

**V SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA**

Caxambu, MG, novembro de 1989

**LIVRO DE RESUMOS**

V SIMPÓSIO BRASILEIRO

de

QUÍMICA TEÓRICA

Caxambu, MG, novembro de 1989

LIVRO DE RESUMOS

Impresso na Gráfica do Centro Brasileiro de Pesquisas  
Físicas/CNPq.

COMITÊ ORGANIZADOR

A P O I O

CNPq, CAPES, FAPERJ, FAPESP, FAPEMIG, IBM do  
Brasil, FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA,  
CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS/CNPq,  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS.

SECRETARIA

Vanda Wood de Carvalho

(CNPq/CNFS)

*A estas Instituições, o nosso agradecimento.*

**COMITÊ ORGANIZADOR**  
=====

Marçal de Oliveira Neto (UnB) - Coordenador  
Alfredo Arnóbio da Gama (UFPe)  
Diana Guenzburger (CBPF/CNPq)  
Fúlvia Stamato (UFSCar)  
João Pedro Braga (UFMG)  
Roy Bruns (UNICAMP)

**SECRETÁRIA**  
=====

Vanda Wood de Carvalho (CBPF/CNPq)

Prezados Colegas,

Apesar dos inúmeros (e aparentemente intransponíveis) obstáculos, conseguimos chegar ao 5º Simpósio Brasileiro de Química Teórica, a se realizar em Caxambu, MG, de 19 a 22 de novembro de 1989. O Comitê Organizador dividiu os trabalhos em quatro seções, conforme as diferentes especializações dentro desta vasta área de pesquisa que convencionamos chamar de "Química Teórica".

As seções são:

Seção A - Química Teórica Fundamental; Mecânica Estatística e Mecânica Molecular.

Seção B - Dinâmica de Colisões; Espectroscopias; Estados Excitados.

Seção C - Química Orgânica Teórica; Bioquímica Teórica.

Seção D - Química Inorgânica Teórica; Química do Estado Sólido.

Os resumos estão organizados neste livro, desta mesma maneira.

O Comitê Organizador deseja um bom Simpósio para todos.

Diana Guenzburger  
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/CNPq  
(pelo Comitê Organizador)

## SEÇÃO A

### Química Teórica Fundamental

#### Mecânica Estatística

#### Mecânica Molecular

Modelo teórico de la estructura del Glutatión oxidado generado por Mecánica Molecular.

M. Paulino de Almeida<sup>\*</sup>, M. Hanzel, N. Hikal<sup>†</sup> and F. Sposito<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Centro de Química Quântica, Faculdade de Química, UNICAMP, Campinas, São Paulo

<sup>\*\*</sup> Departamento de Química, UFSCar - CP 474, São Carlos, São Paulo

El glutatión oxidado (GSSG), un dímero del grupo piroglutámico (GSH), juega una importante papel biológico por formar parte de una serie de reacciones de oxidación-reducción. En especial nos interesa estudiar el mecanismo de acción de la enzima glutatión reductasa, la primera para el estudio de la acción de acción es tener una estructura espacial del sustrato en este caso GSSG, en cuenta las restricciones impuestas por la geometría del sitio activo del enzima. Una característica del GSSG es que la del GSSG de la enzima glutatión reductasa por medio de un grupo de amino (NH<sub>2</sub>) que se encuentra en el sitio activo del enzima. En el presente trabajo se muestra una estructura teórica del GSSG que comparemos con la estructura espacial de la enzima.

"REAÇÕES EM ESTADO SÓLIDO FAVORECIDAS PELA ORIENTAÇÃO DAS MOLÉCULAS REAGENTES DENTRO DA ESTRUTURA CRISTALINA. DETERMINAÇÃO DE CONFORMAÇÕES MOLECULARES ATRAVÉS DE CÁLCULOS TEÓRICOS.

JOSE A. P. BONAPACE e JUAN O. MACHUCA-HERRERA  
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO. RJ.

O composto p-dimetilamino-benzeno-sulfonato de metila (A) se decompõe no estado sólido para formar o ion duplo p-trimetilamônio-benzeno-sulfônico. A configuração de (A) foi determinada experimentalmente por Difração de Raios X. Pretende-se elucidar de maneira mais completa as possibilidades de interação entre as moléculas e o mecanismo de decomposição de (A). Para tal será feita uma combinação de cálculos utilizando-se Métodos de Mecânica Molecular e Orbitais Moleculares ao nível semi-empírico.

