportados na literatura;

b) Possibilidade de desenvolvimento de um método de separação seletiva de cátions de uma mesma família.

Neste trabalho buscou-se estudar a estabilidade relativa dos cátions  $Ba^{+2}$  e  $Ca^{+2}$  complexados pelo OMCTS. Utilizando-se métodos semiempírico e ab initio, primeiro realizou-se a análise conformacional do ciclo-siloxano. Dessa análise verificou-se que o siloxano apresenta uma cavidade com raio de aproximadamente 1,7 angstroms. Em seguida, nos cálculos de otimização de geometria dos complexos, verificou-se o afastamento dos cátions  $Ba^{+2}$  e  $Ca^{+2}$  do ciclo-siloxano. Para confirmar esse comportamento recorreu-se à coordenada dinâmica de reação (DRC - dynamical reaction coordinate). O procedimento adotado foi, posicionando um cátion no interior da cavidade do ciclo-siloxano, acompanhar a variação de energia em função da trajetória de afastamento.

Os primeiros ensaios experimentais realizados mostraram que o ciclo-siloxano não transporta o cátion  $Ba^{+2}$ , concordando plenamente com os resultados teóricos.

Considerando-se que esses cátions são transportados por éteres-coroa (18-crown-6), pode-se especular uma relação entre raio iônico e raio de cavidade além da influência do número de átomos de oxigênio no anel do ciclo-siloxano.

(CNPq, FAPESP, FAEP/UNICAMP)

**TRATAMENTO DE COORDENADAS NORMAIS DE  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$** 

Trevas dos Santos, Julio M. (PG) e Hase, Yoshiyuki (PQ)

Depto de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154, UNICAMP, Campinas/SP, 13083-970

PALAVRAS-CHAVES :  $M(\text{XY})_4$ , MCG, VFF

A partir das bandas fundamentais observadas experimentalmente, pode-se determinar os valores das constantes de força do composto. Ou de modo inverso, conhecendo-se os valores das constantes de força é possível estimar as posições das bandas fundamentais. Em ambos os casos é fundamental assinalar corretamente a estrutura (e conseqüentemente o grupo pontual) do composto. Conhecendo-se a estrutura, pode-se então escolher o sistema de coordenadas que melhor descreve os movimentos relativos dos núcleos.

O objetivo principal deste trabalho foi o de construir um conjunto de coordenadas de simetria de compostos tetraédricos do tipo  $M(\text{XY})_4$  para utilização no Tratamento de Coordenadas Normais. Com a construção das  $(3N-6)$  coordenadas de simetria elimina-se quaisquer redundâncias. Isso propicia um bom ajuste das constantes de força e por conseqüência valores mais acurados para as bandas fundamentais.

Iniciando o estudo, o sistema para teste escolhido foi o ânion  $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{-3}$ . Em uma primeira etapa, utilizando-se o Método da Coordenada Geradora (MCG), aprimorou-se um conjunto de funções de base para Cu. Através de cálculo ab initio foram obtidos a geometria de equilíbrio e matrix hessiana, utilizados posteriormente no tratamento de coordenadas normais. Na etapa seguinte, utilizando-se Campo de Força de Valência (VFF), foram ajustados valores de constante de força através do tratamento de coordenadas normais.

Os resultados dos cálculos mostraram grande concordância entre os valores teóricos das bandas vibracionais fundamentais e os observados experimentalmente. Pode-se concluir então, que foi gerado um conjunto confiável de coordenadas de simetria de compostos tetraédricos do tipo  $M(\text{XY})_4$ .

(CNPq, FAPESP, FAEP/UNICAMP)

ESTUDO DOS ORBITAIS DE FRONTEIRA  
PARA MOLÉCULAS AROMÁTICAS DO TIPO “PUSH-PULL”

*Cássia C. Turci (PQ), M. Luíza M. Rocco (PQ), Fabianne de P. Cardoso (IC) e Isabel C. S. Girão (IC)*

Inst. de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ - RJ, Brasil, 21910-900

“PALAVRAS-CHAVES” - NITROANILINAS, HÜCKEL ESTENDIDO, HOMO-LUMO

Neste trabalho foram analisados aspectos da estrutura eletrônica das nitroanilinas isoméricas, através de resultados obtidos de cálculos de orbitais moleculares Hückel Estendido realizados para o estado fundamental e estados excitados de camada interna.

Nas nitroanilinas neutras, o HOMO é localizado nos carbonos e no substituinte doador  $\text{NH}_2$ , enquanto o LUMO é localizado no anel e no grupo receptor  $\text{NO}_2$ . Isto expressa a natureza doadora/receptora desses compostos. Em relação a orto- e para-nitroanilinas, o “gap” HOMO-LUMO da meta- é notavelmente menor, consistente com a situação menos favorável em relação à ‘estabilização da ressonância’ de transferência de carga  $\pi$ .

A criação do “core-hole” muda a distribuição eletrônica de diferentes modos. Se um “core-hole” N 1s é criado no grupo  $\text{NH}_2$ , os níveis com grande caráter  $\text{NH}_2$  tornam-se mais estáveis em relação àqueles níveis localizados no anel de carbono ou no grupo  $\text{NO}_2$ . Nesta situação, a distribuição de carga no HOMO muda enquanto o LUMO terá praticamente formato análogo aos das moléculas neutras. Ao mesmo tempo, o “core-hole” no substituinte doador aumenta o “gap” HOMO-LUMO. De outro lado, se o “core-hole” é criado no N ou O do grupo  $\text{NO}_2$ , os orbitais com caráter  $\text{NO}_2$  ficam mais estáveis. Neste caso, o “gap” HOMO-LUMO diminui, facilitando a transferência de carga doador  $\rightarrow$  receptor intramolecular com relação ao estado neutro. Em ambos os tipos de excitação do caroço, as espécies meta seguem um modelo similar, mas com o “gap” HOMO-LUMO menor, refletindo menor estabilização da ressonância. A situação é marcadamente diferente quando o cálculo é realizado com o grupo  $\text{NH}_2$  fora do plano, visando quebrar a deslocalização  $\pi_{\text{C=C}}/\pi_{\text{NO}}$  sobre o  $\text{NH}_2$ . Na geometria não-planar, as mudanças com a localização do “core-hole” igualam-se àquelas vistas na geometria planar, mas o “gap” HOMO-LUMO é similar em todos os três isômeros, consistente com a remoção do componente de deslocalização  $\pi$  de transferência de carga. (FINEP)

**PREVISÃO TEÓRICA DE UMA NOVA FORMA DE NITRETO DE CARBONO**

M.C. dos Santos (PQ), M. Pickholz (PG), and F. Alvarez (PQ)

Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas

PALAVRAS-CHAVE: FULERENOS, NITRETO DE CARBONO, CÁLCULOS SEMI-EMPÍRICOS

Nos últimos anos diversas formas inorgânicas novas de carbono têm sido sintetizadas ou desenhadas em computador. Dois exemplos clássicos são os “carbonos moleculares”  $C_{60}$  e estruturas relacionadas, descobertos há aproximadamente 12 anos, e as formas de nitreto de carbono,  $\alpha$ - e  $\beta$ - $C_3N_4$ , previstas teoricamente, baseadas nas estruturas de nitreto de silício. Esses nitretos de carbono deveriam apresentar propriedades semelhantes às do diamante, e por isso têm gerado um grande número de trabalhos, tanto teóricos como experimentais. Diversos grupos experimentais têm procurado sintetizá-los, sem sucesso até o momento. Apresentamos nesse trabalho o desenho computacional de uma forma molecular de  $C_3N_4$ , onde prevemos a estrutura eletrônica e conformacional, e prováveis formas cristalinas, baseado em um conjunto de técnicas teóricas, incluindo os semi-empíricos AM1 e ZINDO-CI. Possíveis rotas de síntese são também sugeridas. A estrutura possui 56 átomos ligados na forma de uma “gaiola” de simetria  $C_{4h}$ . A estrutura do fulereno  $C_{60}$  foi investigada dentro da mesma metodologia para comparação. A realização experimental dessa estrutura poderia levar à síntese dos nitretos de carbono.

Apoio: CNPq, FAPESP e FINEP.

## FORÇA DE OSCILADOR ÓTICA E GENERALIZADA PARA EXCITAÇÕES VIBRÔNICAS DE VALÊNCIA DO CO

*Alexandre B. da Rocha\*(PG), Itamar Borges Jr\*\* (PG) e Carlos E. Bielschowsky(PQ)\**

\* Departamento de Físico-Química, Instituto de Química (UFRJ)

\*\*Departamento de Física Nuclear, Instituto de Física (UFRJ)

### PALAVRAS CHAVES: ESPECTROSCOPIA. FORÇA DO OSCILADOR ÓTICA E EXCITAÇÃO ELETRÔNICA

A espectroscopia ótica do monóxido de carbono, dado sua importância em diversos processos físico-químicos, vem sendo objeto de inúmeros trabalhos experimentais e teóricos. Ainda assim, apenas as intensidades das bandas vibrônicas do estado  $A^1\Pi$  possuem resultados considerados consistentes. Medidas experimentais e cálculos teóricos para a força do oscilador ótica dos demais estados apresentam discordâncias significativas como mostra a tabela 1 para os estados  $A^1\Sigma^+$  e  $B^1\Sigma^+$ .

Do ponto de vista da determinação da força de oscilador generalizadas por impacto de elétrons rápidos, dispõe-se de um reduzido número de trabalhos, citando-se em especial os trabalhos experimentais de Lassetre *et al.* e Kanik *et al.*, respectivamente nas energias de impacto de 1 e 0.1 KeV e o trabalho teórico de Chung e Lin<sup>(1)</sup>.

Estamos determinando a força do oscilador ótica e generalizada para diversas excitações vibrônicas aos estados  $A^1\Pi$ ,  $B^1\Pi$ ,  $A^1\Sigma^+$  e  $B^1\Sigma^+$ , que apresentam as maiores contribuições ao espectro de valência do CO.

Os estados eletrônicos são descritos adiabaticamente através de uma função de onda *ab-initio* Hartree-Fock seguido de Interação de Configurações (HF-CI). Os estados fundamental e excitados são considerados de forma independente. Os elementos de matriz referentes às propriedades são calculados ao longo da curva de potencial, sem utilizar a aproximação de Franck-Condon.

Obtivemos uma força do oscilador ótica para a soma das excitações vibracionais ao estado final  $A^1\Pi$  de 0,2293 e  $E^1\Pi$  de 0,0602 em bom acordo com recentes resultados experimentais e teóricos.

TABELA 1 - EXCITAÇÕES VIBRÔNICAS AOS ESTADOS  $B\Sigma^+$  e  $C\Sigma^+$  DO CO

FONTE / estado vibrônico	$B^1\Sigma^+$	$C^1\Sigma^+$
	0-0	0-1
Aarts and de Heer; J. Chem. Phys. 52, 1597 (1971)	1,50	16,0
Lassetre and Skerbele; J. Chem. Phys. 54, 1597 (1971)	1,53	16,3
Lee and Guest; J. Phys. B14, 3415 (1981)	0,24	1,27
Letzelter et al; Chem. Phys. 114, 273 (1987)	0,45	6,19
Kirby and Cooper; J. Chem. Phys. 90, 4895 (1989)	0,21	11,8
Chan, Cooper and Brion; Chem. Phys. 170, 123 (1993)	0,80	11,7
Kanik et al; Phys Rev. A51, 2067 (1995)	1,15	15,4

(1) S. Chung, C. C. Lin, Phys. Rev. A 9, 1954 (1974)

(Capes, CNPq)

## ESTUDO AB INITIO DE CONFORMEROS DA ALFA ALANINA EM MEIO AQUOSO

**Aguinaldo Robinson de Souza** (PQ) GCEC, Departamento de Química, **Julio Ricardo Sambrano** (PG) Departamento de Matemática, Faculdade de Ciências, UNESP, Campus de Bauru. **Elson Longo** (PQ) LIEC, Departamento de Química, UFSCar, São Carlos. **J.J. Queralt** (PQ) **J. Andres** (PQ), Departamente de Ciencies Experimentals, Universitat Jaume I, Castelló, Espana.

Palavras Chaves: Alfa alanina, Ab Initio, Efeitos de Solvente, Conformeros.

Os aminoácidos de fórmula geral  $H_2CHR\text{COOH}$ , são as moléculas que formam as cadeias polipeptídeas das proteínas fibrosas e globulares, e ocorrem naturalmente na conformação alfa. Em solução aquosa as espécies carregadas:  $(+H_3NCHR\text{COOH})$ ,  $(+H_3NCHR\text{COO}^-)$  e  $(H_2NCHR\text{COO}^-)$  podem existir em equilíbrio, dependendo do pH da solução. Essas biomoléculas são divididas em três categorias: hidrofóbicas, hidrofílicas e aminoácidos especiais. A alfa alanina é o aminoácido que ocorre com maior frequência (9%) e geralmente é encontrado no interior das proteínas. Aminoácidos existem como zwitterions no estado cristalino e em solução. Quando em solução sofrem interações do tipo eletrostática, polarização e pontes de hidrogênio com o solvente. Desse ponto de vista realizamos um estudo ab initio da alfa alanina ( $H_2NCH\text{CH}_3\text{COOH}$ ) em sua forma neutra e de zwitterion com o objetivo de caracterizar as propriedades conformacionais e eletrônicas de cinco isômeros. A simulação computacional foi realizada ao nível ab initio Hartree-Fock utilizando o conjunto de funções de base 6-312G\*\* e 6-31++G\*\* incluindo a energia de correlação mediante a metodologia de Moller-Plesset (MP2) com as bases 6-31++G\*\*. Uma otimização via gradientes foi aplicada incluindo o efeito do solvente:  $H_2O$ . O solvente foi tratado como um meio contínuo mediante o campo de reação autoconsistente (SCRF) com expansões multipolares; o soluto foi introduzido numa cavidade elíptica. Para a alfa alanina neutra no vácuo encontramos uma energia total de  $E(\text{HF}) = -321.86$  e na presença de solvente  $E(\text{HF}) = -321.88$ . No caso da alfa alanina carregada positivamente  $(+H_3NCH\text{CH}_3\text{COOH})$  na presença de solvente  $E(\text{HF}) = -321.69$ . Quando comparamos os resultados em meio aquoso com os resultados na vácuo observamos alterações significativas nas energias relativas dos conformeros e também alterações nas suas respectivas geometrias. (CNPq - CAPES)

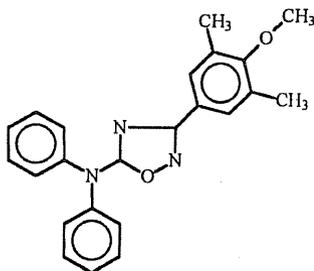
## APLICAÇÃO DO MODELO DE HANSCH AO ESTUDO QSAR DA ATIVIDADE ANTIINFLAMATÓRIA DE 1,2,4-OXADIAZÓIS

Gustavo M. Seabra (IC), Rajendra M. Srivastava (PQ) e Alfredo M. Simas (PQ)

Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco

**PALAVRAS-CHAVES:** OXADIAZOL, QSAR, ANTIINFLAMATÓRIO

Neste trabalho, buscamos obter correlações quantitativas entre a estrutura e a atividade antiinflamatória em 1,2,4-oxadiazóis. Para isso, utilizamos um conjunto de 19 moléculas, dentre as quais 14 foram obtidas na literatura e 5 foram sintetizadas por nós e testadas no Laboratório de Biofísica de nossa Universidade. A abordagem do problema foi feita de acordo com o modelo proposto por Hansch, para o qual a atividade biológica é a soma de duas partes: uma de fatores eletrônicos e outra devida à lipofilicidade. Para os parâmetros de lipofilicidade, utilizamos o programa CLOGP, que calcula o coeficiente de partição octanol/água dos compostos baseado no método da fragmentação. Por sua vez, os parâmetros eletrônicos foram calculados a partir de uma análise de componentes principais sobre quinze descritores eletrônicos obtidos com o programa MOPAC 93 utilizando o método semi-empírico AM1. Assim, foi possível encontrar uma série de equações, dentre as quais três foram analisadas com mais detalhes graças à sua maior significância estatística em comparação com as demais. Obtivemos quatro novas estruturas que devem apresentar boa atividade antiinflamatória. A melhor delas (ver figura abaixo) apresenta uma atividade antiinflamatória predita maior que as de todos os outros 1,2,4-oxadiazóis testados.



(PET/CAPES, CNPq, FINEP, PADCT, FACEPE)

## ESTUDO DE DÍMEROS DE METALOPORFIRINAS PARA TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS FÓTON-INDUZIDA

C.F. Portela (PQ)<sup>1</sup>, M. Braga (PQ)<sup>1\*</sup>, J. Brunckova (PQ)<sup>2</sup>, J.L. Richards (PQ)<sup>2</sup>, B. Schöllhorn (PQ)<sup>2</sup>, Y. Iamamoto (PQ)<sup>3</sup>, D. Magde (PQ)<sup>2</sup>, T.G. Traylor (PQ)<sup>2\*</sup> e C.L. Perrin (PQ)<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Fundamental, UFPE, Recife, PE

<sup>2</sup>Department of Chemistry and Biochemistry, UCSD, La Jolla, CA

<sup>3</sup>Departamento de Química, FFCLRP, USP, Ribeirão Preto, SP

Palavras-chaves: metaloporfirinas, transferência de elétrons, dímeros de porfirinas.

Na última década, um grande número de trabalhos, teóricos e experimentais, foi dedicado ao estudo da dinâmica da transferência de elétrons tanto em proteínas como em compostos modelo. Dímeros de porfirina-quinona têm sido estudados extensivamente do ponto de vista de transferência de elétrons fóton-induzida (PET). Contudo, bem menos informação encontra-se disponível para zincoporfirinas ligadas covalentemente a ferroporfirinas através de um espaçador rígido.<sup>1,2</sup> McLendon e colaboradores estudaram PET numa série de dímeros<sup>1</sup> de Zn,Fe porfirinas contendo um, dois ou três grupos fenil como ponte. Therien et al.<sup>2</sup> sintetizaram dímeros de metaloporfirinas para avaliar o efeito do acoplamento eletrônico nas ligações  $\sigma$ ,  $\pi$  e nas pontes de hidrogênio. Aqui nós reportamos resultados de PET numa nova série de sistemas supramoleculares onde as metaloporfirinas de Zn(II) e Fe(III) estão conectadas rigidamente por anéis alifáticos contendo pares de elétrons. O método sintético utilizado nos permitiu efetuar várias modificações sistemáticas, tais como tipo e comprimento do espaçador, metal central e diferença de potencial redox entre doador e receptor de elétron. Enquanto uma zincoporfirina funciona como o doador de elétrons, uma porfirina contendo ferro (III) como átomo central é o receptor de elétrons. A utilização de diferentes espaçadores rígidos, como piperazina, biciclo[2.2.2]octano(1,4)diamina, bipiperidina, 5 $\alpha$ -androstane-3 $\beta$ ,17 $\beta$ diamina e piperazina-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>F<sub>4</sub>-piperazina permitiu a investigação de como a constante de velocidade de transferência de elétrons fóton-induzida,  $k_{ET}$  varia com a distância doador/receptor de elétrons. Nestes dímeros a distância entre os carbonos *meso* variou de 14,4 Å a 27,3 Å. Através de supressão de fluorescência se observou que  $k_{ET}$  diminuiu de um fator de 165 quando a distância aumentou 13 Å. Este decaimento exponencial lento ( $\beta = 0.35$ ) é indicativo de uma atenuação muito fraca do acoplamento eletrônico com a distância.

1. A. Helms; D. Heiler; G. McLendon, *J. Am. Chem. Soc.* 114, 6227 (1992).

2. P.J.F. de Rege; S.A. Williams; M.J. Therien, *Science* 269, 1409 (1995).

\* Manuel Braga e Teddy G. Traylor ("in memoria")

(FACEPE, NSF)

## IONIZAÇÃO DA MOLÉCULA DE CHF<sub>3</sub> POR IMPACTO ELETRÔNICO.

Ivana Pereira Sanches (PG) e I. Iga (PQ)\*

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, Caixa Postal 676, CEP 13565-905, São Carlos, SP, Brasil.

### PALAVRAS-CHAVES: SEÇÃO DE CHOQUE, IONIZAÇÃO, FLUOROFÓRMIO

Valores absolutos de seções de choque de ionização (SCI) de moléculas poliatômicas por impacto de elétrons são necessários em diversas aplicações.<sup>1</sup> Por exemplo, na indústria de semicondutores a otimização de reatores utilizados no processamento de materiais requer estes valores como dados de entrada para cálculos de modelamento de características operacionais de plasmas.<sup>2,3</sup> Há entretanto escassez<sup>4,5</sup> de dados para moléculas de interesse. Embora as espécies tradicionalmente usadas na indústria de semicondutores tais como o SiH<sub>4</sub> e CF<sub>4</sub><sup>6</sup> foram mais estudadas e as respectivas seções de choque são em geral bem conhecidas, a situação é diferente para as moléculas que estão cogitadas como substitutas. Presentemente, há ênfase em ensaios com substâncias que não representem ameaça à camada de ozônio ou que não agravem significativamente o efeito estufa. Nesta perspectiva enquadra-se o fluorofórmio (CHF<sub>3</sub>)<sup>4</sup> que pode vir a substituir o gás CF<sub>4</sub> como fonte de átomos de flúor no processamento de materiais. Apesar do CF<sub>4</sub> não atacar a camada de ozônio ele agrava o efeito estufa, pois seu tempo de vida na atmosfera é de cerca de 50.000 anos. O fluorofórmio absorve o dobro da intensidade da radiação infravermelha em relação ao CF<sub>4</sub> porém o seu tempo de permanência na atmosfera é cerca de 330 vezes menor. Para o CHF<sub>3</sub> as seções de choque de vários processos da interação com elétrons são praticamente inexistentes.<sup>6</sup> Apesar de que os valores de SCI foram medidos<sup>7,8</sup> no intervalo de 20 a 120 eV, há discrepâncias e mais investigações são necessárias.<sup>6</sup>

Nesse sentido, estamos realizando estudos de ionização por impacto eletrônico para esta molécula em arranjo experimental de feixes cruzados. Utilizou-se canhão de elétrons pulsado com colimação magnética e espectrômetro de massas por tempo de voo. Na figura 1 é mostrado o espectro de massas obtido à energia incidente de 70 eV. Os resultados mostram que são formados os ions CF<sub>3</sub><sup>+</sup>, (CHF<sub>2</sub><sup>+</sup>+CF<sub>2</sub><sup>+</sup>) e (CHF<sup>+</sup>+CF<sup>+</sup>) e que a espécie di-fluorada é a mais abundante em acordo

com Poll e cols.,<sup>7</sup> oposto às observações de Sugai e cols.<sup>8</sup> Os valores medidos de intensidades estão sendo calibrados à escala absoluta pela técnica de fluxo relativo.<sup>9</sup> Os valores absolutos serão discutidos e apresentados na conferência.