(FAPERJ.CNPq.FINEP)

### Modelo teórico de la estructura del Glutión oxidado generado por Mecánica Molecular.

M. Paulino de Blumenfeld\*, M. Hansz\*, N. Hikichi\* and F. Stamato\*\*.

\* Cátedra de Química Cuántica. Facultad de Química. 1157. Montevideo. Uruguay.

\*\* Departamento de Química. UFSCar. CP 636. Sao Carlos. Brasil

El glutión oxidado (GSSG), un dímero del tripéptido glutión (GSH), tiene gran importancia a nivel biológico por formar parte de una serie de reacciones de reducción enzimáticas. En especial nos interesa estudiar su intervención en los mecanismos de acción de la enzima glutión reductasa. El primer paso para el estudio teórico del mecanismo de acción es tener una estructura optimizada del sustrato, en este caso GSSG, teniendo en cuenta las restricciones impuestas por la geometría del sitio activo. La estructura cristalográfica del GSH es conocida, mientras que la del GSSG no lo es. En un trabajo previo, hemos parametrizado el campo de fuerza MM2 para optimizar la estructura del GSH. En el presente trabajo lo usamos para obtener una estructura óptima del GSSG que comparamos con la estructura inicial no optimizada.

ROTATIONAL ISOMERISM : A THEORETICAL ANALYSIS OF POTENTIAL FUNCTIONS AND MOLECULAR STRUCTURES.

Alejandro Toro-Labbé

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile.

A detailed investigation of the representations of potential functions hindering the internal rotation of single-top molecules is presented. Different alternative representations are described and discussed on the light of the analysis of experimental and theoretical data on a variety of series of related molecules. To rationalize internal rotation processes, a conformational function is introduced. This leads to simple analytic expressions aimed to explore transition states and different aspects of the dynamic of the isomerization process. Among these expressions, the Bronsted coefficient to define series of similar reactions is analysed in a variety of systems. It appears to be a good parameter to classify isomerization reactions.

The use of reduced potential functions to properly compare data from different sources is also explored. Reduced barrier heights, which are independent of the method used to get them, are defined and discussed. The conclusions of this investigation are mainly focused toward the obtention and use of analytic expressions to help rationalize quantitatively the rotational isomerism and similar chemical reactions.

CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL A PARTIR DEL METODO DE LA MATRIZ DE PROPAGACION

Carlos G. Diaz

Depto. de Química, Fac. Cs. Exactas y Nat. UNMDP. Funes 3350 (7600) Mar del Plata, ARGENTINA.

Francisco M. Fernández y Eduardo A. Castro

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), Suc.4, C.C. 16 (1900) La Plata, ARGENTINA.

Se muestra que el método de la matriz de propagación es un algoritmo numérico adecuado para tratar sistemas cuánticos unidimensionales y problemas radiales. Dicho procedimiento se puede utilizar para calcular los autovalores de un potencial modelo dado o para construir éste a partir de datos experimentales. Se presentan resultados para potenciales de osciladores anarmónicos y modelos de rotación interna en moléculas.



APROXIMACION BILINEAL PARA HAMILTONIANOS DEPENDIENTES DEL TIEMPO

Julián Echave, Francisco M. Fernández y E. A. Castro  
INIFTA, Suc. 4, C.C. 16, (1900) La Plata, Argentina.

Se obtienen probabilidades de transición para un oscilador armónico unidimensional con potencial de interacción dependiente del tiempo. Expandiendo este en serie de Taylor alrededor de dos valores de referencia distintos: la posición de equilibrio,  $q_0=0$ , y el promedio de la coordenada vibracional,  $q_0=\langle q \rangle$ , y manteniendo terminos de primero y segundo orden unicamente se obtienen dos aproximaciones bilineales diferentes al mencionado potencial. El efecto de la elección de  $q_0$  en la exactitud de los resultados es investigado para varios valores de los parámetros del potencial. Se usa a modo de ejemplo el hamiltoniano semiclásico para la colisión de una partícula con un oscilador armónico con potencial de interacción exponencial.

EQUAÇÃO DE ESTADO PARA  $H_2$  SUBMETIDO A ALTAS PRESSÕES.  
SERGIO LUIS GARAVELLI E FERNANDO ALBUQUERQUE DE OLIVEIRA.  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA - UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA -  
70.910 - BRASÍLIA - DF

Usando um modelo de blindagem eletrônica para simular o efeito da pressão nos obtivemos as energias e a equação de estado para o  $H_2$  em um gás de eletrons.

Financiado por CNPq - CAPES - FINEP

CONSTRUÇÃO DA REDE DE SUBGRUPOS DE UM  
GRUPO FINITO SOLÚVEL

A. O. Caride, S. I. Zanette e S. R. A. Nogueira -  
CBPF, CNPq

Todos os grupos pontuais e espaciais cristalográficos, assim como seus grupos duplos e também os grupos magnéticos, que são os grupos de simetria dos sistemas Físico-Químicos, são grupos solúveis. Daí a importância de achar seus subgrupos, para estudar, entre outras coisas, quebra de simetria. Neste trabalho desenvolvemos um método para calcular a rede de um grupo solúvel  $G$ , usando a propriedade de que todo grupo solúvel  $G$  pode ser factoreado como  $S_p | K$  se a sua ordem é  $|G| = |S_p| |K| = p^n k$ ,  $p$  primo,  $n$  inteiro e  $(p, k) = 1$ . O método consiste em obter primeiro os subgrupos máximos de  $S_p$  e com este resultado e as propriedades dos grupos solúveis, obter os subgrupos máximos de  $G$ . Conhecidos os subgrupos máximos, o método deve ser aplicado recorrentemente até alcançar o grupo unidade para construir toda a rede completa de subgrupos.

CÁLCULO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DE MISTURAS AQUOSAS

Maria Matos, Claudio Wilberg e L.C.S. do Carmo - PUC/RJ

Em geral utiliza-se a fórmula de Claussius-Mossoti para calcular o índice de refração de misturas líquidas. Mostramos, em primeiro lugar, que um modelo teórico simples, que admite a mistura ideal, não reproduz os resultados experimentais para o índice de refração como função da concentração do soluto (etanol, metanol). Propomos um modelo baseado na formação estatística de agregados soluto-solvente resultantes de interações fracas entre seus constituintes (provavelmente pontes de hidrogênio) o qual já foi usado para explicar a variação não linear da densidade da mistura. Mostramos que este modelo é capaz de explicar o aparecimento de um pico na curva para  $n(x)$  ( $x$ , concentração).

## ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS - UMA EXPERIÊNCIA DIDÁTICA

M.C.R. da Silva  
Instituto de Química da UFRJ

As disciplinas de graduação que envolvem o ensino de Química Quântica sofrem de uma falha no que diz respeito à execução de cálculos. Os programas utilizados normalmente são complexos e encontram-se instalados em computadores de grande porte que apresentam uma certa dificuldade de acesso à esses alunos. Estes problemas podem ser sanados mediante a utilização de programas implantados em microcomputadores e dotados de entrada de dados de forma interativa. Foi desta forma que realizamos uma experiência didática com os alunos de graduação do curso de Físico-Química IV. Utilizando um microcomputador tipo PC e o programa MICROMOL, estes alunos tiveram a oportunidade de efetuar cálculos ab-initio em nível Hartree-Fock com moléculas diatômicas. Foram levantadas as curvas de energia contra distância internuclear com as moléculas de LiH, LiF, HF e CO bem como as suas respectivas distâncias de equilíbrio e energias de dissociação. Foram também levantados os diagramas de níveis de energia destas moléculas em seus estados fundamentais.

## UTILIZAÇÃO DE MICROCOMPUTADORES DA LINHA PC EM QUÍMICA QUÂNTICA

M.C.R. da Silva e M.A.C. Nascimento  
Instituto de Química da UFRJ

Os microcomputadores pessoais abriram uma nova perspectiva para o ensino de Química Quântica. Os primeiros micros de 8 bits não permitiram um grande avanço nesta direção devido às suas limitações. Por outro lado, os micros de 16 bits mostraram-se capazes de efetuar, em tempos razoáveis, cálculos ab-initio em nível Hartree-Fock para sistemas pouco complexos. Desta forma, o aluno que antes tinha de limitar seus estudos a cálculos encontrados na literatura, pode agora efetuar seus próprios cálculos.

Embora a velocidade com que estes cálculos são realizados sequer se compare à dos computadores médios, esta é uma alternativa barata para se efetuar cálculos nesta área. Além disto, esta velocidade pode ser aumentada através da utilização de processadores aritméticos ou de placas aceleradoras que podem facilmente ser adaptadas à qualquer microcomputador PC-XT ou AT. Estes micros incrementados permitem a realização de cálculos em tempos comparáveis com sistemas de grande porte tipo IBM 4341, 4381 e VAX 11/780.