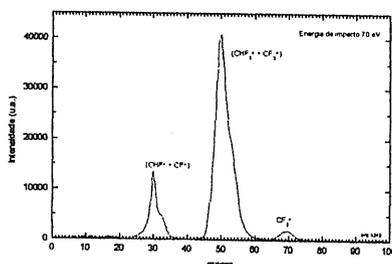


Fig. 1. Espectro de massas de fluorofórmio (CHF<sub>3</sub>). Agradecemos o apoio de CNPq, FAPESP, FINEP-PADCT e CAPES-PADCT.

#### Referências

1. "Electron Impact Ionization", T. D. Märk and G. H. Dunn eds., Cap. 9, pp. 320-374, Springer-Verlag, Wien-New York, 1983.
2. "Plasma Etching, An Introduction", Dennis M. Manos and Daniel L. Flamm eds., Academic Press, 1989.
3. G. S. Oehrlein, *Phys. Today* **39**, 26 (1986).
4. A. Garscaden, *Z. Phys. D: At. Mol. and Clusters* **24**, 1 (1992).
- 5 "Database Needs for Modeling and Simulation of Plasma Processing", National Academy Press, Washington, D. C., 1996.
6. L. G. Christophorou et. al. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Oct. 1996.
7. H. U. Poll and J. Meischner, *Contrib. Plasma Phys.* **27**, 359 (1987).
8. M. Goto et. al., *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 3602 (1994).
9. S. K. Srivastava et. al., *J. Chem. Phys.* **63**, 2659 (1975).

## LARGE AMPLITUDE VIBRATIONS IN THE HF...ClF COMPLEX

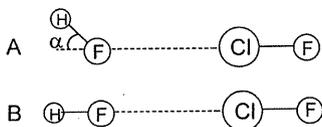
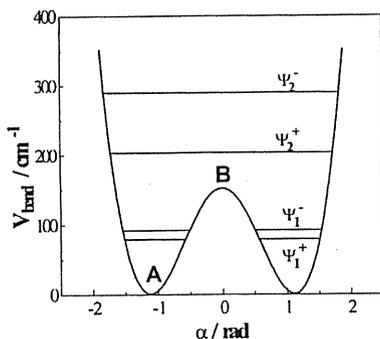
Stella M. Resende (PG), Josefredo R. Pliego Jr (PG) and Wagner B. De Almeida (PQ)

Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular

Departamento de Química, ICEX, UFMG, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brasil

PALAVRAS-CHAVES: TUNNELING, VAN DER WAALS COMPLEXES, *AB INITIO*

The intermolecular large amplitude motions of the HF...ClF complex were studied theoretically. The *ab initio* intermolecular potential energy surface, calculated at the MP2/DZ+(2d1f/2p1d)//HF/DZP level of theory including BSSE correction, was used in the solution of the dynamical equations. The frequency for the van der Waals stretching and the frequency and the intensity of the HF...Cl bending were calculated. The frequency results were compared with reported theoretical and the experimental harmonic values. The harmonic stretching frequency calculated is  $97.60\text{ cm}^{-1}$ , which is in excellent agreement with the experimental harmonic value of  $100 \pm 2\text{ cm}^{-1}$ . The frequency value calculated including anharmonicity is  $89.38\text{ cm}^{-1}$ . The calculated fundamental frequency of the HF...Cl bending



vibration is  $13.12\text{ cm}^{-1}$ , while harmonic *ab initio* calculations predicted a value of  $72\text{ cm}^{-1}$ . This significant difference is due to tunneling motion through the HF...Cl angle, which has a barrier to internal rotation of  $151\text{ cm}^{-1}$ , like is shown in the figure. The figure also shows the calculated energy levels and the minimum (A) and the transition state (B) structures. The intensities of these transitions at two temperatures have also calculated. At 10 K, only the fundamental transition is significant, whereas the hot band transition of  $81.30\text{ cm}^{-1}$  between the third and fourth levels dominates the spectrum at 300 K.

(CNPq, FAPEMIG, PADCT, PRPq-UFMG)

## TEORIA DO FUNCIONAL DA MATRIZ DENSIDADE REDUZIDA DE ORDEM 1

Nivan Bezerra da Costa Jr.<sup>1</sup> (PG) e Alfredo Mayall Simas (PQ)<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe

<sup>2</sup>Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco

*PALAVRAS-CHAVES: funcional da densidade, matriz densidade, orbitais naturais*

Anteriormente [VIII SBQT, nov. de 1995, Caxambu, livro de resumos, p. 96] mostramos, para o caso do átomo de hélio, que é possível reproduzir exatamente a matriz densidade reduzida de ordem 1 (matriz 1) de um cálculo CI completo acrescentando-se um potencial, que denominamos de estímulo à correlação, às equações de Hartree-Fock-Roothaan na mesma base para cada estado eletrônico e permitindo que os números de ocupação se tornem fracionários no intervalo [0,1]. Introduzimos para isto o conceito auxiliar de energia do orbital natural. No ano seguinte mostramos, na 19ª Reunião anual da SBQ, que o espaço gerado pelos elementos da matriz que representa o potencial de estímulo à correlação,  $L[\gamma(\vec{r}, \vec{r}')] ]$  em conjunto com as energias dos orbitais naturais, de dimensão  $(N^2 + 3N)/2$ , apresenta uma redução nesta sua dimensão para apenas  $N - 1$ , onde  $N$  é o número de funções de base. Como consequência desta redução, o nosso método possui uma dependência com o conjunto de base semelhante à do método Hartree-Fock. A dificuldade que restava era determinar a forma do funcional deste potencial de estímulo à correlação. Neste último ano desenvolvemos uma metodologia para buscar vencer este problema. A idéia central baseia-se no fato de que estes funcionais são sobre a matriz 1, o que possibilita sua forma ser uma combinação de funcionais que atuam simultaneamente sobre as densidades de carga e de momento eletrônico.

Neste trabalho relatamos o funcional aproximado, por nós encontrado, e que tem a seguinte forma:

$$L[\gamma(\vec{r}, \vec{r}')] \equiv L[\rho, \pi] = c_1 \rho^{e_1} + c_2 |\nabla \rho|^{e_2} + c_3 |\nabla^2 \rho|^{e_3} + c_4 \pi^{e_4} + c_5 |\nabla \pi|^{e_5} + c_6 |\nabla^2 \pi|^{e_6}$$

onde os  $c_i$  são coeficientes lineares e os  $e_i$  são expoentes. Os resultados mostram que a concordância é satisfatória entre os valores encontrados para as matrizes de estímulo à correlação exatas e os valores obtidos via funcional e que a mesma aumenta à medida que cresce a base. (CNPq, FINEP, FACEPE, PADCT).

**Sólitons em Cadeias Poliméricas: Investigando o Efeito da Carga nas Polarizações e Geometria.**

Demétrio A. da Silva Filho (PG) e Celso P. de Melo (PQ)

Departamento de Física - Universidade Federal de Pernambuco

**PALAVRAS CHAVES:** Sólitons, Polarizabilidades, polienos

Diante do potencial uso de polímeros orgânicos em dispositivos de ótica não-linear, a determinação comportamento limite com o aumento da cadeia das propriedades de uma determinada família de moléculas é hoje um tópico de grande interesse. Neste trabalho apresentamos um estudo comparativo a nível *ab initio* (base 6-31G) da estrutura eletrônica, da geometria e das polarizabilidades de cadeias poliênicas  $C_{2n+1}H_{2n+3}^+$  e  $C_{2n+1}H_{2n+3}$ , com  $n < 16$ . Essas cadeias podem ser entendidas, respectivamente, como portadoras de um defeito conformacional do tipo sóliton carregado positiva ou negativamente. Nossos cálculos indicaram que para estas duas famílias, enquanto as polarizabilidades de ordem par ( $\alpha$  e  $\gamma$ ) têm uma evolução bastante semelhante, as polarizabilidades ímpares ( $\mu$  e  $\beta$ ) se comportam de modo bastante distinto. Um estudo da diferença de geometria destes compostos também será apresentado, quando o *ângulo característico de arqueamento* e o *comprimento típico para o sóliton* são comparados. Cálculos para cadeias maiores (ou seja, para  $n > 16$ ), utilizando a técnica de Campo Finito (que se mostrou confiável para a predição das polarizabilidades dessas moléculas) estão sendo desenvolvidos no momento.

(CAPES, CNPq, FACEPE, FINEP, CENAPAD-NE, CENAPAD-SP, CRAY/CESUP)

## INTERAÇÕES DE SUPER-TROCA EM $MgTiOBO_3$

Maria Matos (PQ) e E.V. Anda (PQ)

Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

**PALAVRAS-CHAVES:** SUPER-TROCA, OXO-BORATOS, MAGNETISMO HEISENBERG

Oxo-boratos de metais de transição recentemente sintetizados<sup>1</sup> apresentam interessantes propriedades magnéticas. Medidas de susceptibilidade magnética mostraram que uma série desses materiais (warwickitas),  $MgTiOBO_3$ ,  $MgCrOBO_3$ ,  $MgFeOBO_3$ ,  $ScNiOBO_3$  e  $ScMnOBO_3$  constituem sistemas do tipo REHAC (Random Exchange Heisenberg Antiferromagnetic Chain), i. e., são sistemas cujo comportamento magnético é basicamente unidimensional. No entanto, a temperaturas suficientemente baixas um *crossover* dimensional é observado, onde o sistema passa a apresentar características 3D. A estrutura das warwickitas contém *fitas* formadas de octaedros de oxigênio, que por sua vez contêm íons metálicos di e tri valentes no seu interior, que se estendem ao longo de todo o material. As propriedades 1D provêm de interações metal-metal *intra-fita* enquanto que as características 3D se devem a interações *inter-fitas*, muito mais fracas.

Dois trabalhos recentes<sup>2,3</sup>, utilizando o método extended Hückel e de Hubbard mostraram a natureza uni-dimensional<sup>2</sup> da warwickita e determinaram a importância de interações elétron-elétron para reproduzir o caráter isolante desse tipo de material<sup>3</sup>. Neste trabalho calculamos a constante magnética  $J$  de Heisenberg, partindo de um cálculo extended Hückel numa unidade de  $MgTiOBO_3$  que contém os íons de Ti no interior de octaedros adjacentes, nas configurações *intra-fita* e *inter-fita*. A interação e-e é introduzida de modo perturbativo que requer o cálculo de integrais de 2,3 e 4 centros. Resultados preliminares estão de acordo com a existência de interação antiferro, prevista experimentalmente, e sugerem que as interações magnéticas são de super-troca em ambos os casos, com diferenças no valor da constante  $J$ . Pretende-se obter um valor estimativo para essa constante a fim de verificar se o método utilizado reproduz a tendência observada nos vários tipos de warwickitas estudados experimentalmente.

1. FERNANDES, R.B. GUIMARÃES, M.A. CONTINENTINO, H.A. BORGES, J.V. VALARELLI, A. LACERDA. Titanium III Warwickites: A Family of One-Dimensional Disordered Magnetic Systems", *Physical Review B* 50, N. 22, 16754-16757 (1994)
2. MATOS, M.; HOFFMANN, R.; LATGÉ, A.; ANDA, E.V. Warwickites: Electronic Structure and Bonding. *Chemistry of Materials* 8(9):2324:2330 (1996)
3. MARCUCCI, D.C.; LATGÉ, A.; ANDA, E.V.; MATOS, M.; FERNANDES, J.C. Electronic calculations on the  $MgTiOBO_3$  warwickite: a real-space renormalization approach. *Phys. Rev. B* (aceito)

## TENDÊNCIA NA FORÇA DO ACOPLAMENTO ELÉTRON-FÔNON NA SÉRIE DOS ÍON LANTANÍDEOS: UMA INVESTIGAÇÃO TEÓRICA

<sup>1</sup>Angela F. Campos (PQ), <sup>2</sup>Celso de Mello Donegá (PQ), <sup>2</sup>Oscar L. Malta (PQ)

<sup>1</sup>Departamento de Química - UFRPE

<sup>2</sup>Departamento de Química Fundamental - CCEN - UFPE

PALAVRAS-CHAVE; TENDÊNCIA, VIBRÔNICO, LANTANÍDEO

Do ponto de vista experimental, a tendência na força do acoplamento elétron-fônon (vibrônico) na série dos íons lantanídeos tem sido sujeita a várias investigações. Os resultados atuais e relevantes neste sentido mostram que os íons lantanídeos apresentam um acoplamento vibrônico forte no início ( $\text{Pr}^{+3}$ ,  $\text{Nd}^{+3}$ ) e fim da série ( $\text{Er}^{+3}$ ,  $\text{Tm}^{+3}$ ) e fraco no meio ( $\text{Eu}^{+3}$ ,  $\text{Gd}^{+3}$ ). Diante disto, pareceu-nos importante investigar teoricamente este comportamento. Dentre os modelos teóricos existentes, o modelo de Malta [1] foi escolhido pois tem demonstrado ser o mais satisfatório no estudo das intensidades vibrônicas em compostos com íons lantanídeos. Os sistemas estudados foram as transições  $^3\text{P}_0 \rightarrow ^3\text{H}_4$ ,  $^6\text{P}_{7/2} \rightarrow ^8\text{S}_{7/2}$ ,  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ,  $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$  dos íons  $\text{Pr}^{+3}$ ,  $\text{Gd}^{+3}$ ,  $\text{Eu}^{+3}$  e  $\text{Tm}^{+3}$  respectivamente. Os resultados obtidos destes cálculos encontram-se na tabela abaixo:

Composto	$\text{Pr}^{+3}$		$\text{Gd}^{+3}$		$\text{Eu}^{+3}$		$\text{Tm}^{+3}$	
	Avib( $\text{s}^{-1}$ )		Avib( $\text{s}^{-1}$ )		Avib( $\text{s}^{-1}$ )		Avib( $\text{s}^{-1}$ )	
	teór.	exp.	teór.	exp.	teór.	exp.	teór.	exp.
$\text{LiYF}_4$	750	100	2.9	6	2.8	-	240	650
$\text{YOCl}$	5190	4600	14	114	1.0	-	1122	850
$\text{Na}_5\text{La}(\text{WO}_4)_4$	2903	1400	88	-	54	-	804	1100

Os resultados acima mostram que há uma boa concordância entre teoria e experimento quanto a tendência na força do acoplamento elétron-fônon nos íons lantanídeos.

[1]- O. L. Malta, J. Phys. Chem. Solids. **56** (1995) 1053.

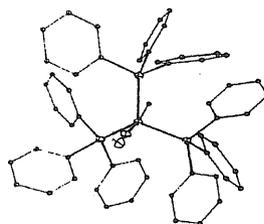
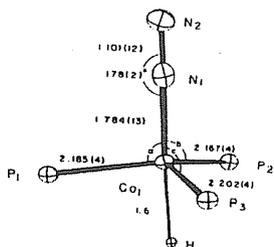
CNPq, FACEPE

## Configuração Eletrônica e as Ligações Co-N<sub>2</sub> e Co-H no Hidrido-di-nitrogênio(fenilfosfina)Cobalto(I)

Paulo Corrêa de Mello (PQ)

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - Departamento de Química

configuração eletrônica - fixação de nitrogênio - catálise



Hidridodinitrogênio-tris(fenilfosfina)cobalto(I)

A estrutura eletrônica do hidridodinitrogênio-tris(fenilfosfina)cobalto(I) foi calculada com o objetivo de determinar a natureza da ligação Co-N<sub>2</sub>, Co-H e a possível influência dos ligantes neste tipo de ligação. Dois tipos de cálculos foram realizados, um com todos os átomos e coordenadas determinadas experimentalmente, e um outro com um número reduzido de átomos. Também foram realizados cálculos com e sem o dinitrogênio e hidrogênio, respectivamente.

Uma análise dos resultados dos dois cálculos mostra:

- variação na densidade eletrônica nos orbitais *d* do cobalto
- densidade eletrônica assimétrica nos nitrogênios
- alta densidade eletrônica no H ligado ao cobalto
- a não influência dos átomos de fósforo

A alta densidade eletrônica no átomo de hidrogênio explica porque este composto é um catalisador precursor na hidrogenação, isomerização e polimerização de olefinas.

### Referências

Joseph Chatt, Jonathan R. Dilworth e Raymond L. Richards  
*Recent Advances in the Chemistry of Nitrogen Fixation*  
Chemical Reviews 78(6), 589 (1978)

Betty R. Davis, Nicholas C. Payne e James A. Ibers  
*The Bonding of Molecular Nitrogen. I. The Crystal and Molecular Structure of Hydridodinitrogen-tris(triphenylphosphine)cobalt (I)*  
Inorg. Chem. 8(12), 2719 (1969)

(FINEP/BID, FAPERJ)

## UM MECANISMO GENERALIZADO PARA A DISSOCIAÇÃO DE MOLÉCULAS SIMPLES EM SUPERFÍCIES DE METAIS DE TRANSIÇÃO 3d

T.C. Guimarães(PG)<sup>1</sup>, C.A. Taft (PQ)<sup>2</sup> e A.C. Pavão (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química Fundamental, UFPE, <sup>2</sup>CBPF - RJ

PALAVRAS CHAVES: MECANISMO DE DISSOCIAÇÃO, METAIS DE TRANSIÇÃO, SUPERFÍCIES

O modelo de mecanismo baseado na Teoria da Ressonância Não-Sincronizada das Ligações Covalentes [1] inclui os mecanismos específicos mais citados na literatura, ou seja, efeito *stark*, *through-metal*, geométrico, transferência de carga direta promotor-molécula e rehibridização da ligação metal-molécula para  $sp^2$ . Esses mecanismos procuram explicar a influência dos promotores e venenos na dissociação das moléculas diatômicas nas superfícies dos metais de transição. Mostramos neste trabalho que as mudanças observadas nas frequências de estiramento das moléculas adsorvidas são, geralmente, o resultado de um efeito sinérgico com importâncias relativas diferentes para cada sistema. A influência dos promotores na dissociação do CO sobre a superfície do Cu(001) é analisada através de cálculos *ab-initio* Hartree-Fock ECP com *clusters*  $Cu_{12}K_2CO$ ,  $Cu_{12}CO$ , com as moléculas adsorvidas nas orientações perpendicular e paralela. Para dissociação do  $N_2$  em Cr(110), utilizamos os *clusters*  $Cr_3Ca_2N_2$ ,  $Cr_4CaN_2$ ,  $Cr_4MgN_2$  e  $Cr_5N_2$ , em várias orientações. Nos 12 sistemas foram observados: acréscimos nas distâncias C-O e N-N, nas transferências de carga superfície  $\rightarrow$  CO e  $N_2$ , nas energias de Fermi, assim como reduções nas distâncias do substratos para as moléculas adsorvidas e nas frequências de estiramento C-O e N-N. O presente modelo explica claramente todos os efeitos conseqüentes da adição de promotores tanto nos sistemas onde são coadsorvidos com as moléculas simples, quanto nos sistemas onde são incluídos na rede cristalina do catalisador. O modelo descreve a reação de dissociação em toda sua extensão e permite visualizar os mecanismos sugeridos pelas diversas equipes como estudos complementares que convergem para um único mecanismo, simples e preciso, o da ressonância não-sincronizada das ligações covalentes.

1. T.C. Guimarães, A.C. Pavão, C.A. Taft e W.A. Lester, Jr., *Phys.Rev.B* 00,00 (1997)

## UM ALGORITMO ESTOCÁSTICO PARA PREDIÇÃO DE ESTRUTURAS DE PEPTÍDEOS BASEADO NO ACOPLAMENTO GSA-RAMACHANDRAN

*<sup>1,2</sup>Marcelo A. Moret (PG), <sup>2</sup>Pedro G. Pascutti (PQ), <sup>3</sup>Kleber C. Mundim (PQ) e <sup>2</sup>Paulo M. Bisch (PQ)*

<sup>1</sup>Departamento de Ciências Exatas - Universidade Estadual de Feira de Santana

<sup>2</sup>Instituto de Biofísica - Universidade Federal do Rio de Janeiro

<sup>3</sup>Instituto de Física - Universidade Federal da Bahia

PALAVRAS-CHAVE: SIMULATED ANNEALING, GENERALIZED THERMOSTATISTICS, RAMACHANDRAN DIAGRAM.

É bem estabelecido que conformações de proteínas são limitadas por contatos de Van der Waals em seu esqueleto. Sendo conhecidas estruturas secundárias periódicas como hélices- $\alpha$  e folhas- $\beta$ . Uma das mais importantes contribuições para a análise dessas estruturas foi apresentada por Ramachandran et al (J.Mol.Biol.7,95,1963), que determinaram os valores permitidos para os ângulos diedrais  $\phi$  e  $\psi$  do esqueleto peptídico (diagrama de Ramachandran). Tsallis e Stariolo (Phys.A,233,395,1996) propuseram o Generalized Simulated Annealing (GSA) baseado na termoestatística generalizada. Esse algoritmo tem se mostrado eficiente e rápido na obtenção do mínimo global em vários sistemas de interesse em química quântica, física, geofísica, biofísica etc. Estamos propondo um algoritmo estocástico que é dado pelo acoplamento do programa THOR, que usa o campo de força GROMOS, com a rotina GSA onde o random walk dos ângulos  $\phi$  e  $\psi$  está limitado pelos valores angulares permitidos no diagrama de Ramachandran. Portanto o espaço analisado se reduz de  $360^\circ \times 360^\circ$  para apenas 6 valores correspondentes às energias mínimas no mapa de  $\phi\chi\psi$ , para cada par diedral analisado. Para o ângulo  $\omega$  do esqueleto peptídico, nesse algoritmo, são atribuídos somente dois valores ( $0^\circ$  e  $180^\circ$ ), correspondentes aos pontos de mínima energia. Discutimos os resultados desse novo algoritmo, fazendo uma comparação entre os procedimentos estocásticos Monte Carlo, THOR+GSA e THOR+GSA+RAMACHANDRAN para a obtenção de estruturas secundárias de peptídeos. A redução do tempo computacional, em uma poli-alanina, se deu da ordem de milhões de passos (Monte Carlo) para menos de mil passos (THOR+GSA+RAMACHANDRAN).

(Suporte financeiro CAPES e CNPq)

## **CÁLCULO DE PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E CINÉTICAS DA COMPLEXAÇÃO DE LANTANÍDEOS.**

Gerd B. da Rocha (PG), Alfredo M. Simas (PQ)

Departamento de Química Fundamental - UFPE

**PALAVRAS-CHAVES:** SMLC/AM1, TERMODINÂMICA E CINÉTICA

O cálculo de propriedades termodinâmicas de complexos de lantanídeos, como entalpia de formação, entropia, energia livre, entre outras, passa a ser possível com nossa recente atribuição de massa ao sparkle (no caso do íon de Európio 151.965 uma), aprimorando nosso modelo SMLC/AM1 (Sparkle Model for Lanthanide Complexes/Austin Model 1) implementado agora no MOPAC 93. Da mesma forma, passamos a poder calcular propriedades cinéticas tais como entalpias, entropias e energias livre de ativação, constantes de velocidade e acompanhar reações de complexação de lantanídeos através de suas coordenadas intrínseca e dinâmica de reação.

Neste trabalho, apresentamos pela primeira vez o cálculo mecânico-quântico semi-empírico das propriedades termodinâmicas para sete complexos, seis dos quais possuem três  $\beta$ -dicetonas, ou fluoradas ou não fluoradas. Destes seis, quatro possuem mais um ligante: o-fenantrolina ou o-fenantrolina-N-óxido, e dois possuem mais duas moléculas de água. O sétimo possui quatro ligantes iguais do tipo 2-piridinotiolato.

Apresentamos também o primeiro estudo cinético teórico completo por AM1 das reações de complexação para todos estes complexos e determinamos todos os seus parâmetros termodinâmicos de equilíbrio e de ativação, bem como a dinâmica das várias reações. Como exemplo de resultado, o  $\Delta H$  de ativação, a 25°C, para a entrada do quarto ligante no complexo de Európio(III) com quatro ligantes 2-piridinotiolato é de 5.46Kcal/mol.

[CAPES, CNPq, FINEP, PADCT, FACEPE]

## Multi-Nanosecond Molecular Dynamics Simulations of Peptide Folding at Aqueous Interfaces

Chris Chipot<sup>a</sup>, Andrew Pohorille<sup>b</sup> and Bernard Maignet<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Chimie Théorique, Unité de Recherche Associée au CNRS No 510, Université Henri Poincaré – Nancy I, B.P. 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex — France

<sup>b</sup> NASA – Ames Research Center, Exobiology Branch, Mail Stop 239–4, Moffett Field, California 94035–1000 — USA

---

Although most monomeric peptides are disorganized in water, they can, yet, acquire sequence-dependent, ordered structures, such as  $\alpha$ -helices, at aqueous interfaces. This unique property is of paramount importance in the context of cellular signaling, membrane fusion, as well as the action of toxins and antibiotics in living organisms. The folding mechanism of non-polar peptides at aqueous interfaces was studied through the example of the undecamer of poly-L-leucine at the water-hexane interface. Placed as a random coil on the water side of the dividing surface, the peptide started to fold into a secondary structure, while progressively partitioning in the hexane phase.<sup>1</sup> Complete folding into an  $\alpha$ -helix was observed within *ca.* 36 ns. The concomitant partitioning/folding of poly-L-leucine at the water-hexane interface appears to be in contradiction with the proposed scheme for peptide anchoring into bilayers,<sup>2</sup> in which the peptide first folds into an  $\alpha$  helix prior to translocating in the hydrophobic interior of the membrane. At variance with simulations in non-polar media, folding was not sequential. In agreement with the electron spin resonance experiments of Miick *et al.*,<sup>3</sup> a  $3_{10}$ -helix was observed as an intermediate between the nascent and the  $\alpha$ -helix. In a second simulation, an undecamer of hydrophobic periodicity equal to *ca.* 3.6, built from L-leucine (L) and L-glutamine (Q),  $L_6Q_5$ , was chosen as a model amphiphilic peptide. Initially placed as a  $\beta$ -strand on the water side of a water-hexane interface, it rapidly adopted an amphipathic, disordered structure at the dividing surface. Further folding towards a secondary structure appears to follow a pathway constituted of consecutive amphiphilic intermediates.

1. Chipot, C. & Pohorille, A. (1997) Folding and translocation of the undecamer of poly-L-leucine across the water-hexane interface. A molecular dynamics study, *J. Mol. Biol.*, to be published.
2. Jacobs, R.E. & White, S.H. (1989) The nature of the hydrophobic binding of small peptides at the bilayer interface: implications for the insertion of transbilayer helices. *Biochemistry*, **28**, 3421-3437.
3. Miick, S.M., Martinez, G.V., Fiori, W.R., Todd, A.P. & Millhauser, G.L. (1992) Short alanine-based peptides may form  $3_{10}$ -helices in aqueous solution, *Nature*, **359**, 653-655.

## EFEITOS CONFORMACIONAIS SOBRE PROPRIEDADES DE ÁLCOOIS MEIA-GAIOLA POR MÉTODOS *AB INITIO*

P. R. Seidl (PQ) - Escola de Química - UFRJ, J. G. R. Tostes (PQ) - Laboratório de Química - UENF, J. W. de M. Carneiro (PQ) - Departamento de Química Geral e Inorgânica - UFF, C. A. Taft (PQ) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

**PALAVRAS-CHAVES:** Álcoois meia-gaiola, hiperconjugação, distribuição de cargas

Compostos modelo desempenham um papel fundamental no desenvolvimento de conceitos químicos. Um exemplo interessante é o sistema meia-gaiola pentaciclo [6.2.1.1<sup>3,6</sup>0<sup>2,7</sup>0<sup>4,10</sup>]dodecano e derivados alcoólicos. Suas estruturas apresentam características incomuns com comprimentos de ligação que são distendidos ou comprimidos e ângulos tetraédricos tensionados. Trabalhos anteriores de nosso grupo (cálculo STO-3G em geometria MM2) mostraram que alguns efeitos estruturais poderiam ser interpretados em termos de hiperconjugação. Alinhamento do orbital p sobre o oxigênio com ligações C-C ou C-II vizinhas levam a um considerável aumento destas ligações.

No presente trabalho refinamos e estendemos resultados anteriores, agora com otimizações de geometria a nível *ab initio* (STO-3G e 6-31G<sup>\*</sup>) para dois derivados do sistema acima (substituintes benzoato e hidroxila). Os novos resultados indicam que, adicionalmente à hiperconjugação, polarização induzida por efeitos eletrostáticos também desempenha um papel significativo. Cargas sobre hidrogênios e carbonos que estão a 3 ou 4 ligações do grupo hidroxila mas que estão espacialmente próximos são também fortemente influenciadas pela orientação deste grupo.

(Apoio: PADCTII, CNPq)

ELECTRON BINDING ENERGY OF  $C_3O_3^{-2}$ 

Luiz C J Almeida and Sylvio A Canuto

Departamento de Química Fundamental - Instituto de Química da Universidade de São Paulo

Departamento de Física dos Materiais - Instituto de Física da Universidade de São Paulo

KEY WORDS: 1)dianions 2)oxocarbons 3)ionization potential

Molecular anions in gaseous state are fragile systems of difficult experimental characterization. They can be produced by several ways, but on the whole have short life time. Dianions are even more interesting systems that are usually unstable in gas phase. The detailed interpretation of the structure and properties are very inquisitive from a theoretical point of view. Our main interest is to calculate the electron binding energy of dianionics systems.

In this context we have carried out ab initio calculations on  $C_3O_3^{-x}$  (where  $x= 1,2$ ). Our results indicate that  $C_3O_3^{-2}$  is unstable in gas phase (see Table). The structures of the systems  $C_3O_3^{-x}$  were obtained after ab initio geometry optimizations including electron correlation effect through 2nd order Moller Plesset Perturbation Theory (MP2), with basis set 6s4p. The two final structures are found to have  $D_{3h}$  symmetry. For the electron binding energies the calculations are performed up to the complete fourth order MP(4).

Table : Calculated Vertical Ionization Potential (VIP) of the  $C_3O_3^{-2}$ 

Theoretical Model	VIP (eV)	Basis Set
Koopmans	-1.57	7s4p1d
HF	-3.07	“
MP2	-1.92	“
MP3	-2.36	“
MP4	-2.19	“

Financial Support: CNPq

## EFEITO DA URÉIA SOBRE A ESTRUTURA DA ÁGUA POR SIMULAÇÃO DE MONTE CARLO

José J.V. Cirino † (PG), Vania E. Barlette † (PQ), Fábio L.L. Garbujo ‡ (PG),

Luiz C. G. Freitas (PQ) \*, Celso A. Bertran † (PQ)

† Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

\* Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos

‡ Centro de Computação de Alto Desempenho do Estado de São Paulo, Universidade Estadual de Campinas

PALAVRAS-CHAVES: SOLUÇÕES AQUOSAS DE URÉIA; ESTRUTURA; MONTE CARLO

O efeito da uréia, e de uréias substituídas, sobre a estrutura da água tem sido objeto de muitas publicações com resultados controvertidos. A origem desse interesse está nas propriedades das soluções aquosas concentradas dessas substâncias. Soluções concentradas de uréia desnaturam proteínas e solubilizam hidrocarbonetos de maneira significativa, apesar do comportamento quase ideal apresentado por elas. Em nosso grupo, temos observado que soluções concentradas de uréia exercem um papel decisivo na homogeneidade e estrutura de precursores de aluminossilicatos cerâmicos, obtidos por processamento sol-gel. Esse efeito não tem sido tratado na literatura, mas supomos que ele seja devido a (i) efeitos da uréia sobre a água retida pela rede do gel, e/ou, (ii) efeitos da uréia sobre a água de hidratação dos íons que tomam parte na síntese dessas cerâmicas. A primeira hipótese vem sendo investigada por meio de simulações de Monte Carlo com algoritmo de Metropolis no *ensemble* isobárico-isotérmico para soluções aquosas concentradas de uréia, e considerando duas geometrias possíveis para a molécula de uréia. Os resultados termodinâmicos de densidade e volume molar para as moléculas de uréia na geometria planar, utilizando potenciais OPLS e células compostas de 390 moléculas a 298,15 K e 1 atm, concordam com as medidas experimentais para soluções com concentração entre 2 e 9 mol/L. As distribuições radiais e angulares obtidas para as moléculas de água nas soluções não indicam alterações significativas na estrutura da água. Cálculos *ab initio* com a função de onda MP2/6-311G(d,p) para a barreira de rotação em torno da ligação CN da molécula de uréia, mostraram a existência de um mínimo de energia próximo a 35°, relativo à conformação  $C_{2v}$  planar. Simulações de Monte Carlo com algoritmo de Metropolis, utilizando essa estrutura não planar para a uréia nas soluções aquosas, estão em andamento.

FAPESP, CNPq, CENAPAD-SP

## QUANTUM FORCE FIELD STUDY OF RETINAL SCHIFF BASE

Adriana A. Paulucci<sup>1</sup>(IC), Michel Loos<sup>2</sup>(PQ), Wladia Viviani<sup>1</sup>(PQ)

1 Departamento de Bioquímica, Instituto de Química, USP

2 Departamento de Física Geral, Instituto de Física, USP

KEYWORDS : Retinal, Hybrid QM/MM, Force Field Parametrization

The retinal, linked to rhodopsin by a Schiff base, has an important role in visual signal transduction. It has been suggested that the 11-cis-retinal, by photon absorption, suffers a cis-trans isomerization in the 11<sup>th</sup> position. This is followed by conformational changes in the rhodopsin structure, which then activates the coupled-G-protein.

The molecular conformation is among the factors that may influence the absorption wavelength of retinal Schiff base. Previous conformational studies by MM/MD depicted retinal as quite a constrained molecule. However this conclusion may be based on factors inherent to the atom potentials definition in empirical force fields. We decided then to compare retinal flexibility in classical and in quantum force fields dynamics simulation. The method used is CQFF, implemented in the THOR software. The CQFF dynamics simulation revealed that the retinal Schiff base model ( $H_3C-N^+H=Ret$ ) may assume several distinct conformations. On the basis of these Quantum calculations we developed a new set of parameters for classical simulations programs, in order to speed up the computation time.

## REPRESENTAÇÃO EXPLÍCITA DO SOLVENTE EM SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR DE PEPTÍDEOS

<sup>1</sup>Pedro G. Pascutti (PQ), <sup>2</sup>Marta M. Cassiano (PG), <sup>2</sup>Amando S. Ito (PQ) e <sup>1</sup>Paulo M. Bisch (PQ)

<sup>1</sup>Instituto de Biofísica - Universidade Federal do Rio de Janeiro.

<sup>2</sup>Instituto de Física - Universidade de São Paulo.

PALAVRAS-CHAVES: DINÂMICA MOLECULAR, PEPTÍDEOS, SOLVENTE EXPLÍCITO

A simulação da dinâmica de macromoléculas em solventes representados atômicamente esteve limitada pelos recursos computacionais disponíveis, os quais permitiam o estudo dos movimentos em sistemas com algumas centenas de átomos por poucos picosegundos. O crescente aumento na capacidade e velocidade de processamento estão possibilitando investir na representação das moléculas do solvente átomo a átomo e a estender a dinâmica desses sistemas para a casa de nanosegundos. Além disso, o tratamento do solvente como um contínuo eletrostático apresenta desvantagens, como a difícil previsibilidade do valor da constante dielétrica no interior hidrofóbico das estruturas macromoleculares e de como esta varia até o meio exterior. Outro problema é o de como tratá-la nas superfícies de proteínas expostas ao solvente aquoso, onde a estruturação local de moléculas de água depende da hidrofobicidade do resíduo aminoácido exposto. Estamos desenvolvendo um programa computacional, baseado em um campo de forças clássicas parametrizado, que pode simular o meio solvente por um contínuo eletrostático ou tratá-lo de maneira atômica explícita. Nesse caso, as moléculas do solvente são inseridas em uma caixa com condições periódicas de contorno e um raio de corte para truncar as interações de longo alcance. São apresentados resultados de dinâmica molecular, mostrando que a estabilidade da conformação hélice- $\alpha$  de uma polialanina é alcançada quando o solvente aquoso é considerado explicitamente. Em meio contínuo de alta constante dielétrica a hélice desfaz-se, passando o polímero para uma conformação estendida. Em simulações do triptofano e peptídeos contendo triptofano são observadas diferenças na camada de hidratação, com o estabelecimento de pontes de hidrogênio entre moléculas de água e as cargas nos terminais.

(suporte financeiro CNPq)

## ABSOLUTE FREE ENERGY CALCULATIONS

André Tsutomu Ota(PG), Departamento de Física Universidade Estadual de Londrina,  
Amando Siuiti Ito(PQ), Michel Loos ( PQ),  
Departamento de Física Geral, Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

“PALAVRAS-CHAVES” FREE-ENERGY, THOR, FENTANYL.

We have introduced a method of absolute free energy calculation in the classical molecular dynamics Thor program. This method is computationally precise and efficient, and serves for all molecular conformations. It is general and could be used in vacuum or in solution, under any conditions of pressure and/or temperature. It is a special case of thermodynamic integration for free energy calculations. The absolute free energy compares one thermodynamic state with a model system for which the free energy is analytically known. The initial model state is known and after an integration to a final real state, the absolute free energy is calculated as the sum of that integration plus the free energy of model state. The absolute free energy algorithm depends on the model to which the partition function could be analytically derived. The model that we have defined is the Einstein solid. The atoms of this ideal system could not interact (like an ideal gas) and are linked harmonically to their ideal position. This simplification conducts to an analytical solution. The coupling between the two states is done directly through the energy. We calibrated and tested this method of free energy calculations on the fentanyl molecule. We compared our results with the those presented by the Discover package for same molecule. 20 ps of thermalization and 10 ps of data accumulation were done in the two potential energy minima positions. The results are 65,7 and 67,1 kcal/mole respectively, or 1,4 kcal/mole of difference of free energies. Our method gave results comparable to the Discover's one. The difference of the force field of the Thor (united atoms) and Discover (full hydrogen atom representation) programs is not fundamental in these calculations. We applied this method to the triptophan molecule. Initially we construct a plot of the minimum potential energy surface as a function of the dihedral angles to locate the minima. This was done in order to study the possibility of the rotameric transitions of triptophan in peptides.

(CNPq – Conselho Nacional de Pesquisas  
MEC-Capes – Ministério de Educação e Cultura )

## COULOMB CLUSTERS IN AN ANISOTROPIC TRAP

Ladir Cândido(PG), J. P. Rino(PQ) e Nelson Studart(PQ)

Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos

13565-905, São Carlos, São Paulo, Brasil

KEY WORDS: ONE COMPONENT PLASMA, CLUSTERS OF CHARGE, MOLECULAR DYNAMICS

There has been a growing interest in the study of clusters consisting of a finite number of interacting particles. Electrons confined in quantum dots, rf ions confinement, high density of cooled ions in storage rings are some examples of different particle trap configurations. For isotropic confinement the model describing the system is similar to that of J. J. Thompson for his classical model of an atom. A shell structure is obtained and it is possible to build up a Mendeleev table for both two and three dimensional-like atoms. If an anisotropy in the confinement potential is considered ( a rather usual occurrence in traps) the shape of these structures change appreciably.

We report a molecular dynamics study of the ground state configuration of a two-dimensional system of charged clusters in an anisotropic trap. A remarkable structural transition, from shell structure to linear array, as a function of the anisotropy of the confinement potential and number of particle is found.

(CAPES, CNPq, FAPESP)

**INTERCALAÇÃO DE ELIPTICINAS ENTRE BASES DO DNA**

Louraine Cláudia de Melo (IC), Scheila F. Braga (PG) e Paulo M. V. B. Barone (PQ)

Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de  
Fora,  
36036-330, Juiz de Fora, MG

**PALAVRAS-CHAVE: ELIPTICINAS, INTERAÇÃO COM O DNA, MECÂNICA MOLECULAR**

A elipticina e alguns de seus derivados têm sido usados na quimioterapia de câncer e em tratamentos experimentais de síndromes pré-AIDS humanas. O mecanismo de ação dessas drogas na eliminação de células tumorais pode envolver intercalação ou ligação covalente com bases do DNA. Neste trabalho, estudamos agregados formados por empilhamento de dois pares de bases do DNA (citosina-guanina ou adenina-timina), intercaladas por uma molécula de elipticina, utilizando métodos de mecânica molecular. Variando os pares de bases (CG-CG, CG-AT, AT-AT), comparamos a estabilidade relativa dos agregados, concluindo pela preferência de localização da elipticina entre dois pares CG, em acordo com resultados experimentais. Os resultados obtidos para mais nove derivados das elipticinas são comparados com as informações experimentais acerca da atividade antitumoral das drogas.

(FAPEMIG)

# Structural studies of trypanothione analogues designed to fit the active site of trypanothione reductase: comparison between crystallographic and modelled structures.

M. Paulino<sup>1</sup>, I. Caracelli<sup>2</sup>, J. Zukerman-Schpector<sup>3</sup>, M. Hansz<sup>1</sup>, G. Seoane<sup>4</sup>,  
H. Cerecetto<sup>4</sup>, R. DiMaio<sup>4</sup>, O. Tapia<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Department of Quantum Chemistry, Facultad de Química, Universidad de la República, 11800 Montevideo Uruguay.

<sup>2</sup> Department of Physics, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil.

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos, SP, Brazil.

<sup>4</sup> Department of Organic Chemistry, Facultad de Química, Universidad de la República, 11800 Montevideo Uruguay.

Glutathione and trypanothione reductases (GR and TR) are two related flavoproteins that possess a key role in antioxidant processes. A.H. Fairlamb (Leishmaniasis, D.T.Hart Ed., Plenum, 1989, pp.487; Ann. Rev. of Microbiol. 1992, 46, 695), Krauth-Siegel (FASEB J. 1995, 9, 1138) and Schirmer et al. (Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 1995, 34, 141) highlighted specific areas of the biochemistry of trypanothione that may be exploited for chemotherapeutic intervention against parasitic diseases and showed that TR is a possible target of antiparasitic drugs since it is only expressed in the family of trypanosomatids (e.g. Leishmania and *Typanosoma cruzi*), while GR is found in all other eucaryotes.