**BASIS SET SELECTION BASED ON A NEW QUADRATURE RULE FOR THE EFFICIENT NUMERICAL EVALUATION OF INTEGRAL TRANSFORMS OF GTOS INTO STOs**

Alfredo M. Simas (Dept. de Química Fundamental, UFPE, Recife), Robin P. Sagar (Dept. of Chemistry, Queen's University, Kingston, Canada), Herbert F. M. da Costa and Milan Trsic (Dept. de Química e Física Molecular, Instituto de Física e Química de São Carlos, São Carlos, SP).

New sets of orthogonal polynomials that yield quadrature rules that can be used to numerically integrate

$$r^{\mu-1} \exp(-\zeta r) = \frac{1}{2^{\mu/\pi}} \int_0^{\infty} s^{-(\mu+1)/2} \exp(-\zeta^2/4s) \exp(-sr^2) H_{\mu} \left[ \frac{\zeta}{2\sqrt{s}} \right] ds$$

are investigated .

The abscissae obtained from the quadratures are subsequently used to design very efficient basis sets for atomic and molecular calculations using GTOs in the LCAO approximation within the generator-coordinate method. (FINEP, CNPq)

**A NEW SET OF ORTHOGONAL POLYNOMIALS AND RELATED QUADRATURES FOR THE OPTIMAL EVALUATION OF MOMENTUM SPACE INTEGRALS**

Robin P. Sagar, Vedene H. Smith Jr. (Department of Chemistry, Queen's University, Kingston, Ontario, Canada) and Alfredo M. Simas (Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50739 Recife-PE)

A discretized Stieljtes procedure is used to construct orthogonal polynomials over the interval  $[0, \infty]$ , based on weight functions of the form  $(1+x^2)^{-n}$ , where  $n$  is a positive integer. Gaussian quadrature formulae subsequently derived from these polynomials are used to numerically integrate functions with a Lorentzian decaying aspect. As a test case, we use these quadratures to evaluate the momentum expectation values of the helium atom and show that relative accuracy can be obtained with a considerably lesser number of functional evaluations, as compared to other quadrature rules. The results obtained indicate that quadratures of this form should be highly recommended for the numerical evaluation of momentum space integrals over  $[0, \infty]$ , or more generally for the integration of functions possessing a Lorentzian type aspect. (FINEP, CNPq)

## PROPAGADORES E APLICAÇÕES EM MOLÉCULAS

*Eneida G. Lima e Sylvio Canuto*

*Departamento de Física, UFPE, 50739 Recife-PE*

Métodos de propagadores têm sido cada vez mais utilizados para descrição de propriedades de átomos e moléculas. Energias de excitação, por exemplo, podem ser obtidas diretamente dos pólos do propagador de polarização. A inclusão de efeitos de correlação eletrônica pode ser feita utilizando-se um esquema perturbativo ou através do uso de funções de referência já correlacionadas. Estados de referência obtidos com o método de coupled-cluster tem a vantagem de corresponder a um tratamento perturbativo onde certos diagramas são somados até ordem infinita. Estamos no estágio de implementação destas técnicas em nosso grupo e os primeiros resultados obtidos serão apresentados.

CNPq/FINEP

## CORRELAÇÃO ELETRÔNICA EM ÁTOMOS E MOLÉCULAS

*Sylvio Canuto*

*Departamento de Física, UFPE, 50739 Recife-PE*

Uma detalhada revisão das teorias de muitos corpos empregadas para o estudo da correlação eletrônica em átomos e moléculas é feita. Interação de Configurações, Teoria de Perturbação de Muitos Corpos, Coupled-Cluster e Teoria de Função Resposta são considerados. Aspectos teóricos e computacionais são discutidos, em todos os casos, considerando-se o atual estado-da-arte. Algumas aplicações recentes são apresentadas em sistemas atômicos e moleculares. Apresenta-se também resultados para propriedades eletrônicas de semicondutores impuros.

CNPq/FINEP.

"PREVISÃO DO ESPECTRO VIBRACIONAL DO FLUOR-ETANO USANDO UM MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE CONSTANTES DE FORÇA POR SEMELHANÇA."

JUAN O. MACHUCA-HERRERA e ROY E. BRUNS\*, INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, RJ.

(\*): INSTITUTO DE QUÍMICA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, SP.