A series of 5-nitrofuranyl derivatives (NF) were designed as pro-Transition State Analogues (pro-TSA) of the substrate of TR (TS2) fitted to its enzymatic binding site (Paulino et al., Technical report 97-7, Uppsala University.) using the TOM/mdfrodo facilities the structures of pro-TSA models of ND adjusted in the putative binding site of TR (TSANF-TR) were obtained.

Of the designed NF compounds three were synthesized: 4-(2-methoxyethyl)-1-(5-nitrofurfuryliden) semicarbazide (GI03), 4-butyl-1-(5-nitrofurfuryliden)semicarbazide (RD06) and 4-hexyl-1-(5-nitrofurfuryliden)semicarbazide (GI01). One of them, GI03, was crystallized and a crystal structure determination was undertaken. RD06 and GI01 were modeled taking GI03 as a template.

The modeled and the crystallographic structure were refined using Molecular Mechanics (Hyperchem) and further Quantum Chemical (AM1) optimization. The resulting structures were docked to the putative active site of TR using a rigid body method (DOCK3.5) and the corresponding DOCKNF-TR modeled complexes obtained.

The structural models of isolated NF and DOCK-TR complexes were analyzed and compared with the TSANF-TR complexes.

Sponsoring Agencies: SAREC, AUGM, CNPq, FAFESP.

---

**MESOSCOPIC SEGREGATION IN BINARY LIQUID  
APPLICATION OF A MODEL FOR BLOCK COPOLYMER  
MACROMOLECULAR SYSTEMS**

*Elizabeth P. G. Arêas (PQ), Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP and José A. G. Arêas (PQ), Departamento de Nutrição, Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.*

**KEYWORDS:** PHASE TRANSITION, BINARY LIQUID SYSTEMS, BLOCK COPOLYMERS

In this work, we show that phase behaviour of solid block copolymers bears a striking similarity to a particular situation in the liquid state, namely, that of certain liquid organic/aqueous binary systems. The peculiar phase behaviour in block copolymers has been described as consisting of a segregation of the constituting blocks in domains of mesoscopic dimensions that do not lead to actual macroscopic phase separation, in contrast to what is observed in ordinary binary polymer mixtures.<sup>1</sup> In the liquid non-macromolecular systems under investigation here, such events can be described as a self-association of the organic moiety leading to the formation of microdomains that grow in size as one proceeds towards the regions of high water content, until a collapse of the microdomains is reached, and a non-polar continuum is produced. At that point, a reversion in the microconfiguration of the binary mixture takes place. The evolution of changes in shape in these liquid domains is not easily verified experimentally, due to their small dimensions and lack of spacial order. Raman and NMR relaxation data are being analysed, along with experimental data for activation energy of flow, in order to determine the hydrodynamical volumes throughout the whole range of composition of such systems, with the aim of allowing inferences relative to shape and size of the microdomains. These events are relevant in solution chemistry and in the protein folding context.<sup>2,3</sup>

**References:**

1. Strobl, G. *The Physics of Polymers*, Springer-Verlag, Berlin, 1996.
2. Arêas, E. P. G., Arêas, J. A. G., Hamburger, J., Peticolas, W. L. and Santos, P. S. *J. Coll. Interface Sci.* **180**, 578-589 (1996).
3. Arêas, E. P. G., Menezes, H. H. A., Santos, P. S. and Arêas, J. A. G. *J. Phys. Chem.*, submitted.

Acknowledgements: FAPESP, CNPq

## Physics of ionic solutions confined in charged micropores

Pedro J. Colmenares and Wilmer Olivares-Rivas  
Grupo de Química Teórica, Universidad de los Andes  
La Hechicera, Merida, Venezuela

Palavras Chaves: Stochastic diffusion, charged micropores, Fokker Planck Smoluchowsky/HNC equation.

The diffusion of an ion inside a charged micropore is analyzed from an stochastic point of view. Using the instantaneous relaxation approximation (IRA), the Fokker-Planck-Smoluchowsky equation was used to calculate the survival probability  $C_i(x, t)$ , namely, the probability that an ion of species  $i$  remains inside the pore at time  $t$  given that it started to diffuse at a given position  $x$ . The ion pore density profiles were obtained using the TPE HNC theory (three point extension hypernetted chain) which explicitly takes into account the finite ionic sizes and the results are compared to those using the classical Poisson Boltzmann point ion theory. Calculations were carried out for a variety of pore widths, electrolyte charges, surface potentials and absorbing or reflecting boundary conditions. We also calculate the mean first passage time (MFPT), the position averaged MFPT (AMFPT). Our HNC results show strong discrepancies with the classical theory which neglects short range effects. In particular, we observed oscillations in the AMFPT for small pore widths. This interesting behaviour, which is absent in the classical theory, is in agreement with previous experimental results.

This work was financed by CONICIT Venezuela through grant S1-2503.

ESTUDO TEÓRICO DO ESTADO FUNDAMENTAL DAS ESPÉCIES LiC, LiC<sup>+</sup> E LiC<sup>-</sup>

Francisco Bolivar Correto Machado<sup>1</sup> (PQ), Ricardo Bravo (IC)<sup>1</sup> e Orlando Roberto-Neto<sup>2</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, <sup>2</sup>Instituto de Estudos Avançados, Centro Técnico Aeroespacial, São José dos Campos, SP

Palavras-Chaves: LiC, LiC<sup>+</sup>, LiC<sup>-</sup>

Recentemente, Boldyrev et alli [1] em seus estudos de moléculas diatômicas contendo o átomo de lítio, chama-nos à atenção que as espécies tais como LiX, LiX<sup>+</sup> e LiX<sup>-</sup> têm recebido muito pouca atenção comparada às espécies HX, HX<sup>+</sup> e HX<sup>-</sup> que são bastante estudadas, tanto experimentalmente quanto teoricamente.

Além de uma análise comparativa com outras espécies semelhantes ou isoeletrônicas, o entendimento da estrutura eletrônica e das propriedades de tais espécies tem também sua importância por LiC ser um importante organometálico fragmento.

Neste trabalho, estudamos o estado fundamental das moléculas LiC (<sup>4</sup>Σ), LiC<sup>+</sup> (<sup>3</sup>Π) e LiC<sup>-</sup> (<sup>5</sup>Σ<sup>-</sup> e <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>). Para tal, usamos o método MRSDCI e o conjunto base constituído por 90 funções, ou seja (17s12p3d1f)/[8s7p3d1f] no carbono e (15s8p2d)/[6s5p2d] no lítio. Numa primeira etapa a função de onda foi calculada usando o conjunto de orbitais moleculares calculado com o método "k-orbital" e posteriormente com os orbitais naturais. As configurações de referência foram escolhidas tal que todas as configurações com coeficientes ≥ 0,03 foram incluídas. O orbital 1σ foi mantido congelado e teoria de perturbação com um limiar de energia igual a 10<sup>-7</sup> hartrees foi usada na seleção das funções de onda final. Desta forma, curvas de energia potencial, níveis vibracionais, funções momento de dipolo, potencial de ionização, afinidade eletrônica e várias constantes espectroscópicas foram calculadas.

	LiC (X <sup>4</sup> Σ)		LiC <sup>+</sup> ( <sup>3</sup> Π)	
	MP2/QCISD(T) <sup>a</sup>	Este Trab.	MP2/QCISD(T) <sup>a</sup>	Este Trab.
R <sub>e</sub> (Å)	1,884	1,897	2,298	2,326
D <sub>e</sub> (eV)	2,58	2,56	0,39	0,44
ω <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )	703	688	331	314
	LiC <sup>-</sup> (X <sup>5</sup> Σ)		LiC <sup>-</sup> ( <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup> )	
	MP2/QCISD(T) <sup>a</sup>	Este Trab.	MP2/QCISD(T) <sup>a</sup>	Este Trab.
R <sub>e</sub> (Å)	1,972	2,024	1,988	2,037
D <sub>e</sub> (eV)	1,94	1,85		1,84
ω <sub>e</sub> (cm <sup>-1</sup> )	575	568	556	532

<sup>a</sup> Ref. [1].

Recentemente, Ricca e Bauschlicher [2] estudaram o estado fundamental da molécula LiC. Seus resultados para R<sub>e</sub>, D<sub>e</sub> e ω<sub>e</sub> são respectivamente, 1,901 Å, 2,56 eV e 673 cm<sup>-1</sup>. Nossos resultados são mais concordantes a estes, pois além dos métodos usados serem mais rigorosos, os conjuntos base usados são também mais completos que o utilizado na Ref. [1].

[1] A. I. Boldyrev, J. Simons e P. R. Schleyer, J. Chem. Phys., **99**, 8973 (1993).

[2] A. Ricca e C. W. Bauschlicher, Chem. Phys. Letters, **244**, 32 (1995).

(CNPq/FAPESP/CENAPAD)

## Estudo Teórico da Adsorção e Dissociação de Moléculas de Água em Superfície de MgO Puro e com Vacâncias de Tipo F, V, P.

A. L. Almeida<sup>1</sup> (PG), João B. Lopes Martins<sup>1</sup> (PQ), Carlton A. Taft<sup>1</sup> (PQ), Elson Longo<sup>2</sup> (PQ)

1- Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - Departamento de Matéria Condensada e Física Estatística - R. Xavier Sigaud, 150 - Rio - RJ. - CEP 21290-180 - Brasil

2- Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos - Brasil

### RESUMO

**Palavras-Chaves:** Óxido de Magnésio, Adsorção e Dissociação de  $n\text{-H}_2\text{O}$  em  $(\text{MgO})_{16}$  (Puro e com Vacâncias), Semi-empírico, Catálise Heterogênea.

A superfície de MgO é amplamente estudada, teórico e experimentalmente, devido principalmente a sua atividade catalítica. Neste sentido, analisamos a superfície de MgO usando um modelo de aglomerado  $(\text{MgO})_{16}$ . Este modelo foi estudado com o método semi-empírico PM3. A superfície de  $(\text{MgO})_{16}$  apresenta uma banda HOMO-LUMO de 6,32eV enquanto resultados experimentais são de 7,8eV. O estudo da densidade de estado (DOS) mostra-se coerente com DOS experimental. O nível de energia HOMO é de -8,04eV. Estudamos também a adsorção e a dissociação de  $\text{H}_2\text{O}$  sobre tal superfície. Adsorvemos uma molécula de  $\text{H}_2\text{O}$ , e verificamos que a configuração mais estável do sistema ocorre com a molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvida no cation  $\text{Mg}^{++}$  de menor número de coordenação, com uma energia de adsorção de -67 kJ/mol. Também dissociamos a molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  sobre a superfície e verificamos que o sistema é mais estável do que na adsorção para o sítio de menor número de coordenação, com uma energia de adsorção de -170kJ/mol, enquanto que, para sítios com maior número de coordenação a dissociação é menos estável. É conhecido que apenas 10% dos sítios Mg da superfície são os de menor coordenação. Desta forma, podemos concluir que adsorção da molécula de  $\text{H}_2\text{O}$  é mais predominante do que a dissociação na superfície de MgO, isto está em concordância qualitativa com resultados experimentais nos quais a hidroxilação da superfície de MgO é baixa.

O fato de ser a superfície de MgO menos reativa que os cantos e laterais, motivou-nos a estudar os possíveis efeitos de uma adsorção e dissociação progressiva de  $n$  ( $n=1-8$ ) moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  em nosso aglomerado como também investigar as possíveis contribuições das vacâncias para a reatividade da adsorção/dissociação de  $n\text{-H}_2\text{O}$  da superfície de  $(\text{MgO})_{16}$ . Para alcançarmos os nossos objetivos, nosso estudo fundamenta-se na análise de energia de adsorção, energia de interação, análise de Mülliken para a distribuição de cargas, densidade de estados, frequência de vibração, potencial de ionização, etc. Procuramos investigar as propriedades reativas de  $(\text{MgO})_{16}$ , para um maior número de combinações possíveis de sítios de adsorção/dissociação de  $n\text{-H}_2\text{O}$  em  $(\text{MgO})_{16}$  puro, como, adsorção/dissociação de  $n\text{-H}_2\text{O}$  nas possíveis combinações das vacâncias F, V e P da superfície do nosso aglomerado de MgO.

# SCHWINGER MULTICHANNEL METHOD FOR POSITRON USING PLANE WAVES AS TRIAL BASIS SET

Jorge L. S. Lino (PQ)\* and Marco A. P. Lima (PQ)\*\*

\* Dept. de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica-ITA, 12220-900, S. José dos Campos, SP, Brazil

\*\* Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, 13083-970, Campinas, SP, Brazil

Palavras-chaves: Schwinger-positron

Development of theoretical approaches for determination of low-energy positron-molecule cross sections is a difficult task. The Schwinger multichannel (SMC) method, adapted for positron-molecule collisions [1], has been successfully used to calculate cross sections of polyatomic targets [1,2]. The main limitation of the SMC method resides on what makes it a general method: the expansion of the scattering functions is done in a  $L^2$  basis (Cartesian Gaussian functions) and this is effective only for short range potentials. Our first attempt to deal with long-range potentials (molecules with permanent dipole moment) was to implement the so called  $\bar{C}$ -Functional (CF) [3] for positron scattering. This method consists in writing the wave function as a sum of a plane wave plus a combination of  $L^2$  trial functions (the combination is variationally determined). The resulting scattering amplitude in this approach is a sum of 3 terms: first and second Born approximation (FBA and SBA) and a correcting third term which is variationally stable. Convergence for this method is fast for weak potentials where the SBA represent a good improvement from the FBA. We have applied the CF method for  $H_2$  and  $CH_4$ . The  $H_2$  results using the CF method converged quite quickly (see Fig. 1a). On the other hand, we have observed for  $e^+ - CH_4$  scattering a very slow convergence for the cross sections with respect to the number of  $L^2$  functions. As shown in Fig. 1b, the SBA for this system provide very bad cross sections (for this system and energy, we expect that the SMC with a  $L^2$  expansion gives good results) and the use of CF method can be impracticable. We have now implemented a set of computational programs which allow inclusion of plane waves (PW) in the scattering basis of the SMC method. Figs. 1a, 1b and 1c show calculated differential cross sections (DCS) for  $H_2$ ,  $CH_4$ , and  $H_2O$  obtained with this method (SMC-PW). In Fig. 1c we also present results where the low angular momentum components of the scattering amplitude are obtained using the SMC method and the large ones are treated by FBA for a point-dipole [4]. We see in the 3 figures that the SMC-PW method

expansion gives good results for all molecules. We are now working on a combined method that uses both types of functions ( $L^2$  and plane-wave functions) in the expansion of the scattering wave function. Such a method will be more convenient for cases where short range polarization effects (due to bound states of the composite positron+molecule system embedded in the continuum) are important. We will present results obtained with this enhanced basis set expansion technique at the time of the conference.

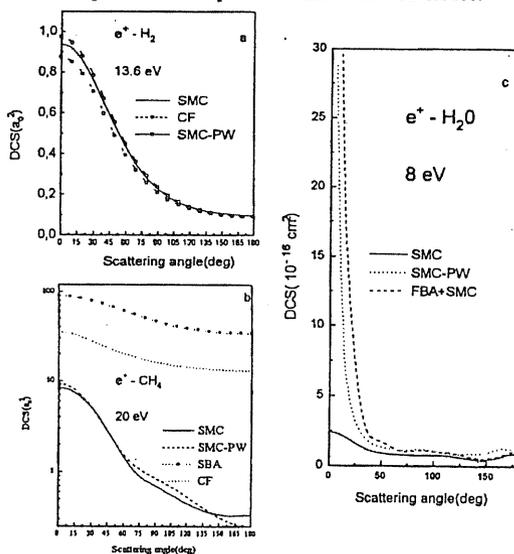


Fig. 1: (a) Elastic differential cross sections for  $H_2$  at 13.6 eV; (b) for  $CH_4$  at 20 eV; (c) for  $H_2O$  at 8 eV.

Financial support from the Brazilian agencies: CNPq and Fapesp.

[1] - J. S. E. Germano and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A 49, 3976 (1993).

[2] - J. L. S. Lino, J. S. E. Germano, M. A. P. Lima, J. Phys. B 27, 1881 (1994); E. P. da Silva, J. S. E. Germano and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A 49, R1527 (1994); E. P. da Silva, J. S. E. Germano and M. A. P. Lima, Phys. Rev. Letters, 77, 1028 (1996).

[3] - K. Takatsuka and V. McKoy, Phys. Rev. A 23, 2352 (1981); K. Takatsuka, V. McKoy, Phys. Rev. A 24, 2473 (1981).

[4] - T. N. Rescigno, B. H. Lengsfeld, Z. Phys. D 24, 117 (1992).

## CÁLCULO DAS FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS DE $\text{CHF}_3$ Á PARTIR DAS FREQUÊNCIAS TEÓRICAS E EXPERIMENTAIS DE $\text{CH}_3\text{F}$ E $\text{CH}_2\text{F}_2$

Ieda S. Scarminio(PQ)<sup>1</sup>, Anselmo E. de Oliveira (PG)<sup>2</sup>, Roy E. Bruns (PQ)<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR

<sup>2</sup>Departamento de Físico-Química. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970 Campinas, SP

**PALAVRAS-CHAVES:** FREQUÊNCIA VIBRACIONAL, COMPONENTE PRINCIPAL, ORBITAIS MOLECULARES

Planejamento fatorial e análise de componentes principais foram aplicados aos cálculos das frequências vibracionais de  $\text{CHF}_3$ . As frequências teóricas para  $\text{CH}_3\text{F}$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$  e  $\text{CHF}_3$  foram calculados de acordo com um fatorial fracionário,  $2^{4-1}$ , construído à partir das funções de onda *ab initio* em dois níveis de quatro fatores: 1) mudança da função de base de 6-31G para 6-311G, 2) o uso de funções de polarização em todos os átomos ou apenas para hidrogênio, 3) o uso de funções difusas em todos os átomos ou apenas para hidrogênio e 4) tratamento de correlação eletrônica nos níveis Hartree-Fock e Möller-Plesset 2. As três primeiras componentes principais, calculadas usando frequências teóricas de  $\text{CH}_3\text{F}$  e  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , descrevem 99% da variância estatística total. Com base na regressão linear entre os escores destas componentes e as frequências teóricas calculadas para  $\text{CHF}_3$ , foram obtidas as equações de calibração, uma para cada frequência. Valores experimentais corrigidos para a anarmonicidade das frequências do  $\text{CHF}_3$ , foram estimados usando estas equações e os escores das componentes principais correspondentes às frequências observadas de  $\text{CH}_3\text{F}$  e  $\text{CH}_2\text{F}_2$ . Este modelo de três componentes principais resulta em valores calculados de 3146, 1150, 701, 1408, 1161 e 507  $\text{cm}^{-1}$  comparados com valores harmônicos de 3077, 1155, 710, 1398, 1188 e 519  $\text{cm}^{-1}$  para  $\nu_i$  onde  $i = 1, 2$  até 6. A concordância é excelente com erros médios de previsão de 31  $\text{cm}^{-1}$  ou 0,7% dos valores observados. O método pode ser útil para calcular frequências de moléculas grandes, desde que a modelagem possa ser feita usando resultados teóricos e observados para moléculas menores com configurações eletrônicas similares.

(FAPESP, CNPq)

# GROUND AND EXCITED STATES IN DOPED AMMONIUM HALIDES USING THE SELF-CONSISTENT CLUSTER INTERACTIONS METHOD

T.M.Schmidt(PQ), J.F.Rivas-Silva\*(PQ) and M.Berrondo\*(PQ)

Departamento de Ciências Físicas - UFU, Cx.P. 593  
38400-902 Uberlândia, MG.

\*Department of Physics and Astronomy,  
Brigham Young University Provo, UT 84602 - USA.

PALAVRAS-CHAVES: AB INITIO, AMMONIUM IODIDE, EXCITED STATES

## Abstract

We are interested to study the electronic properties of thallium-doped ammonium halide crystals. This system, potentially for wavelength tunable blue/green solid state lasers, presents absorption bands in the 200-300 nm ultraviolet range, and the emission bands cover the blue or blue/green range, depending on the host. We use the ab initio Self-Consistent Cluster Interactions method (SCCI), that consists of an iterative procedure with a Hartree-Fock calculation for an "active cluster" in the field of the rest of the crystal represented by a set of frozen-orbital precalculated clusters. The active and frozen clusters are exchanged until the system has converged. Each step in the iteration consists of a molecular calculation of the "active cluster" with the passive orbitals frozen. This procedure is able, in principle, to handle very large systems of clusters to simulate solids.

Using this method we compute ground and excited state properties of pure and Tl-doped ammonium iodide. The band-gap calculated in the fcc structure for this material is 4.0 eV, while the experimental value is 3.7 eV. Also the absorption and emission optical energies are calculated and discussed.

**GROWTH PATTERN FOR SILICON CLUSTERS: A TIGHT-BINDING STUDY.**

C.R. Zacharias<sup>1,2</sup> (PG), M.R. Lemes<sup>2</sup> (PG), A.D. Pino Jr<sup>2</sup> (PQ).

(1) UNESP - FEG - Física, Guaratinguetá, SP.

(2) ITA/CTA, São Jose dos Campos, SP.

KEY-WORDS: SILICON CLUSTER, GEOMETRY OPTIMIZATION, GROWTH PATTERN.

Structural models for intermediate-sized silicon clusters have been proposed, generally inspired in some kind of physical insight, specifically symmetry constrains, bulk structure or reconstruction surface analogies. Further, experimental results have established that clusters show chemical and physical properties different from those of the bulk. Thus, the search for the ground-state geometry of clusters requires an unbiased global optimization algorithm. Using a recently proposed[1] Hybrid Algorithm (HA), that combines selected features from Simulated Annealing and Genetic Algorithms, we have studied a 20-atom silicon cluster. HA was able to find two new geometries that, within Tight-Binding boundaries, are lower in energy than those previously described in literature[2]. These isomers have aspect ratio of 1.2 and 1.9, respectively. We believe that they represent structural seeds for two structural growth pattern: prolate and spherical shaped geometries. These results are in agreement with experimental results[3], reinforcing the possibility of a structural transition for intermediate-sized silicon clusters.

[1] CR Zacharias, MR Lemes and ADP Jr., submitted to J. Mol. Struc. (1997)

[2] JC Grossman and L Mitas, Phys. Rev. Lett., 74 (1995) 1323

[3] MF Jarrold and VA Constant, Phys. Rev. Lett., 67 (1991) 2994

# CÁLCULOS DAS COMPONENTES IÔNICAS DAS POLARIZABILIDADES E HIPERPOLARIZABILIDADES DO $\text{LiH}$ e $\text{NaH}$

*Marcello F. Costa (PG), Orlando A. V. Amaral (PQ)*

*Marcos A. Castro (PQ)*

*Instituto de Física - Universidade Federal de Goiás*

PALAVRAS-CHAVES: POLARIZABILIDADES, COMPONENTE  
IÔNICA,  
CORRELAÇÃO ELETRÔNICA

Métodos *ab initio* vêm sendo utilizados com sucesso em cálculos de propriedades elétricas de átomos e moléculas, em sua grande parte usando campo finito. Nos casos do  $\text{LiH}$  e  $\text{NaH}$  que são moléculas que têm momento de dipolo permanente, quando se aplica um campo externo, o íon positivo se desloca no sentido do campo e o íon negativo no sentido contrário, modificando a geometria de equilíbrio. Como nossos cálculos mostram, a reotimização da geometria na presença do campo altera de maneira significativa os resultados obtidos para as polarizabilidades. Os valores obtidos no nível *CISD* para as componentes iônicas da polarizabilidade de dipolo foram 2,79 e 5,95 u.a., respectivamente para o  $\text{LiH}$  e  $\text{NaH}$ . Estes valores correspondem a 14 e 11% do valor total, mostrando que é de fundamental importância considerar a inclusão das componentes iônicas em cálculos de polarizabilidades. Para a primeira hiperpolarizabilidade as componentes iônicas são -0,35 e -0,70 u.a, respectivamente para o  $\text{LiH}$  e  $\text{NaH}$ . (CNPq, CAPES)

**OBTENÇÃO DO ESPECTRO VIBRACIONAL DO CLUSTER  $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{OH})$** 

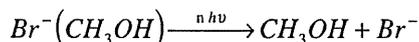
Roberto Slepetyś Ferreira (PG) e José M. Riveros (PQ) - Instituto de Química da  
Universidade de São Paulo (IQ-USP)

“PALAVRAS CHAVE”: **CLUSTERS, ESPECTRO VIBRACIONAL,  $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{OH})$**

O crescente interesse na transição do comportamento molecular isolado ao de fases condensadas é a motivação principal para o estudo de clusters. Destaca-se a mudança do espectro vibracional em função da associação como o  $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{OH})$  escolhido neste trabalho.

Desenvolvemos uma metodologia para obter o espectro vibracional do  $\text{Br}^-(\text{CH}_3\text{OH})$  em fase gasosa; sendo obtido mediante a combinação da técnica de espectroscopia de massa por transformada de Fourier (que possibilita o aprisionamento da espécie por um campo eletrostático) com a irradiação de fótons infravermelhos a partir de um laser contínuo de  $\text{CO}_2$ .

O espectro de absorção foi medido pelo grau de fotodissociação do cluster, em função do tempo de exposição e potência incidente para cada comprimento de onda. A eficiência da fotodissociação, induzida por um processo multifotônico, é dada pela relação entre as intensidades de  $\text{Br}^- / \text{Br}^-(\text{CH}_3\text{OH})$  na presença e ausência do laser:



O espectro assim obtido pode ser comparado com o do metanol puro em fase gasosa para elucidar os efeitos de solvatação do  $\text{Br}^-$ . A comparação destes espectros com a geometria prevista por cálculos em diversos níveis de teoria é essencial para a interpretação correta da estrutura de íons solvatados.

(CNPq, FAPESP)

## CAVITAÇÃO E ESTRUTURA MOLECULAR EM SISTEMAS ORGANIZADOS

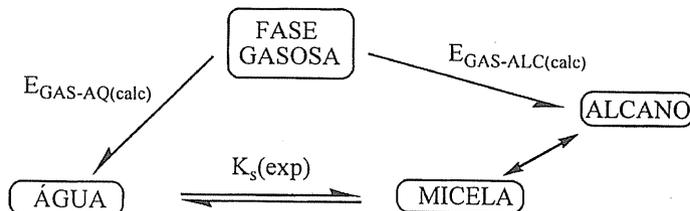
Augusto Dourado (PG)\*\* , Luis G. Dias (PQ)\* , João P. S. Farah (PQ)\*\*

\*Fac. Engenharia e Ciências Tecnol., Universidade Metropolitana de Santos, SP, BRASIL.

\*\*Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, CEP 05599-970 SP, BRASIL.

PALAVRAS-CHAVE: CAVITAÇÃO, MICELAS, LSER

A solubilização em sistemas organizados formados por soluções de detergentes foi estudada através de correlações lineares de energia livre de solvatação (LSER). Foram calculadas energias de transferência da fase gasosa para água e alcanos (Cramer, C. J., Truhlar, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8305) e energia de cavitação (STP) (Tomasi, J., Persico, M. *Chem. Rev.* **1994**, 94, 2027), de solutos neutros em água e alcanos:



Considerou-se o miolo micelar como sendo alcano líquido, usando-se hexano e dodecano para os cálculos de otimização de geometria e energia de solvatação (AMSOL). A análise termodinâmica foi feita subtraindo-se o trabalho de cavitação calculado do trabalho total estimado através dos valores de  $K_s$  experimentais (coeficiente de partição do soluto entre água e pseudo-fase micelar). O trabalho de interações soluto-solvente, separado então do trabalho de cavitação, foi usado para investigar propriedades dependentes da estrutura do soluto, através da aplicação de LSERs usando parâmetros experimentais (Quina, F.H., Alonso, E.O., Farah, J.P.S.J. *Phys. Chem.* **1995**, 99, 11708) e teóricos (Farah, J. P. S., Lima, G. A. R., Quina, F. H. *J. Mol. Struc. THEOCHEM.* **1997**).

Os resultados mostraram que os parâmetros de interação experimentais ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $R$  e  $\pi$ , Abraham, M. H. *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 22, 73) contrariamente aos teóricos de significado mais preciso e simples, são de difícil interpretação pois refletem várias propriedades, inclusive aquelas dependentes do volume molecular, responsáveis pelo trabalho de cavitação. Os resultados também sugerem que alguns solutos adsorvem na interface, apresentando uma solvatação parcial ou mista dos dois meios, dependente da posição em relação a estrutura.

Recursos computacionais: LCCA-USP-SP, CESUP-UFRGS e CENAPAD-UNICAMP.  
Apoio financeiro FAPESP, CNPq e PADCT.

**REATIVIDADE DE COMPOSTOS DE GERMÂNIO EM FASE GASOSA**

Luciano A. Xavier (PG) e José M. Riveros (PQ) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP)

“PALAVRAS CHAVE”: REAÇÕES ÍON-MOLÉCULA, ESPECTROSCOPIA DE MASSA, GERMÂNIO.

O desenvolvimento de filmes de óxidos semicondutores, gerados a partir de técnicas de deposição por camada de vapor (CVD), a partir de organo-derivados de metais semicondutores, são de sumária importância para indústria de microeletrônica. Para um maior desenvolvimento dessas técnicas há necessidade do conhecimento do comportamento reativo, em fase gasosa, das substâncias envolvidas na geração desses filmes, bem como a estrutura dos produtos gerados.

A técnica de ressonância ciclôtrônica de íons por transformada de Fourier (FTMS), associada a métodos de cálculo *ab initio*, permite a obtenção dos produtos de reações íon-molécula em fase gasosa bem como a identificação do seus arranjos estruturais mais estáveis.

Nesse trabalho realizamos os estudos das reações íon-molécula para compostos de germânio, em especial o  $\text{Ge}(\text{OMe})_4$  e o  $\text{Ge}(\text{OEt})_4$ , utilizando-nos de um FTMS. As reações foram realizadas com o objetivo inicial de se comparar com os resultados existentes para  $\text{Si}(\text{OMe})_4$  e  $\text{Si}(\text{OEt})_4$  atualmente os de maior emprego na indústria de microeletrônica, e a obtenção de novas substâncias a serem utilizadas na geração desses filmes. As reações dos íons positivos a partir de  $\text{Ge}(\text{OMe})_4$  reagem com o neutro através de processos sucessivos de adição-eliminação gerando íons contendo dois ou mais átomos de Ge. A estrutura mais provável destes produtos pode ser determinada a partir de cálculos teóricos. A reação de íons negativos, como  $\text{F}^-$ , com  $\text{Ge}(\text{OMe})_4$  se caracteriza pela adição inicial de  $\text{F}^-$  seguida de eliminação dando origem a íons do tipo  $\text{GeX}_3^-$ . Mais resultados, juntamente com as primeiras conclusões, serão apresentados no simpósio.

(FAPESP)

**ADUTOS do TIPO  $\text{MX}_3$ -( $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ ) PICOLINA-N-ÓXIDO:  
PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E VIBRACIONAIS.**

João Bosco L. Oliveira\* (PQ)<sup>1</sup>, Emil M. Lucena (IC)<sup>1</sup>, Antônio G. Souza (PQ)<sup>1</sup>,  
Luiz C. R. Santos (PQ)<sup>1</sup>, Emerson R. Camargo (PG)<sup>2</sup>, Fabrício R. Sensato (PG)<sup>2</sup>, Elson Longo (PQ)<sup>2</sup>.  
1-Departamento de Química, CCEN, UFPB- Universidade Federal da Paraíba João Pessoa, PB.  
2-LIEC, Departamento de Química, UFSCar-Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.  
\*e-mail [gouveia@terra.npd.ufpb.br](mailto:gouveia@terra.npd.ufpb.br)

**PALAVRAS-CHAVES:** PICOLINA, FREQUÊNCIA, SEMI-EMPÍRICO.

Os compostos de coordenação ou adutos, estão sendo bastante estudados atualmente devido as suas aplicações na formulação de modelos reacionais para o estudo da complexação de peptídeos e proteínas com cátions de metais de transição, além de serem considerados compostos modelos para o estudo das interações soluto-solvente, adsorvente-adsorvato e enzima-substrato. Através do estudo de suas estruturas químicas e eletrônicas tem sido possível determinar a atividade biológica de diversos grupos moleculares.

Foram estudadas as propriedades eletrônicas e estruturais dos adutos  $\text{MX}_3$ -( $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ ) Picolina-N-Óxido, sendo  $M = (\text{Sb}$  ou  $\text{Bi})$  e  $X = (\text{Br}$  ou  $\text{I})$ . Os cálculos foram efetuados com o programa semi-empírico MOPAC 6.0 em um supercomputador CRAY Y-MP2E/232, disponibilizado pelo CESUP-RS/MCT, em estações RISC 6000 no CENAPAD-SP e estações SILICON GRAPHICS no LIEC-DQ-UFSCar e SIN-UFSCar.

Os compostos químicos foram otimizados utilizando-se o hamiltoniano PM3. Baseado nestes cálculos observou-se que o metal  $M$  se coordena com o oxigênio do ligante ( $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$ ) Picolina e que as estruturas com substituições na posição *para* ( ou  $\gamma$ -Picolina) são as mais estáveis. Os espectros vibracionais calculados diferiram em menos do que 5% com os dados experimentais.

(CNPq, CAPES, FAPESP, PADCT/FINEP, MCT)

***Ab-initio* STUDY OF AROMATIC STACKING**

Wladia Viviani (PQ)

Departamento de Bioquímica  
Instituto de Química  
USP

KEYWORDS : Aromatic side-chains, aromatic stacking, ab-initio

Aromatic side-chains stacking is often found in proteic structures, where it can play distinct, yet defined roles. (e.g. in intramolecular recognition).

In the present study we analyze the individual contributions of the  $i^{\text{th}}$  aromatic ring to the whole stack, in terms of stability and other properties.

Since this kind of system, characterized by  $\pi/\pi$  interactions requires a quantum chemical approach, we choose to perform BSSE corrected MP2/6-31G\* calculations.

On this basis, we discuss the relative importance of this system in comparison with other kinds of favorable interactions within proteins.

## CLASSIFICAÇÃO DE CÁTIONS RADICALARES COMO DISTÔNICOS OU CONVENCIONAIS COM BASE NAS DENSIDADES DE CARGA E SPIN

Fábio Cesar Gozzo (PG), Ana Elisa P. M. Sorrilha (PG) e Marcos Nogueira Eberlin (PQ)  
Instituto de Química - UNICAMP - Campinas - SP - CP 6154 13083-970  
<http://thomson.iqm.unicamp.br>

*PALAVRAS-CHAVE: AB INITIO, DENSIDADE DE CARGA, DENSIDADE DE SPIN*

Por definição, cátions radicalares convencionais são aqueles que possuem a carga e o elétron desemparelhado localizados formalmente no mesmo átomo (Estrutura a), enquanto que, em um cátion radicalar distônico, o sítio catiônico e o radicalar estão formalmente localizados em átomos diferentes (Estrutura b).



No entanto, essas definições são baseadas na teoria de ligação de valência, o que pode levar a uma classificação errônea. Nosso objetivo é, portanto, utilizar as densidades de carga e spin provenientes de cálculos *ab initio* para se verificar a correspondência entre as estruturas de ligação de valência e as de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), e, conseqüentemente, a validade das classificações atuais de cátions radicalares.

Um exemplo clássico de íon distônico é o íon  $^+\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ . Reações íon/molécula características têm sido realizadas para este íon e seu caráter distônico comprovado. No entanto, o seu análogo de enxofre  $^+\text{CH}_2\text{-S-CH}_2$  não apresenta a mesma reatividade frente à essas reações. Os cálculos *ab initio* revelam para a primeira estrutura uma alta densidade de carga (0.63) e spin (0.71) concentrada nos carbonos, enquanto que na segunda, o átomo de enxofre concentra quase que toda carga (0.96) e spin (0,91), apresentando, portanto, uma estrutura convencional e não distônica, o que concorda com a reatividade observada para este íon. Cálculos *ab initio* foram realizados para vários outros íons e suas estruturas “distônicas” analisadas.

[FAPESP/CNPq]

**ELECTRONIC STRUCTURE OF AMORPHOUS CARBON NITRIDE ( $a\text{-CN}_x$ ):****A JOINT THEORETICAL-EXPERIMENTAL STUDY**

M. Pickholz (PG), M.C. dos Santos (PQ), S. Souto (PQ), and F. Alvarez (PQ)

Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas

**PALAVRAS-CHAVE:** XPS-UPS SPECTROSCOPY, AB INITIO CALCULATIONS, CARBON NITRIDE

Recently, nitrogen-containing amorphous carbons received particular attention in the literature. The main interest in C-N alloys stems from theoretical predictions of a metastable silicon-nitride like phase, i.e.,  $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$ . According to these predictions, this phase could present insulating properties, hardness, and thermal conductivity comparable to those of diamond. In the present work a comprehensive theoretical simulation and experimental determination of the density of states of  $a\text{-CN}_x$  alloys is presented. Nitrogen-containing diamond-like films were prepared by reactive sputtering and the electronic structure was determined by ultraviolet and X-ray photoelectron-spectroscopy (PES). The N1s core-level spectra are constituted by two peaks at 400.5 eV and 398.2 eV. Based upon ab initio 6-31G\* Hartree-Fock calculations, these levels were interpreted as being associated with substitutional N in aromatic rings and N bonded to C  $sp^3$ , respectively. On increasing N the top of the valence band (VB) suffers profound changes. The new features are identified by a comparison of the experimental spectra with theoretically calculated density of states (DOS) of N containing graphite and  $\text{C}_3\text{N}_4$  structures. For high N content films ( $\text{N/C} > 30\%$ ) a characteristic band associated to N lone pair orbitals emerges near the top of the VB ( $\sim 4\text{-}5$  eV), that is indicative of a  $sp^3$  C-N three-dimensional network.

(Apoio: FAPESP, CNPq e FINEP)

## CÁLCULOS *AB INITIO* DE AFINIDADES DE PIRIDINAS POR CÁTIONS NA FASE GASOSA

Fábio Cesar Gozzo<sup>1</sup>, Marcos N. Eberlin<sup>1</sup>, Philip Wong<sup>2</sup> e Robert G. Cooks<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Instituto de Química - UNICAMP - Campinas 13083-970 - CP 6154  
<http://thomson.iqm.unicamp.br>

<sup>2</sup>Department of Chemistry - Purdue University - West Lafayette - USA

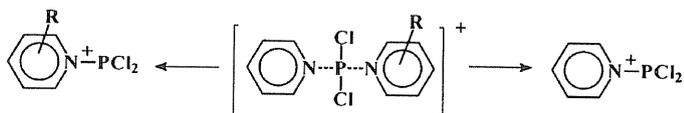
*PALAVRAS-CHAVE: AFINIDADES, ESPECTROMETRIA DE MASSAS, AB INITIO*

Afinidades de moléculas neutras por espécies positivas são propriedades termodinâmicas importantes em química. Dentre elas, a afinidade por prótons é a mais conhecida e mais importante delas. Em espectrometria de massas pode-se facilmente medir afinidades de espécies neutras por vários cátions através da dissociação de espécies do tipo  $R^1-X^+-R^2$  (Esquema abaixo), usando-se a seguinte fórmula:

$$\ln(k_1/k_2) = c(\Delta PA)/RT$$

onde  $k_1$  e  $k_2$  são as intensidades dos produtos  $R^1-X^+$  e  $R^2-X^+$  obtidas experimentalmente, PA é a afinidade por próton, R é a constante de Boltzmann, T a temperatura e C uma constante. Plotando-se  $\ln(k_1/k_2)$  vs PA temos que a inclinação é igual a  $c/RT$ , ou seja, ela é diretamente proporcional a uma constante c. Portanto, uma vez conhecida essa constante, pode-se determinar a afinidade de qualquer molécula neutra por um cátion apenas conhecendo-se sua afinidade protônica, que é uma propriedade normalmente já conhecida para um grande número de moléculas.

Neste trabalho procurou-se estabelecer uma relação entre a constante “c” medida experimentalmente (espectrometria de massas pentaquadrupolar) com propriedades moleculares tais como entalpia da reação, dureza do íon ou de sua espécie neutra, correspondente através de cálculos teóricos *ab initio* aos níveis CBS-Q e CBS-4.



[FAPESP/CNPq]

## ESTUDO COMPUTACIONAL DOS DERIVADOS HIDROXILADOS DA CROMONA NAS POSIÇÕES 5, 6, 7 E 8

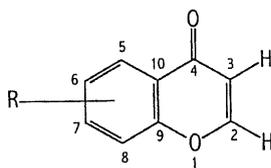
*Bianca Bottura (IC), Hamilton Mitsugu Ishiki (IC), Sérgio Emanuel Galembeck (PQ)*

Laboratório de Modelagem Molecular - Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - Universidade de São Paulo

**PALAVRAS-CHAVES:** ESTRUTURA ELETRÔNICA, CROMONA, SOLVATAÇÃO

Os flavonóides pertencem a uma classe de compostos fenólicos com baixo peso molecular que estão amplamente distribuídos por todo o reino vegetal. Diversos estudos demonstraram que alguns flavonóides possuem atividades terapêuticas entre as quais podemos destacar a sua ação anti-carcinogênica, anti-fúngica e anti-alérgica.

Neste trabalho foram estudadas as estruturas eletrônicas e os sítios de reatividade dos derivados hidroxilados da cromona.



R = OH (5, 6, 7 e 8)

Através dos valores dos calores de formação das moléculas, realizadas no vácuo, determinou-se a molécula mais estável entre as quatro substituições. A 5-hidróxi-cromona é a molécula mais estável devido a formação de ponte de hidrogênio entre o H da hidroxila e o O da carbonila. As quatro moléculas solvatadas possuem os valores dos calores de formação próximos, indicando que apenas o solvente irá estabilizar as moléculas. Foram determinados também os sítios de ataques ácidos, básicos, nucleofílicos e eletrofílicos para todas as moléculas, no vácuo e em água.

(IBM-Brasil, PADCT, FAPESP, CAPES)

## CARACTERIZAÇÃO TEÓRICA DO ÁCIDO CÍTRICO EM MEIO AQUOSO E EM ETILENO GLICOL

J.R. Sambrano<sup>1</sup> (PG), J. Andrés<sup>2</sup> (PQ), A. Beltrán<sup>2</sup> (PQ), F.M.L.G. Stamato<sup>3</sup> (PQ)  
& E. Longo<sup>3</sup> (PQ)

<sup>1</sup> Departamento de Matemática, Universidade Estadual Paulista, C.P. 473, 17030 360, Bauru, SP, Brasil

<sup>2</sup> Departament de Ciències Experimentals, Universitat Jaume I, Box 242, 12080 Castellò, Espanha

<sup>3</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de S.Carlos, C.P. 676, 13565 905 S.Carlos, SP, Brasil

**PALAVRAS-CHAVES:** ANÁLISE CONFORMACIONAL; EFEITO DO SOLVENTE; ÁCIDO CÍTRICO

O método de Pechini é um processo de polimerização sol-gel muito empregado para a síntese de diversos óxidos policatiônicos e consiste na mistura de soluções aquosas dos cátions de interesse com soluções aquosas de ácidos hidroxicarboxílicos (geralmente ácido cítrico, AC). Um glicol (geralmente etileno glicol, EG) é a seguir adicionado à solução homogênea resultante. Após aquecimento, a água é completamente eliminada, ocorrendo a reação de poliesterificação entre o EG e o sal de citrato. O poliéster é então decomposto, para se eliminar o excesso de material orgânico, e transformado no óxido cerâmico desejado.