A utilização de métodos quimiométricos na interpretação e cálculo de parâmetros estruturais, visando prever geometrias moleculares, frequências e intensidades absolutas de bandas vibracionais no Infravermelho, tem sido feita por Bruns e col. em ciano-acetilenos. Encorajados pelos excelentes resultados obtidos, neste trabalho são apresentadas as previsões feitas para a geometria molecular, números de onda vibracionais fundamentais e amplitudes médias vibracionais do flúor-etano. O conjunto de calibração utilizado foi o seguinte:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  e  $\text{C}_2\text{F}_6$ . (FAPESP, FAPERJ)

#### DETERMINAÇÃO DA PERMISSIVIDADE LOCAL EM SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS POR SIMULAÇÃO

Paulo R.B. Pelissari e Léo Degréve

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

Nas soluções eletrolíticas, a interação eletrostática direta entre dois ions quaisquer, se soma às interações indiretas que ocorrem com a participação de outros ions e/ou das moléculas dipolares do solvente. Este fenômeno se traduz por uma dependência da permissividade na força Coulombiana como função da distância interiônica. Um dos meios para se determinar a permissividade local é obtido através do uso da segunda condição de Stillinger e Lovett como função da distância interiônica. A convergência da permissividade local será testada primeiro usando funções de distribuição radial geradas pelo método da cadeia hiperramificada (hypernetted chain). A aplicação da técnica em métodos de simulação, necessita do uso criterioso de métodos de amortecimento das flutuações das funções de distribuição radial geradas por simulação. O uso de polinômios de graus elevados é uma solução possível, visto que eles permitem eliminar as flutuações sem introduzir nenhum fator independente aos próprios resultados experimentais. Esta técnica será testada com funções de distribuição radial obtidas por simulação de uma solução eletrolítica. FAPESP - CNPq

FAST HARTREE-FOCK CALCULATIONS BY SIMULATED DYNAMICS.

José R. Mohallem, Reinaldo O. Vianna e Hélio Chacham. Dep. de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais.

A molecular dynamical formulation of the HF method is presented with two versions, simulated annealing (SA) and simulated quenching (SQ). Applied to the HFR approach, these methods avoid matrix diagonalization and hence the well known drawbacks of standard SCF calculations. Applications to the one-level atomic system (He) show very stimulating performances. Further, a new multistep algorithm for SQ (SQ-multi) is proposed in order to reduce to a minimum the updates of the Fock matrix. The resulting program is several times faster than standard SCF-HF programs including the fully optimized ATOMIC program. Applications to two-level atomic and molecular systems are in progress.

CNPq, FINEP

A NEW APPROACH TO THE CLASSICAL LOWER BOUNDS FORMULAE.

Luis M. de Oliveira e José R. Mohallem. Dep. de Física, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais.

The use of classical formulae for lower bounds to the total energy like Temple's ( $E_T$ ) and Weinstein's ( $E_W$ ) is very restricted;  $E_W$  does not provide good results and  $E_T$  needs a unrealistic lower bound ( $E_1$ ) to the next eigenvalue of the same symmetry. We present a new approach where  $E_W$  is used to generate  $E_1$  and  $E_T$  is used to generate the lower bound to the ground state. Application to model systems show very good results.

CNPq, FINEP.

**COMPORTAMENTO DIELETRICO LOCAL EM SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS:  
INFLUENCIA DA VISCOSIDADE DO MEIO**

Paulo R.B. Pelissari, Léo Degréve

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP

A permissividade local em soluções eletrolíticas pode ser obtida a partir da segunda condição de Stillinger-Lovett, por integração das funções de distribuição radial ion-ion. Estas por sua vez, são obtidas através de técnicas de simulação como a dinâmica Browniana. Foi realizado um estudo onde soluções de eletrólitos 1-1 a 300 K, com concentrações variando de 0.1 a 1.0 M, forneceram as funções de distribuição radial para íons de mesma carga e cargas opostas.

Os íons esféricos interagindo entre si através de potenciais de curto (Lennard-Jones com parâmetro energético 300 K) e longo alcance (Coulomb), sofrem ação do solvente através de sua constante dielétrica (78.5), da viscosidade do meio, caracterizando um coeficiente de atrito  $\lambda$  e colisões aleatórias. Os coeficientes de atrito usados assumiram valores de 0, 0.52 e  $1.03 \cdot 10^{14} \text{ s}^{-1}$ . As funções de distribuição radial obtidas nestes sistemas permitiram estudar a permissividade local. A permissividade local demonstrou sofrer uma significativa influência da concentração e a viscosidade do meio induz modificações associadas de maneira sutil às diferentes estruturas locais de modo que comportamentos diferenciados da permissividade local foram encontrados para a mesma concentração nos diferentes sistemas.