Apesar de uso intensivo deste método, pouco se conhece sobre o mecanismo através do qual ele ocorre. O presente trabalho visa a trazer subsídios que auxiliem a compreensão deste processo a nível eletrônico.

Foi inicialmente realizada a análise conformacional de 7 isômeros do ácido cítrico ao nível *ab initio* HF, fazendo uso dos conjuntos de base 6-31G\* e 6-31++G\*\*. A otimização total via gradientes foi aplicada a todos os modelos no vácuo.

A teoria do campo de reação auto-consistente, considerando-se uma cavidade elíptica, foi a seguir utilizada para se avaliar o efeito dos solventes (água e etileno glicol) sobre as conformações mais estáveis obtidas no vácuo. Importantes alterações nas energias relativas e nas geometrias foram observadas e as possíveis implicações deste fato serão discutidas com relação a resultados experimentais obtidos.

(CNPq, FAPESP e PICD)

**ESTUDO TEÓRICO DA ESTRUTURA ELETRÔNICA, GEOMETRIA DE EQUILÍBRIO E PROPRIEDADES TERMOQUÍMICAS DO COMPOSTO DE MIMOUN MoO<sub>5</sub>(OPy)(H<sub>2</sub>O).**

Marcelo Z. Hernandez (PG)<sup>1</sup>, Fabrício R. Sensato\* (PG)<sup>1</sup>, Quezia B. Cass (PQ)<sup>1</sup>,  
 Juan Andrés (PQ)<sup>2</sup> e E. Longo (PQ)<sup>1</sup> \*e-mail: pfrs@power.ufscar.br  
 1-Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química, São Carlos, SP, Brasil  
 2-Universitat Jaume I, Departament de Ciències Experimentals, Castellò, Spain

**PALAVRAS-CHAVES:** oxo diropeço complexo de molibdênio, *ab initio*, espectro vibracional

O composto de Mimoun MoO<sub>5</sub>(OPy)(H<sub>2</sub>O) é um eficaz oxo diperoxo complexo empregado em reações de transferência de oxigênio para uma ampla classe de substratos. Apesar do grande interesse na química deste composto, sua estrutura cristalográfica ainda não foi determinada experimentalmente. O conhecimento de sua estrutura eletrônica é um importante pressuposto para entender seu comportamento catalítico. Neste contexto, investigou-se as estruturas eletrônica e geométrica do MoO<sub>5</sub>(OPy)(H<sub>2</sub>O) através de cálculos *ab initio*. Os seguintes modelos químicos foram empregados: Hartree-Fock (RHF/3-21G//RHF/3-21G), (RHF/3-21G(d)//RHF/3-21G(d)), (RHF/3-21G(d,p)//RHF/3-21G(d,p)); Perturbação Moller-Plesset de segunda ordem (MP2) (MP2/3-21G//MP2/3-21G); e o funcional híbrido B3LYP o qual utiliza os parâmetros funcional de Becke e o funcional de correlação não local de Lee-Yang-Parr (B3LYP/3-21G//B3LYP/3-21G). Os conjuntos de bases contraídas – propostos por Huzinaga – para o Mo (43333/433/43), C (33/3), N (33/3) e O (33/4) também foram empregados com os métodos supracitados.

Os cálculos foram realizados com o programa Gaussian 94 em estações de trabalho SILICON GRAPHICS e RISC 6000, estas disponibilizadas pelo CENAPAD-SP, aquelas pelo CPD da Universitat Jaume I - Espanha e pelo Lab. Interdisc. Eletroq. e Cerâmica (LIEC-DQ).

Os pontos de mínimos foram caracterizados pela ausência de qualquer frequência imaginária associada a geometria de equilíbrio. Somente um isômero do composto foi investigado. As geometrias obtidas estão de acordo com a estrutura do composto análogo MoO<sub>5</sub>(HMPA)(H<sub>2</sub>O) a qual foi caracterizada por difração de Raios-X. Nossos cálculos mostraram que MoO<sub>5</sub>(OPy)(H<sub>2</sub>O) possui um isômero estável cuja estrutura é uma bipirâmide pentagonal com a N-oxidopiridina ocupando a posição equatorial no mesmo plano que os ligantes peroxo. O espectro de infravermelho calculado propiciou uma racional indexação dos modos vibracionais.

(FAPESP, CNPq, CAPES, PADCT/FINEP)

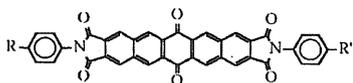
## ADSORÇÃO DE UM FIO MOLECULAR SOBRE OURO

A.M. Saleh<sup>1,2</sup> (PG), M.C. dos Santos<sup>1</sup> (PQ)

<sup>1</sup>Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas (SP)

<sup>2</sup>Departamento de Matemática e Estatística, Universidade Estadual de Ponta Grossa (PR)

PALAVRAS-CHAVE: ELETRÔNICA MOLECULAR, CÁLCULOS SEMI-EMPÍRICOS, MOLÉCULA PUSH-PULL



Moléculas orgânicas conjugadas da família dos oligoacenos

foram sintetizadas recentemente. Devido à estrutura rígida,

tamanho bem definido, e alto grau de conjugação, essas

moléculas têm sido chamadas de fios moleculares. Uma propriedade particularmente interessante desses

sistemas é a formação espontânea de filmes organizados sobre a superfície de ouro. Através de

substituição de grupos orgânicos terminais do tipo doador-aceitador de elétrons, pode-se em princípio

preparar filmes orgânicos organizados para utilização em opto-eletrônica. No presente trabalho,

apresentamos um estudo da estrutura eletrônica e conformacional do oligoaceno esquematizado na figura.

Foram considerados dois casos:  $R=R'=CH_3$  e  $R=NH_2$ ,  $R'=NO_2$ . As conformações foram otimizadas

através dos métodos semi-empíricos AM1 e PM3, e a estrutura eletrônica foi obtida em dois níveis de

aproximação, com o pseudopotencial de qualidade *ab initio* VEH e o semi-empírico INDO/S. O espectro

de absorção foi obtido através de cálculos ZINDO-CI. Observamos que o derivado apolar não absorve na

região do visível, o que é bastante desejável para aplicações em óptica, e que a presença dos grupos

polares nas pontas produz um estado excitado de transferência de carga, também na região do UV.

Finalmente, estudamos a interação entre os oligoacenos e uma superfície (100) de ouro. Encontramos que

as moléculas alinham sobre a superfície com momentos de dipolo paralelos, produzindo assim um sistema

sem centro de inversão. (Apoio: CNPq, FAPESP e FINEP)

## 1-(3',4'-DIMETOXIFENIL)-2-(TIOFENOXI)-1-PROPANONA: PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

*Emil Muniz de Lucena (IC)<sup>1</sup>, João Bosco Lucena de Oliveira (PO)<sup>1</sup>, Antônio Gouveia de Souza (PO)<sup>1</sup>, Elson Longo (PO)<sup>2</sup>, Pedro H. Ferri (PO)<sup>3</sup> e Lourivaldo S. Santos (PO)<sup>4</sup>*

<sup>1</sup>Departamento de Química/CCEN/UFPB - Campus I, 58036-300, João Pessoa - PB;

<sup>2</sup>LIEC/Departamento de Química/UFSCar;

<sup>3</sup>Departamento de Química Orgânica/IQ/UFGO - C.P. 131, 74001-970, Goiânia - GO;

<sup>4</sup>Departamento de Química/CCEN/UFPB, 66000-000, Belém - PA

E-mail: gouveia@terra.npd.ufpb.br

**PALAVRAS-CHAVES:** Química teórica; Potencial Eletrostático Molecular; Beta-cetosulfeto

A química teórica tem sido questionada para melhorar os métodos de elucidação e predição da reatividade molecular. Muitos parâmetros de reatividade tem sido introduzido ultimamente; isto tem sido designado e usado para prever quantitativamente e a medida de atividades químicas de vários sítios e regiões moleculares.

Entre as quantidades propostas tem cargas atômicas, ordem de ligação, valências livres, densidade eletrônica de fronteira e energias nos estados de transição. Usaremos neste trabalho o Potencial Eletrostático Molecular  $V(r)$ , que produz um espaço ao redor da molécula por seu núcleo e elétrons;  $V(r)$  é uma propriedade física real, que pode ser determinada experimentalmente por métodos de difração e também computacionalmente. O  $V(r)$  tem sido usado extensivamente para interpretar e prever o comportamento reativo de uma variedade de sistemas químicos e reações eletrofílicas e nucleofílicas, e o estudo dos processos de reconhecimentos biológicos e interações de pontes de hidrogênio.

O grupo molecular em que foi feito o estudo do Potencial Eletrostático Molecular foi um  $\beta$ -cetosulfeto, 1-(3',4'-dimetoxifenil)-2-(tiofenoxi)-1-propanona, um análogo sulfurado de neolignanas 8.O'.4'. O composto citado, um potente antagonista do PAF-aceter (Fator de agregação de Plaquetas), é um glicerofosfolípido implicado em diversas alterações fisiopatológicas, tais como: processos asmáticos e inflamatórios, desordens cardiovasculares, rejeição de transplantes, modulação da resposta imune, dentre outras.

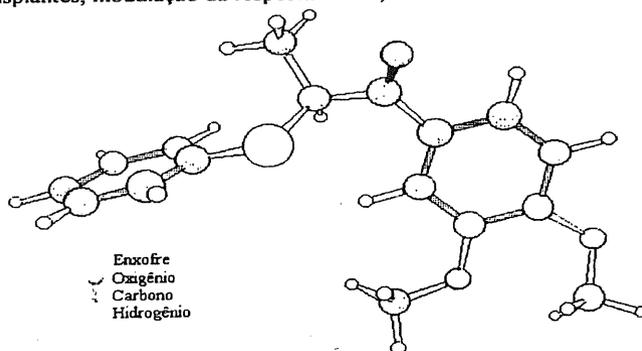


Fig. 1 - Estrutura do 1-(3',4'-dimetoxifenil)-2-(tiofenoxi)-1-propanona

O  $V(r)$  foi calculado a diversas distâncias do plano molecular aproximado desta molécula, isto é, aproximadamente onde o receptor poderá ser encontrado, e também do plano perpendicular onde ocorre o oxigênio e o enxofre, e observamos que as regiões em que estão localizados os átomos de oxigênio, tanto os ligados ao anel benzênico, quanto o do grupo carbonila, são regiões propícias ao ataque eletrofílico (regiões de menor potencial). Quanto a parte vibracional do estudo, os resultados obtidos, quando comparados ao experimental, foram satisfatórios, com erros percentuais de menos de 5,0%, sendo que o melhor hamiltoniano utilizado foi o PM3.

[CNPq/PIBIC]

**A PARAMETRIC METHOD 3 (PM3) STUDY OF BENZYLIDENEANILINE**Abdala M. Saleh<sup>1</sup> (PQ) and Douglas S. Galvão<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Matemática e Estatística, Universidade Estadual de Ponta Grossa,  
84010-330 Ponta Grossa, PR, Brasil

<sup>2</sup>Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, 13081-970 Campinas, SP, Brasil

**KEYWORDS: BENZYLIDENEANILINE, SEMIEMPIRICAL, POLYMERS**

Great scientific and technological interest in understanding the optical and transport properties of conducting polymers. This is specially true for the poly-p-phenylene vinylene (PPV). PPV combines unusual properties such as good morphology, high conductivity and strong fluorescence [1]. Recently [2] it has been suggested that a new polymer (polyazomethine-PAM) could also present unusual properties. PPV and PAM are structurally related and the stilbene and benzylideneaniline (BZAN) molecules are their structural units.

In this work we report a PM3 study of BZAN in its ground, excited (singlet and triplet) and ionic (positive and negative polarons and bipolarons) states. We have also calculated the barriers for ring rotation about backbone single bonds. Our results show that these structures are almost planar with a low barrier for ring rotation and with a characteristic Stokes shift. We compare these results to those from trans-stilbene [2] and discuss the potential use of BZAN as a base for new electroluminescent displays.

[1] Z.G. Soos, S. Ramasesha, and D.S. Galvão, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1609 (1993).

[2] M.S. Weaver and D.D.C, Bradley, *Synth. Met.* **83**, 61 (1996).

Supported in part by CNPq and CAPES

**CÁLCULOS DE MECÂNICA MOLECULAR E INTENSIDADES 4f-4f DE COMPLEXOS DE Eu<sup>3+</sup>**

R. C. Rozatto, S. J. L. Ribeiro, E. B. Stucchi, M. A. Couto dos Santos e S. R. de A. Leite  
Instituto de Química - UNESP, C. P. 355, 14801-970 Araraquara/SP

Os complexos  $[\text{EuL}_4(\text{ClO}_4)_2]^+\text{ClO}_4^-$ , sendo L = tribenzilfosfinóxido-TBPO, dibenzilfenilfosfinóxido-DBFPO, benzildifenilfosfinóxido-BDFPO e trifenilfosfinóxido-TFPO, foram preparados e caracterizados quimicamente e por técnicas espectroscópicas de excitação e emissão na região UV-Visível. As estruturas destes compostos foram obtidas através de cálculos de mecânica molecular, pela exploração de suas superfícies de energia potencial mediante sessões repetidas de dinâmica molecular e de minimização de energia, com o uso de um campo de força MM2 modificado, dito MM+. Os parâmetros de campo cristalino,  $B_q^k$ , o desdobramento da transição  $^5D_0-^7F_1$  e os parâmetros de intensidade  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda=2$  e  $4$ ) foram calculados pelo modelo de recobrimento simples e os valores experimentais destes parâmetros para os vários sistemas foram obtidos a partir dos espectros de emissão. A boa concordância entre as previsões teóricas e os resultados experimentais permite concluir que a simulação de moléculas por métodos de mecânica molecular pode levar a estruturas que representam bem os complexos, uma vez que os parâmetros de luminescência analisados foram satisfatoriamente reproduzidos.

FAPESP, CNPq

## CÁLCULOS *AB-INITIO* DE VARISTORES À BASE DE ZnO DOPADOS COM Cr, Co E Mn

Luis A. S. Vasconcellos<sup>(1)</sup>, Julio R. Sambrano<sup>(1)</sup>, Osvaldo T. Filho<sup>(2)</sup>, Elson Longo<sup>(2)</sup>

(1) - Depto de Matemática - FC - Unesp - Bauru - SP/ e-mail : plav@power.ufscar.br

(2) - LIEC - DQ - Ufscar - São Carlos - SP. e-mail dels@power.ufscar.br

**PALAVRAS-CHAVES :** VARISTORES, ÓXIDO DE ZINCO, CÁLCULO *AB-INITIO*

Varistores à base de óxidos de zinco tem proporcionado uma série de aplicações em reguladores de voltagem e supressores de voltagem transiente em dispositivos elétricos. Quando o tensão excede a de ruptura,  $E_s$ , a sobrecorrente flui através do varistor, protegendo assim o circuito. Portanto, tornou-se importante controlar as características do varistor de modo a otimizar o desempenho dos dispositivos requeridos e também estudar, através de modelagem, os efeitos dos dopantes no ZnO.

Neste estudo, que empregou um modelo para o  $(ZnO)_n$ , variando  $n = 3, 5, 10, 18$  e 28, dividiu-se em duas etapas.

Na primeira etapa, foi feita uma simulação do crescimento do cristal utilizando os métodos semi-empíricos AM1, PM3, MNDO e posteriormente, foram realizadas uma série de otimizações e a partir destes dados obtidos, utilizou-se agora os métodos *ab-initios*/HF, com conjunto de bases proposto por HUZINAGA para os átomos O (33/3), Zn (4333/43/5), Co (4322/42/3), Mn (4322/42/3), Cr (4322/42/3), sendo que estes três últimos elementos, foram utilizados para simular a presença dos dopantes/vacâncias na matriz de ZnO. Os métodos mecânicos-quânticos utilizados, encontram-se implementados no software MOPAC 6.0, e os métodos *ab-intios*, implementados no software GAUSSIAN 94. Estes cálculos foram realizados em máquinas tipo SILICON GRAPHICS ( LIEC-DQ-UFSCar e CPD-Universitat Jaume I- Castellon - Espanha).

A tabela abaixo resume um dos resultados obtidos, que e a tabela de "gap" de energia, energia de Fermi, HOMO e LUMO em eV.

**Tabela - Cálculo da banda de Gap e da Energia de Fermi para ZnO**

MODELO	SUPERF.	HOMO (eV.)	LUMO (eV.)	BANDA DE GAP (eV.) <sup>*</sup>	ENERGIA FERMI (eV.)
$(ZnO)_{28}$	oxidada	- 2.57	-1.07	3.64	1.82
$(ZnO)_{26}Zn_2O$	red(1 vac.)	-2.47	-0.78	3.25	1.63
$(ZnO)_{26}Zn_2$	red(2 vac)	-2.16	-1.41	3.57	1.79
$(ZnO)_{26}(CoO)_2$	oxidada	-2.19	-0.56	2.75	1.38
$(ZnO)_{26}(CrO)_2$	oxidada	-1.67	-1.82	3.49	1.75
$(ZnO)_{26}(MnO)_2$	oxidada	-2.63	-0.56	3.19	1.60

\* O "gap" experimental para o  $(ZnO)$  é 3.3.

(APOIO FINANCEIRO: CAPES/PICD- CNPq- FAPESP)

## Estudo Semi-empírico da Interação Lateral de H<sub>2</sub> e CO em Superfície de ZnO

João B. L. Martins<sup>1\*</sup>(PQ), Elson Longo<sup>2</sup>(PQ), Carlton A. Taft<sup>2</sup>(PQ), S. K. Lie<sup>3</sup>(PQ)

1- Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - Departamento de Matéria Condensada e Física Estatística - R. Xavier Sigaud, 150, Rio de Janeiro, R.J. CEP 22290-180 - Brasil.

2- Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Química.

3- Universidade Federal Fluminense - Departamento de Física.

\*E-mail: lopes@cat.cbpf.br

*Palavras-chave:* Semi-empírico; Interação Lateral; Óxido de Zinco.

É conhecido que a superfície de ZnO é um excelente catalisador para a síntese do metanol através da mistura H<sub>2</sub>/CO e H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>. Estudos de infravermelho da interação entre espécies co-adsorvidas apresentam relevante informação da estrutura e propriedades desta superfícies. Assim, a variação na frequência vibracional da espécie pré-adsorvida é dependente das interações laterais. Desta forma, utilizamos os métodos semi-empíricos MNDO, AM1, e PM3, contidos no pacote MOPAC6.0, para o estudo da interação lateral de H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, CO-CO e H<sub>2</sub>-CO adsorvidos em superfície de ZnO. O aglomerado (ZnO)<sub>60</sub> foi utilizado para representar as superfícies deste óxido. A geometria das moléculas interagindo com o aglomerado foram totalmente otimizadas. A ocupação sucessiva dos sítios ativos da superfície do aglomerado por moléculas adsorvidas apresenta relação com o número de sítios disponíveis e a distância intermolecular. A carga de Mulliken, as energias dos orbitais do SCF, bem como as frequências foram analisadas e comparadas com valores experimentais e teóricos disponíveis na literatura.

Agradecimentos: CNPq (300103/96-4), LNCC

## CÁLCULOS SEMI-EMPÍRICOS DAS INTERAÇÕES ENTRE ANESTÉSICOS LOCAIS AMINAS TERCIÁRIAS E O FOSFOLIPÍDIO DA MEMBRANA NERVOSA

Alberto dos Santos Marques (PQ); Alessandra Marcone Tavares (IC)  
Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa PB.

**PALAVRAS CHAVES:** ANESTÉSICOS LOCAIS, MOPAC/6, FOSFOLIPÍDIOS.

No fenômeno da anestesia local a interação da droga com o fosfolipídio da membrana do nervo é um dos componentes mais importantes para seu entendimento. Sabe-se que dependendo do meio, as espécies dos anestésicos locais (AL) são: neutra, ligada por ponte de hidrogênio, monocátion e dicátion e as principais questões são: Qual dessas espécies é neuro ativa ? Os sítios de ação na membrana são os mesmos ou não ? Numa tentativa de contribuir para elucidação dessas questões serão apresentados os resultados preliminares do estudo feito, com os métodos semi-empíricos AM1, PM3, MNDO e MINDO/3, comparativamente, para sistemas de ponte de hidrogênio intermoleculares entre os (AL) Dibucaina (DB) (2-butoxi-N-[2(dietilamina) etil]-4-quinolina carboxamida) e Tetracaina (TC) (4-(butilamina)-2-(dimetilamina) etil éster, ácido benzóico) e o fosfolipídio, representando um modelo para os sítios associativos entre o anestésico local e a parte de fosfolipidio da membrana do nervo. Os melhores cálculos foram AM1 e PM3 e foi encontrado que a ponte de hidrogênio mais estável é do tipo N-H...O. Para a (DB) e (TC) os melhores sítios foram, respectivamente, o N da amina terciária e o N ligado ao anel benzênico, suas energias de interação foram 169,917 kJ/mol e 830,87 kJ/mol e os  $\Delta H$  formação foram -188,16 Kcal/mol e -212122,150 Kcal/mol respectivamente.

PIBIC/CNPq

**AS ORIGENS DA NÃO-LINEARIDADE ÓPTICA EM P,P' E O,O' DI-SUBSTITUÍDOS DI-FENIL POLIENOS**

Alberto dos Santos Marques (PQ); Luiza Gabriel Pereira (IC); Maria Conceição Aguiar (IC)  
Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa PB.

**PALAVRAS CHAVES:** SEMI-CONDUTORES, ÓPTICA NÃO-LINEAR, HAM/3.

As mais simples unidades dos polímeros condutores do tipo D-FENIL-(CH=CH)<sub>n</sub>-FENIL-A, D(doador de elétrons) e A(receptor de elétrons), foram estudadas com os métodos semi-empíricos de orbitais moleculares AM1 do MOPAC/6 e HAM/3-CI, com o objetivo de identificar suas características estruturais para materiais orgânicos com grande não-linearidade óptica. Foram constituídas duas séries de polímeros, série A(I) di-para-substituintes: (1) [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], (NO<sub>2</sub>); (2) (NO<sub>2</sub>), (NO<sub>2</sub>); (3) [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], (CN); (4) (OCH<sub>3</sub>), (OCH<sub>3</sub>); (5) (CN), (CN); (6) (OCH<sub>3</sub>), (CN); (7) [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] e a (II) di-orto-substituintes: (8) [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], (NO<sub>2</sub>); (9) (OCH<sub>3</sub>), (OCH<sub>3</sub>). Nas duas séries, somente os polímeros com dois substituintes de rotação interna restrita, [N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]; (NO<sub>2</sub>), e com estruturas não planar em relação ao sistema eletrônico π do Ph-(CH=CH)-Ph, causam uma distorção na distribuição dos elétrons π, aumentando a não linearidade óptica nessa classe de moléculas, e dando origem a um forte estado eletrônico excitado singlete de menor energia S<sub>1</sub>, devido a transferência de carga, por exemplo, polímero (1) com n=2 e assinalado com um forte (TCTI) com energia 2,033 eV e força do oscilador f=1,61393, envolvendo uma transição direta do orbital n do grupo -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> para o orbital π\* do grupo -NO<sub>2</sub>, o ângulo de torção dos grupos é 20°. Todos os cálculos estão de acordo com os resultados experimentais obtidos das espectroscopias de absorção e emissão.

PIBIC / CNPq

**O ESTUDO DO ESPALHAMENTO REATIVO ÁTOMO-DIÁTOMO COLINEAR  
UTILIZANDO A FORMULAÇÃO VARIACIONAL DA MATRIZ-R**

Frederico Vasconcellos Prudente (PG) e Joaquim José Soares Neto (PQ)

Departamento de Física - Universidade de Brasília - Brasília - DF - Brasil

**PALAVRAS-CHAVE: MATRIZ-R VARIACIONAL, MÉTODO DO ELEMENTO FINITO, COORDENADAS HIPERESFÉRICAS**

Existem dois procedimentos básicos para o estudo de espalhamento de átomos e moléculas: os métodos de propagação e os métodos variacionais. O procedimento variacional envolve operações com matrizes grandes, como por exemplo a inversão de matriz e a multiplicação de duas matrizes. A utilização da matriz-R faz com que boa parte do trabalho seja feita utilizando matrizes reais, trazendo um ganho computacional razoável. Neste trabalho, desenvolvemos o formalismo variacional da matriz-R para estudarmos o espalhamento reativo colinear de um átomo com um diátomo. Utilizamos as coordenadas hiperesféricas para descrever o sistema e o método do elemento finito para expandir a função de onda do problema. Apresentamos o cálculo da probabilidade de transição para o espalhamento reativo de  $H+H_2$  entre diversos estados vibracionais assintóticos da molécula diatômica de  $H_2$ . Assim, procuramos demonstrar a eficiência desses métodos para o estudo de espalhamento reativo colinear átomo-diátomo, bem como sua aplicação para o estudo de sistemas tetra-atômicos.

(CNPq)

**SOLVATATION-INDUCED STRUCTURAL CHANGE IN  
“DIMETHYLAMINOINDOANILINE”: UV ABSORPTION SPECTRA AND  
ELECTRICAL PROPERTIES.**

**AGOSTINHO SERRANO AND SYLVIO CANUTO  
DFMT - IF/USP**

The study of organic molecules with high polarizabilities has increased nowadays with the possibility of their usage in optical technology. Some molecules, as Dimethylaminoindoaniline (Phenol Blue) show a high experimental second hyperpolarizability component along the dipole moment ( $\beta_{\text{vec}}$ ) and a keen dependence with the solvant used to its measurement. In the case of DIA, the higher value of  $\beta_{\text{vec}}$  occurs when solvated in chloroform.

This work tries to study the behaviour of DIA when solvated in chloroform (focusing the UV absorption spectra and electrical properties) by mean of a combined use of Monte Carlo Techniques and Quantum Mechanical calculations.

Firstly the gas-phase structure of DIA was determined using a SCF full geometry optimization and employing a large DZ quality basis set following the calculation of the gas-phase spectra, using a parametrized CIS method. The experimental spectrum shows a red shift in the first absorption peak from the theoretical gas-phase result of approximately  $8000 \text{ cm}^{-1}$ . Such a shift is very large when compared to other solvated molecules, which usually present shifts from the gas-phase spectrum that are no larger than  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

By using MC simulations to carefully obtain the structure of the DIA + chloroform liquid, and calculating its UV absorption spectra, it was found that the shift from the theoretical spectra was no bigger than  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Even if the temperature effects were despised and the set of chloroform molecules that makes a H-bonded cluster with the solute DIA were geometrically optimized, to maximize artificially the value of the shift, the spectra of the cluster shows a shift that does not exceed the above value of  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

We argue that this  $8000 \text{ cm}^{-1}$  difference from the gas-phase spectrum is due to a structural change the molecule suffers when solvated and we also found that some electrical properties as the dipole moment of the solute increases when changing the gas-phase structure and reaches a maximum in the proposed geometry of the solute, where the theoretical spectrum of this new geometry is within the expected for the experimental solvated spectrum.

Work supported by FAPESP and CNPq.

## SOBRE A ESTABILIDADE RELATIVA DOS TAUTÔMEROS 1H- E 2H-BENZOTRIAZOL

Rodrigo Otávio Ribeiro(IC)<sup>1</sup>, Milton Silva da Rocha(PG)<sup>2</sup>, Maria Encarnación Vázquez Suárez-Iha (PQ)<sup>2</sup>, Koshun Iha (PQ)<sup>1</sup> e Francisco Bolivar Correto Machado (PQ)<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP.

<sup>2</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo, SP

Palavras-Chaves: Benzotriazol, Funcional da Densidade, ab initio

A molécula de benzotriazol (BTAH) é conhecida como um efetivo inibidor de corrosão em superfícies metálicas [1]. Neste trabalho, estudou-se teoricamente a molécula livre de BTAH com o intuito de estabelecer critérios, do ponto de vista metodológico, para posterior estudo sobre o modelo da sua ação com a superfície do metal a ser protegido contra o meio agressivo. Para tal, vários conjuntos bases (6-31G\*\*, D95\*\*, D95V\*\*, DZVP, cc-pVDZ e cc-pVTZ), e os métodos HF, MP2 e o método do funcional da densidade (DFT) foram utilizados tanto na determinação da geometria molecular como na estabilidade relativa dos tautômeros 1H- e 2H-BTAH.

Experimentalmente, via espectroscopia na região do ultra-violeta em fase gasosa, o tautômero 2H-BTAH é 3,8 kcal/mol mais estável que o 1H-BTAH [2]. É também conhecido experimentalmente a geometria, via raio-X, do tautômero 1H-BTAH [3]. Teoricamente, o cálculo mais rigoroso (MP2/6-31G\*\*), apresenta o tautômero 2H-BTAH 2,53 kcal/mol mais estável [4].

À medida que se expande o conjunto base é verificada uma melhora no valor de  $\Delta E$  ( $E_{2H} - E_{1H}$ ) em relação ao valor experimental. Usando o método HF, para todas as bases utilizadas, o tautômero 1H é sempre o mais estável. Entretanto, quando se usa o método DFT na aproximação B3LYP, à medida que se expande o conjunto base, o tautômero 2H torna-se mais estável, mas o seu valor é ainda bem diferente do valor experimental (+0,80 kcal/mol usando a base D95V para -0,37 kcal/mol usando a base cc-pVDZ). Já para o método MP2, para todas as bases, o tautômero 2H é sempre o mais estável e à medida que melhora a base, o valor de  $\Delta E$  aproxima-se do valor experimental.

[1] S. L. Cohen, V. A. Brusica, F. B. Kaufman, G. S. Frankel, S. Motokef e B. Rush, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **8**, 2417 (1990).

[2] J. Catalán, P. Pérez e J. Elguero, *J. Org. Chem.*, **58**, 5276n (1993).

[3] A. Escande, J. L. Galigné e J. Lapasset, *Acta Crystallogr.*, **B30**, 1490 (1974).

[4] T. Francisco, J. Catalán, P. Pérez e J. Elguero, *J. Org. Chem.*, **59**, 2799 (1994). (CNPq/FAPESP/CENAPAD)

## A ENERGIA DE DISSOCIAÇÃO DA MOLÉCULA PCl NO ESTADO FUNDAMENTAL ( $X^3\Sigma^-$ )

Ricardo Bravo (IC) e Francisco Bolivar Correto Machado (PQ)

<sup>1</sup>Departamento de Química, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP.

Palavras-Chaves: Energia de Dissociação, PCl, Constantes Espectroscópicas

A estrutura eletrônica do estado fundamental ( $X^3\Sigma^-$ ) da molécula PCl foi recentemente estudada utilizando o conjunto base cc-pVTZ e os métodos MCSCF e MRSDCI [1]. Recentemente, Tai e Verma [2] reinterpretao o espectro de absorção na região próxima a 130,0 nm atribuíram um novo estado eletrônico ( $C^3\Sigma^+$ ) da molécula PCl, e calcularam a energia de dissociação do estado fundamental usando o método de extrapolação linear de Birge-Sponer ( $D_0=67,99$  kcal/mol). Eles também estimaram o limite superior para  $D_0$ , igual a 54,23 kcal/mol, baseado na energia de predissociação do estado  $C^3\Sigma^+$  e no valor extrapolado.

Neste trabalho, usamos o método MRSDCI e os conjuntos base cc-pVTZ e cc-pVQZ para calcular a energia de dissociação e testar a validade do método de extrapolação linear de Birge-Sponer para o estado  $X^3\Sigma^-$  da molécula PCl. Curvas de energia potencial, função momento de dipolo, níveis vibracionais e várias constantes espectroscópicas, também foram calculadas.

Método	$R_e$ (Å)	$D_0$ (kcal/mol) <sup>a</sup>	$\omega_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_e x_e$ (cm <sup>-1</sup> )
MCSCF <sup>b</sup>	2,046	67,4	539,2	2,42
MRSDCI(k-orb)	2,048	66,2	529,2	2,20
MRSDCI(ON)	2,052	63,4	525,9	1,94
Exp.	2,0146 <sup>c</sup>	78,9±9,5 <sup>d</sup>	551,4 <sup>e</sup>	2,23 <sup>e</sup>

<sup>a</sup>  $D_0 = D_e - \omega_e/2$ . <sup>b</sup>Ref.[3]. <sup>c</sup>Ref.[4]. <sup>d</sup>Ref.[5].

Da tabela acima, verifica-se que os valores calculados para a energia de dissociação são bem próximos do valor obtido experimentalmente pelo método de extrapolação linear de Birge-Sponer. Observa-se também uma boa concordância entre os valores calculados e experimentais para as outras constantes espectroscópicas.

[1] R. Bravo e F. B. C. Machado, *Livros de Resumo da 20ª Reunião Anual da SBQ*, QT-17, 1997.

[2] G. Tai e R. D. Verma, *J. Phys. B. At. Mol. Opt. Phys.*, **21**, 1381 (1996).

[3] A. Papakondylis, A. Mavridis e A. Metropoulos, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10759 (1995).

[4] H. Kanamori, C. Yamada, J. E. Butler, K. Kawaguchi e E. Hirota, *J. Chem. Phys.*, **83**, 4945 (1985).

[5] V. P. Glushko, *Thermodynamical Properties of Individual Compounds*, Moscou, 1979. (CNPq/FAPESP/CENAPAD)

## ESTUDO SEMI-EMPÍRICO DE PROVÁVEIS ANTAGONISTAS DE GABA POR AM1

Gabriela Barreiro(PG)\*, Eliezer J. Barreiro (PQ)\*\*, Ricardo Bicca de Alencastro (PQ)\*

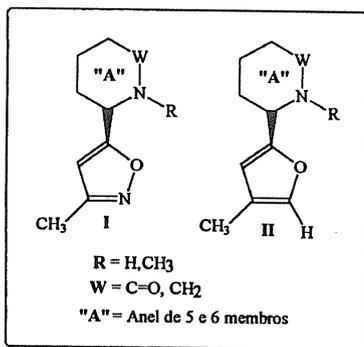
\* LABMOL - Departamento de Química Orgânica - Instituto de Química - UFRJ

\*\* LASSBio - Faculdade de Farmácia - UFRJ

“PALAVRAS-CHAVE”: Alzheimer, antagonistas de GABA, AM1

A doença de Alzheimer é uma desordem neurodegenerativa crônica de progressão lenta. O exame de tecidos cerebrais e fluidos cerebrospinais *post-mortem* mostram considerável atrofia do cérebro e deficiências em vários neurotransmissores e neuropeptídeos, o que demonstra extensa perda de células neuronais, responsável pelos sintomas clínicos desta doença.

De acordo com a literatura certos análogos sintéticos vem sendo descritos como prováveis candidatos ao tratamento de desordens cognitivas, relacionadas a Alzheimer. Um exemplo é o 2-metil-3-(2-(S)-pirrolidinilmetoxi)piridina (ABT-089) (*J. Med. Chem.*, 40, 385-390 (1997), que mostrou um efeito positivo no aumento de respostas cognitivas em roedores e primatas e um efeito ansiolítico em roedores. Assim, por analogia estrutural e bioisosterismo propõe-se a modelagem molecular de novos análogos metil-isoxazolas com o intuito de estabelecer uma relação isostérica e em seguida, a seletividade do bioreceptor. No presente trabalho realizou-se um estudo semi-empírico (AM1) dos derivados mostrados abaixo, utilizando-se o programa MOPAC 7.00 em uma estação de trabalho IBM RISC System/6000.



DR ⇒ I, A = 5

DRC ⇒ II, A = 5

DRC6 ⇒ I, A = 6

DRCH6 ⇒ II, A = 6

Estrutura	Hf (Kcal/mol)	Estrutura	Hf (Kcal/mol)
DR1	-1,2	DRC6-1	-11,5
DR2	3,8	DRC6-2	-5,04
DR3	32,8	DRC6-3	23,0
DR4	37,0	DRC6-4	28,3
DRC1	-41,5	DRCH6-1	-51,5
DRC2	-36,4	DRCH6-2	-44,9
DRC3	-6,4	DRCH6-3	-16,2
DRC4	-2,8	DRCH6-4	-11,3

Apoio Financeiro CNPq

**ESTUDO DO EQUILÍBRIO CONFORMACIONAL DE ALFA-SULFONIL MALONATOS POR MECÂNICA MOLECULAR E SEUS EFEITOS NA REATIVIDADE FRENTE À DABCO**

Elaine Henriques Teixeira PEREIRA (IC), Claudio Luis DONNICI (PQ) e Júlio César Dias LOPES (PQ)

Departamento de Química - ICEx - UFMG - Belo Horizonte - M. G.

**PALAVRAS-CHAVES:** MECÂNICA MOLECULAR, ALFA-SULFONIL MALONATOS, ISOMERIA CONFORMACIONAL

Estudos da reatividade de alguns alfa-sulfonil malonatos de dietila (R=Me, **I**; R=Ph, **II**; R=PhCH<sub>2</sub>, **III**) frente à DABCO (1,4-diaza-biciclo [2.2.2] octano) mostram o seguinte resultado: enquanto, o derivado metílico **I** leva à descarboxilação usual ( $\eta=69\%$ ), o fenílico **II** leva à inédita dessulfonilação ( $\eta=79\%$ ). O derivado benzílico **III** conduz à mistura dos produtos descarboxilado ( $\eta=44\%$ ) e dessulfonilado ( $\eta=41\%$ ) correspondentes. Estes dados nos levam a sugerir que a regioseletividade entre descarboxilação e dessulfonilação depende da disponibilidade estérica relativa dos grupos -CO<sub>2</sub>Et e -SO<sub>2</sub>R. Para confirmar esta regioseletividade do ataque nucleofílico da DABCO, estamos realizando uma análise conformacional completa, no vácuo, utilizando o programa MM2UEC. Os cálculos de mecânica molecular mostram a ocorrência de equilíbrios conformacionais distintos para cada composto (vide Tabela - apenas os dois conformeros mais estáveis de cada derivado são apresentados).

R	Me ( <b>I</b> )		Ph ( <b>II</b> )		PhCH <sub>2</sub> ( <b>III</b> )	
	Confôrme-ro a	Confôrme-ro b	Confôrme-ro a	Confôrme-ro b	Confôrme-ro a	Confôrme-ro b
CONFORMAÇÕES						
População Relativa/%	49	33	34	26	38	36

Para o derivado **I** o rotâmero mais estável apresenta uma disposição gauche dos grupos metílicos.

No derivado **II** o rotâmero mais estável apresenta uma aproximação entre o anel aromático e os dois grupos carbetóxi dificultando a reação destes com a DABCO, ocorrendo dessulfonilação. É digno de nota, que dados cristalográficos de Raios-X confirmam esta conformação para o derivado fenílico **II**.

Para o derivado benzílico **III** nota-se uma aproximação entre o substituinte e um dos grupos carbetóxi no confôrmero **III a**, e o confôrmero **III b** apresenta uma aproximação entre o anel aromático do grupo benzila e os dois grupos carbetóxi o que leva a descarboxilação e dessulfonilação parciais.

Estes dados sugerem que realmente há uma correlação entre a disponibilidade estérica dos centros eletrofílicos e a regioseletividade da descarboxilação dos alfa-sulfonil malonatos. (APOIO: CNPq, FAPEMIG, FINEP)

## APLICAÇÃO DE MÉTODOS DE RECONHECIMENTO DE PADRÕES PARA DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURAS MOLECULARES DE FLAVONÓIDES

Marlon M. Reis (PG), Márcia M. C. Ferreira(PQ)

Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP.

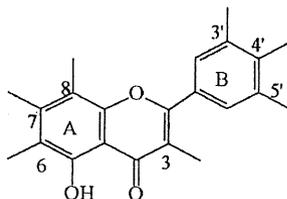
PALAVRAS-CHAVE: SIMCA, FLAVONÓIDES, QUIMIOMETRIA.

A proposta deste trabalho é apresentar uma aplicação de reconhecimento de padrões para elucidação de estruturas moleculares de flavonóides. O método usado para o reconhecimento é o SIMCA(" Soft Independent Modelling of Class Analogy") aplicado em informações espectrais de absorção na região do UV/Visível. Os flavonóides usados possuem a posição 5 substituída com uma hidroxila, as posições 3, 6 e podendo ser hidrogênio, radical metoxila ( $\cdot$ OMe) e radical hidroxila ( $\cdot$ OH). As posições 7 e 4' variam suas substituições entre  $\cdot$ OMe e  $\cdot$ OH, 3' e 5' entre  $\cdot$ OMe,  $\cdot$ OH e H.

Este conjunto de flavonóides, 95 ao todo, foi dividido em 8 classes segundo as substituições em 3, 6 e 8. A partir destas classes foi construído o modelo SIMCA para prever as substituições nas posições 3, 6 e 8. Para prever o número de substituições no anel B foi usado método de componentes principais e análise por agrupamento hierárquico.

Não houve problemas de misturas entre classes no SIMCA. As análises de componentes principais e por agrupamento hierárquico se mostraram capazes de identificar o número de substituições do anel B.

Estes algoritmos foram rodados em ambiente MATLAB usando rotinas internas do MATLAB e TOOLBOX de quimiometria.



Estrutura dos flavonóides

(CAPES, CNPq, FAPESP)

## **GERAÇÃO DE CARGAS PARCIAIS ATÔMICAS PARA CAMPOS DE FORÇA BASEADA EM FRAGMENTOS MOLECULARES**

Edgardo García (PQ) e Glauciete Sarmiento Maciel (PG)

Departamento de Química, Universidade de Brasília, Brasília DF 70910-900, Brasil

**PALAVRAS-CHAVES : CARGAS PARCIAIS, CAMPOS DE FORÇA, MECÂNICA MOLECULAR**

As cargas parciais atômicas são um parâmetro fundamental de qualquer campo de força utilizado em simulações clássicas. Métodos empíricos para cálculo de cargas são rápidos mas de baixa qualidade e generalidade. Métodos mecânico-quânticos apresentam boa qualidade e generalidade mas são lentos e as vezes impraticáveis. Para evitar as desvantagens de cada método decidimos abordar o problema com a estratégia de “dividir para conquistar”. Calculamos cargas parciais mecânico-quânticas em um conjunto de moléculas orgânicas pequenas, fragmentos, que constitui um banco de dados. As cargas parciais atômicas destes fragmentos são transferidas aos átomos de uma nova molécula, em geral maior, com alta similaridade estrutural. Um gerador automático de fragmentos foi aplicado numa série de moléculas de Cristais Líquidos para criar o banco de dados. Cargas atômicas de novas moléculas são estimadas utilizando descritores topológicos ponderados para avaliar a similaridade com os fragmentos calculados. Nossos resultados mostram que as cargas parciais não apresentam dependência considerável, com a topologia molecular, além de uma vizinhança radial com 6 átomos. Erros médios menores que 5% são observados nas cargas geradas para átomos de F, Cl, N e O. Erros maiores são observados para  $Csp^3$  e seus átomos de H, cujas cargas parciais são muito pequenas e apresentam problemas na sua derivação a partir das funções de onda pelos métodos atuais baseados no ajuste ao potencial eletrostático da função de onda.

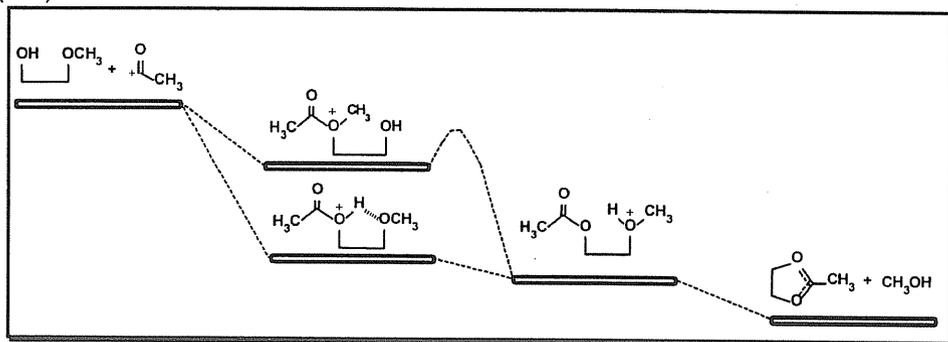
## ESTUDOS TEÓRICOS DOS MECANISMOS DE CETALIZAÇÃO DE ÍONS ACÍLIOS COM DIÓIS E ANÁLOGOS NA FASE GASOSA

Luiz Alberto B. Moraes (PG), Regina Sparrapan (PQ) e Marcos N. Eberlin (PQ)  
 Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP  
 Instituto de Química - CP 6154 13083-970 Campinas - Brasil  
<http://thomson.iqm.unicamp.br>

“Palavras-Chave” reações íon/molécula, cálculos *ab initio*, espectrometria de massas

Acetalização e cetalização são reações clássicas, gerais e amplamente aplicadas na fase condensada,<sup>1</sup> na qual aldeídos e cetonas são transformados em cetais e acetais cíclicos através da condensação com dióis. Esta metodologia é empregada em síntese orgânica, tanto na proteção de compostos carbonilados como para dióis. Recentemente, foi observada por espectrometria de massas pentadupolar uma nova reação íon/molécula na fase gasosa de *cetalização direta* entre íons acílios e dióis, bem como seus análogos de nitrogênio e enxôfre.<sup>2</sup>

Neste estudo, foram realizados cálculos *ab initio* ao nível MP2/6-311G(d,p)//6-311G(d,p) + ZPE, com o objetivo de obter valores de energia relativa dos reagentes, produtos e intermediários de reação, sendo então elaborados diagramas de superfície de energia potencial. Estes estudos levaram ao mecanismo apresentado no **Esquema 1**. Foi confirmado também a alta seletividade para o 3-amino-propanol e o 2-metoxi-etanol, onde se observa que o ataque ao íon acílio ocorre exclusivamente na hidroxila (OH).



[FAPESP, CNPq, CENAPAD]

<sup>1</sup> Carey, F. A.; Sunderberg, R. J. "Advanced Organic Chemistry" 2nd Edition, Plenum Press, New York, 1984.

<sup>2</sup> Moraes, L. A. B.; Pimpim, R. S. and Eberlin, M. N.; *J. Org. Chem.* 1996, 61, 8726.

## ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E ESTRUTURAIS DO $Nb_xO_y$ E $Nb_xO_y^+$

J.R. Sambrano<sup>1</sup>(D), J. Andrès<sup>2</sup>(PQ), A. Beltran<sup>2</sup>(PQ), F.R. Sensato<sup>3</sup>(D), O. Treu<sup>3</sup> (PQ)  
and E. Longo<sup>3</sup>(PQ)

<sup>1</sup> Depto. de Matemática, Universidade Estadual Paulista, C.P. 473, 17030-360 – Bauru, SP, Brasil

<sup>2</sup> Depto. de Ciencias Experimentals, Universitat Jaume I, Castelló, Spain

<sup>3</sup> LIEC, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, C.P. 676, 13565-905 – São Carlos, SP, Brasil.

**PALAVRAS-CHAVES:** Nióbio, Óxidos, DFT, ab-initio.

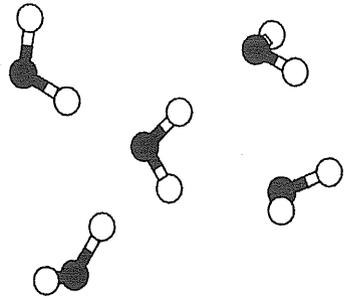
Os filmes de  $Nb_2O_5$  são utilizados para inserção de cátions de lítio e devido as suas boas características electrocrômicas para utilização em janelas ou dispositivos electrocrômicos. Estas propriedades estão relacionadas com a variação de valência do átomo de nióbio.

Neste trabalho vamos descrever um estudo teóricos dos clusters de óxido de nióbio  $Nb_xO_y$  e  $Nb_xO_y^*$  ( $x=1.2.3.4$  e  $5$ ;  $y=2.3.5.7.8.9.10.11$  e  $12$ ) com o objetivo de caracterizar suas propriedades geométricas, termodinâmicas e eletrônicas.

Realizamos um estudo baseado na classe dos métodos DFT utilizando uma combinação entre o método B3LYP e o conjunto de bases contraídas de Huzinaga com uma otimização, via gradientes, para determinar os parâmetros geométricos, estrutura eletrônica e a estabilidade relativa dos diferentes *clusters*.

Os resultados numéricos analisados e comparados tais como: valores da estabilidade relativa, potencial de ionização e “band gap” dos diferentes canais de dissociação sugerem que os Bulding Blocks são formados por  $NbO_2$ ,  $NbO_2^+$ ,  $NbO_3$  e  $NbO_3^+$ . Pela análise de cargas pode-se verificar que moléculas doadoras de oxigênio podem interagir mais facilmente com o nióbio central dos clusters carregados positivamente enquanto a interação de moléculas que aceitam oxigênio é mais favorável nos oxigênios terminais dos modelos neutros.

(CNPq, CAPES, FAPESP, PADCT/FINEP, MCT)



***IX SBQT***

Caxambu, 1997

# Índice dos Autores Inscritos



**A**

A. L. Monzoni P017  
 A. Arruda Sobrinho P071  
 A. C. Pavão P011, P077, P146, P208  
 P229, P250  
 A. D. Pino Jr. P134, P270  
 A. G. H. Barbosa P221  
 A. M. Simas P055, P241,  
 P245, P252  
 A. Naves de Brito P213, P222  
 A. C. Pedroza P065  
 A. M. C. Sobrinho P110  
 Abdala M. Saleh P285  
 Ademir J. Camargo P151  
 Adriana A. Paulucci P257  
 Agnaldo Arroio P145, P188  
 Agostinho Serrano P292  
 Aguinaldo Robinson de Souza P240  
 Aidan Boyle P096  
 Albérico B. F. da Silva P145, P183, P228  
 Alberto dos S. Marques P121, P122,  
 P123, P289, P290  
 Alessandra Marcone Tavares P289  
 Alexandre A. Leitão P131  
 Alexandre B. da Rocha P056, P239  
 Alexandre Camilo Jr P107, P001  
 Alexandre Soares Leal P100  
 Alexandre Teso P136  
 Aline Thais Bruni P080, P152  
 Alvaro Antonio Alencar de Queiroz P024  
 Amando S. Ito P158, P258,  
 P259  
 Amílcar Pereira S. Neto P207  
 Ana E. de A. Machado P031  
 Ana M. A Taveira P015  
 Ana M. R. Nascimento P216  
 Anderson Coser Gaudio P187  
 André Gustavo Horta Barbosa P064  
 André Severo Pereira Gomes P032  
 André Tsutomu Ota P259  
 Andréa D. Quintão P035  
 Angela F. Campos P248  
 Angelo M. Maneiro P214  
 Anselmo E. de Oliveira P160, P161,  
 P179, P268  
 Antonio C. Borin P167, P171  
 Antonio Caliri P090  
 Antonio J. Hernandez P144, P148  
 Antonio J. L. Botelho Jr P198  
 Antônio Pedro de Oliveira Filho P115  
 Augusto Dourado P273

**B**

B. Maigret P061, P129,  
 P253  
 B. Peixoto P137  
 Bernardo Laks P181  
 Bianca da Cunha Machado P043

**C**

C. Chipot P253  
 C. F. Portela P242  
 C. Kascheres P223  
 C. R. Zacharias P134, P270  
 Carlos Augusto Machado Motta P195  
 Carlos Cunha P012  
 Carlos E. Bielschowsky P056, P066,  
 P131, P166, P239  
 Carlos F. de Souza e Castro P211  
 Cássia C. Turci P237  
 Cecília C. Marques dos Santos P196  
 Celso A. Bertran P182, P256  
 Celso P. de Melo P246  
 Cintia Beatriz de Oliveira P147  
 Clarissa O. da Silva P219  
 Claudia Lopes P107  
 Cláudio Nahum Alves P117  
 Clovis Quintale Junior P118  
 Cristiano Ruch Werneck Guimarães P191  
 Cristina da Mata Quintella P028, P100  
 Cristina Porto Gonçalves P016

**D**

Demétrio A. da Silva Filho P246  
 Douglas S. Galvão P001, P107,  
 P126, P165, P186, P199, P285

**E**

E. A. Armelin P027  
 E. Garcia P220, P226  
 E. Hollauer P002, P083,  
 P084, P085  
 E. M. S. Ribeiro P021  
 E. V. R. de Castro P138  
 Edilson C. da Silva P044, P060,  
 P066, P076, P109, P219  
 Edilson G. Borges P190  
 Ednalva D. R. da Silva Duarte P034  
 Eduardo M. Martins P106  
 Elaine Rose Maia P047, P210,  
 P218  
 Elizabeth P. G. Arêas P263

Elson Longo P022, P216, P240, P266, P275,  
P281, P282, P284, P287, P288, P300

Emerson Allevato Furtado P044  
Emerson R. Camargo P216  
Emil M. Lucena P275, P284  
Emilson F. Fonseca P054  
Esther Agacino Valdés P108  
Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro P095

## F

F. Amaral P229  
F. E. Jorge P095, P098,  
P133, P138, P154  
F. Iribarne P156  
F. Neri de Souza P077  
F. R. G. e Silva P209  
Fabiane de Oliveira Guedes P008  
Fabianne de P. Cardoso P237  
Fábio C. Gozzo P204, P277, P279  
Fábio L. L. Garbujo P088, P256  
Fabrício R. Sensato P022, P216,  
P275, P282, P300  
Fernanda Janku Cabral P072  
Fernando R. Ornellas P169, P171  
Francisco B. V. Machado P265  
Francisco B.T. Pessine P078  
Francisco Bolivar Correto Machado P293, P294  
Francisco Manoel dos Santos Garrido P059  
Frederico A. F. de Oliveira P028  
Frederico Vasconcellos Prudente P291  
Frederico W. Tavares P041, P173,  
P207  
Fulvia .M.L.G. Stamato P281

## G

G. Arbilla P076  
G. B. da Rocha P055  
G. D. Meneses P003  
G. G. B. de Souza P002, P028, P084,  
P213, P222  
G.F. Bauerfeldt P076  
G.L. Estiú P103, P104  
Gabriela Barreiro P295  
Geraldo Magela e Silva P013  
Gerd B. da Rocha P252  
Ginette Jalbert P166  
Glauciete Sarmento Maciel P220, P298  
Graciela Arbilla P066, P106,  
P109, P168  
Guilherme Alfiéri Sobrinho P227  
Gustavo L. C. Moura P162  
Gustavo M. Seabra P241

## H

H. Chacham P020  
H. J. Batista P009  
H. M. Petrilli P233  
H. Stassen P037  
Harley P. Martins Filho P082  
Helaine H. T. Pereira P296  
Hélio A. Duarte P178  
Heloiza Helena Ribeiro Schor P097, P100  
Hermes Fernandes de Souza P033

## I

Idelazil C. Nascimento P053, P179  
Ieda S. Scarmino P268  
Ione Iga P135, P141,  
P243  
Isabel C. S. Girão P237  
Iselino N. Jardim P117, P119  
Issac M. Xavier Jr. P201  
Itamar Borges Jr P056, P166,  
P239  
Ivan Souza Costa P164  
Ivana Aparecida Borin P127, P152  
Ivana Pereira Sanches P243

## J

J. A. Kintop P225  
J. A. N. F. Gomes P061, P086,  
P129, P194  
J. D. M. Vianna P110, P159,  
P164, P214  
J. G. R. Tostes P254  
J. W. de M. Carneiro P045, P254  
J.C. Pinheiro P111  
J.R. Sambrano P281  
João B.L. Martins P266, P288  
João Bosco L. Oliveira P275, P284  
João Bosco P. da Silva P052, P202  
João Carlos Silva Ramos P085  
João M. Marques Cordeiro P088, P170  
João Otávio M. A Lins P070  
João P. S. Farah P089, P206,  
P273  
João Ruggiero Neto P184, P196  
Joaquim José Soares Neto P029, P030, P054,  
P062, P291  
Jordan Del Nero P181  
Jorge L. S. Lino P267  
José A. Fornés P081  
José André T. Azevedo P060

José Ciriaco Pinheiro P117  
 José J. V. Cirino P256  
 José R. Mohallem P016, P035,  
 P093  
 José Roberto dos Santos Politi P177, P217  
 José Roberto Ruggiero P136, P139  
 José S.E. Germano P068  
 José Walkimar M. Carneiro P203, P232  
 Josefredo R. Pliego Jr P018, P075, P244  
 Juan C. Villegas-Frebes P092  
 Juan Omar Machuca-Herrera P043, P057, P073  
 Júlio César Dias Lopes P023, P102,  
 P128, P296  
 Júlio M. Trevas dos Santos P217, P235, P236  
 Julio Marañón P105  
 Julio R. Sambrano P240, P287,. P300  
 Juracy R. de Lucena Júnior P122

## K

K. T. Mazon P007  
 Kaline Coutinho P036  
 Karina Shimizu P206  
 Káthia M. Honório P188  
 Kelson Mota T. Oliveira P150

## L

L. A. C. Malbouisson P113, P159,  
 P214  
 L. A. Soares Neto P149  
 L. Bruno-Blanch P103, P104  
 L. E. Dardenne P042  
 L. E. Machado P017, P019, P021,  
 P137  
 L. M. Brescansin P015, P019,  
 P021, P071  
 L. S. Costa P030  
 L. W. C. Paes P057  
 L.C.T. de Miranda P208  
 Ladir Cândido P260  
 Larissa Lima do E. Santo P199  
 I,auro C. Dias Júnior P078  
 Lee Mu-Tao P003, P004,  
 P007, P015, P017, P019, P021, P135, P137  
 Leila M.M. de A. Martins P109  
 Léo Degrevé P090, P091,  
 P092, P118, P120, P132, P227  
 Leonardo T. Ueno P169  
 Louraine Cláudio de Melo P261  
 Luciana Jansen de Oliveira Figueiredo P059  
 Luciano A. Xavier P274  
 Lucicleide Ribeiro Cirino P152, P215  
 Luciene Borges Silva P025

Luis A.S. Vasconcelos P287  
 Luis G. Dias P273  
 Luis Rincón P114  
 Luiz A. B. Moraes P050, P204, P299  
 Luiz A F Coelho P041  
 Luiz C. J. Almeida P255  
 Luiz Carlos Gomide Freitas P025, P080, P088,  
 P177, P256  
 Luiza Gabriel Pereira P290

## M

M. A B. Leão P146  
 M A. Chaer Nascimento P040, P061, P064,  
 P070, P129, P175, P219, P221  
 M. A. Couto dos Santos P130, P286  
 M. Berrondo P269  
 M. C. dos Santos P143, P224, P238,  
 P278, P283  
 M. C. Zerner P036  
 M. G. Petrucelli Hommem P141  
 M. M. Fujimoto P135  
 M. Paulino P262  
 M. Pickholz P143, P238, P278  
 M. R. Lemes P134, P270  
 M. S. C. Mazzoni P020  
 M.J. Ramos P061, P129  
 Marçal de Oliveira Neto P047, P212, P230  
 Marcello F. Costa P271  
 Marcelo A. Fossey P184, P196  
 Marcelo Cardoso Branco P069  
 Marcelo Giordan P142  
 Marcelo P. de Miranda P155  
 Marcelo Sena P234  
 Marcelo Z. Hernandes P282  
 Márcia M.C. Ferreira P094, P099, P297  
 Márcia Nogueira da Silva P073  
 Márcio Cyrillo P126  
 Márcio J. E. de M. Cardoso P060, P066  
 Marcos A. Castro P140, P271  
 Marcos N. Eberlin P050, P176, P200,  
 P204, P223, P277, P279, P299  
 Marcos R. Lourenzoni P091  
 Marcos Villela Barcza P195, P203  
 Margarida Carmo de Souza P123  
 Maria Anita Mendes P200  
 Maria Aparecida S. Prado P218  
 Maria Conceição Aguiar P290  
 Maria Cristina Andrezza Costa P185  
 Maria G.R. Martins P113  
 Maria Matos P112, P247  
 Maria Teresa do P. Gambardella P069  
 Marianne Pereira Médici P197  
 Marlon M. Reis P297

Marta M. Cassiano P231, P258  
 Mary C. Salazar P144, P148  
 Maurício S. Matos P192  
 Mauro C.S. Machado P106  
 Mauro S. Carvalho P040  
 Michel Loos P158, P231, P257,  
 P259  
 Milan Trsic P094, P145, P147,  
 P149, P150, P151, P153  
 Moacyr Comar Jr. P095  
 Mozart N. Ramos P048, P202  
 Muftah M. Basheer P176  
 Munir S. Skaf P010, P127, P152  
 Murilo Táparo P139  
 Myriam S. de Giambiagi P212, P230

## N

Nelson Henrique Morgon P063  
 Nestor Saavedra P051  
 Nivan Bezerra Costa Jr P245

## O

O. Tapia P156, P262  
 Odonório Abrahão Júnior P079, P197  
 Orlando A. V. Amaral P140, P271  
 Osmar S. Silva Jr. P116

## P

P. Hébant P014  
 P. M. V. B. Barone P186  
 P. Piquini P046  
 P. R. Librelon P133  
 P. R. N. de Souza P045  
 P.M.A. de Farias P125  
 Paolo R. Livotto P067, P087, P172,  
 P174  
 Pascal Hebant P157  
 Paulo Corrêa de Mello P249  
 Paulo F. B. Gonçalves P172, P174  
 Paulo H. Acioli P013, P062, P065  
 Paulo H. Guadagnini P082, P160, P161  
 Paulo M. V. B. Barone P001, P261  
 Paulo Sérgio Branício P180  
 Pedro G. Pascutti P251, P258  
 Pedro J. Colmenares P163, P264  
 Pierre Mothe Esteves P175

## R

R. B. Capaz P039  
 R. B. Faria P057, P221

R. Ion P222  
 R. Mota P046  
 R. R. T. Marinho P058  
 Rafael Almeida P163  
 Ramon Kleber da Rocha P102, P128  
 Raquel Ferreira dos Santos P210  
 Regiane de Cássia M. U. Araújo P048  
 Regina Sparrapan P176, P200, P204,  
 P299  
 Renato Medeiros P049  
 Ricardo B. de Alencastro P195, P191, P198,  
 P203, P295  
 Ricardo Bravo P265, P294  
 Ricardo Celeste P153  
 Ricardo Fujiwara P004  
 Ricardo L. Longo P005, P009,  
 P124, P125, P146  
 Ricardo Possagno P107  
 Ricardo R. C. Pinto P173  
 Ricardo S. Braga P186  
 Roberto B. Carvalho P188, P228  
 Roberto Luiz A. Haiduke P161  
 Roberto R. de M. Moreno P110  
 Roberto Slepety's Ferreira P272  
 Rodinei Augusti P204  
 Rodrigo Otávio Ribeiro P293  
 Rodrigo S. Iglesias P067  
 Rogério Custódio P008, P011, P032,  
 P033, P034, P053, P077, P078, P115, P217  
 Roy E. Bruns P082, P160, P161,  
 P179, P202, P268  
 Rudolf Kiralj P099  
 Rugles César Barbosa P183

## S

S. de P. Machado P057  
 S. E. Michelin P007-  
 P046  
 S. Guerini P149  
 S. M. Oliveira P071  
 S.E. Michelin P011  
 Sayuri Okamoto P261  
 Scheila F. Braga P089  
 Sérgio A.J. Filho P043  
 Sérgio de Paula Machado P027, P069, P072,  
 P079, P197, P205, P280  
 Sérgio Modesto Vechi P132  
 Sérgio Urahata P026  
 Sidney R. de Santana P124  
 Silmar A. do Monte P006  
 Simone da Silva Simões P123  
 Stella M. Resende P038, P244  
 Suzana L. de Castro P121

Sylvio Canuto P012, P026, P036,  
P049, P051, P255, P292

## T

T. C. Guimarães P229, P250  
T. M. Schmidt P269  
Tarcísio Marciano da Rocha Filho P029  
Tertius L. Fonseca P140

## V

Vania E. Barlette P182, P256  
Vitor B.P. Leite P101

## W

Wagner B. de Almeida P244  
Willian R. Rocha P074  
Wladia Viviani P257, P276

## Y

Y. M. Buckeridge P205  
Yoshiyuki Hase P193, P236  
Yuji Takahata P185, P187, P189, P190

## Z

Zolacir T. de Oliveira P224

Sylvio Canuto P012, P026, P036,  
P049, P051, P255, P292

## T

T. C. Guimarães P229, P250  
T. M. Schmidt P269  
Tarcísio Marciano da Rocha Filho P029  
Tertius L. Fonseca P140

## V

Vania E. Barlette P182, P256  
Vitor B.P. Leite P101

## W

Wagner B. de Almeida P244  
Willian R. Rocha P074  
Wladia Viviani P257, P276

## Y

Y. M. Buckeridge P205  
Yoshiyuki Hase P193, P236  
Yuji Takahata P185, P187, P189, P190

## Z

Zolacir T. de Oliveira P224