CNPq - FAPESP

**PROPRIEDADES TEMPORAIS DAS ASSOCIAÇÕES IÔNICAS EM SOLUÇÕES  
AQUOSAS DE ELETROLITOS 2:2**

Léo Degréve

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto - USP

Muitas das propriedades das soluções eletrolíticas dependem da quantidade e natureza das associações que se formam entre os íons do soluto. Além das propriedades estáticas, algumas propriedades dinâmicas podem ser avaliadas usando-se técnicas de simulação como a simulação browniana. O estudo dos tempos de vida das diversas associações que podem ser detectadas permite construir a função de probabilidade associada,  $P(t)$ . Esta função mostra ser a soma de duas contribuições que podem ser associadas a clusters formados por cruzamento de trajetórias entre íons que possuem uma energia cinética excessiva para que um possa capturar o outro (cluster tipo I), e uma contribuição devida ao caso onde os fatores energéticos são favoráveis à formação do cluster (tipo II). A primeira contribuição apresenta um decaimento exponencial e a segunda um decaimento proporcional ao tempo de retenção elevados a uma certa potência. Resultados relativos a estas propriedades foram obtidos em soluções aquosas de eletrólitos 2:2 simulados pela dinâmica browniana em diversos modelos. Nas unidades de tempo  $10^{-13} \text{ s}$ , os tempos de vida média dos clusters do tipo I são da ordem de 1 a 2 enquanto que os clusters do tipo II formados por íons de cargas iguais tem um tempo de vida média que varia de 12 a 24 e de 27 a 68 quando as cargas são opostas. A comparação entre a quantidade dos clusters dos tipos I e II permite mostrar que de 90 a 95% dos clusters observados podem ser considerados como estáveis. Uma forte dependência na concentração do eletrólito é observada para todas estas propriedades. CNPq



MONTE CARLO SIMULATION OF POLYMERISATION REACTIONS. I, THE CASE OF EPOXY, ANHYDRIDE AND INICIATOR REACTION.

PAULO AUGUSTO NETZ AND DIMITRIOS SAMIOS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

A simple square lattice, two dimensional modelling of 1,4-Butanedioldiclycidyl ether, 1,2-Cyclohexanedicarboxylic anhydride and trimethylamine, has been used in order to study the polymerisation reaction of these species. The adaptation of the Verdier-Stockmayer algorithm to this particular problem is presented. The results of this study in combination with experimental data elucidate partially the reaction mechanism.

THE MODE MATCHING MODEL AS WAY TO RATIONALIZE RELAXATION PROCESSES.

DIMITRIOS SAMIOS  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
PORTO ALEGRE

The mode matching approach has been used to determine the transition probability between vibrational and translational modes of colliding tetrahedral molecules. Using molecular dynamics simulation, and light scattering results of liquid  $\text{CCl}_4$ , in combination with the mode matching model, we rationalize the dependence of vibrational relaxation times upon the symmetry of the modes involved and upon the temperature.

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

A Cinética Química em sua relação com a Termodinâmica dos Processos Irreversíveis já foi explorada em cinco trabalhos anteriores, especialmente no último (4º Simpósio Brasileiro de Química Teórica). Relativamente às já introduzidas "inércias químicas instantâneas", no nosso quarto trabalho, uma importante alteração é desenvolvida: tais inércias podem ser caracterizadas, inclusive para a região dita "não linear", por uma equação diferencial ordinária linear não homogênea de 1ª ordem, a qual, associada a uma condição adequada, nos fornece como solução a inércia instantânea como função do grau de avanço. O trabalho culmina com a apresentação do problema da velocidade de produção de entropia no caso da reação química, e em perfeita consonância com a "Termodinâmica Irreversível", que sua expressão é a mesma tanto para a região linear como para a não linear. Cálculos concretos ilustram numericamente nossas conclusões.

THE GENERATOR COORDINATE METHOD AS A TOOL FOR GENERATING EFFICIENT BASIS SETS FOR POST HARTREE-FOCK CALCULATIONS. H. Costa, A.B.F. da Silva e M. Trsic (DQFM-IFQSC-USP) e A.M. Simas (DQF-UFPE).

Natural orbitals are interpreted in terms of the generator coordinate concept. On this ground, efficient basis sets for post Hartree-Fock calculations are generated. The procedure is illustrated for the species  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Li}$ ,  $\text{Li}^-$ ,  $\text{Be}^+$ ,  $\text{Be}$ ,  $\text{Be}^-$ ,  $\text{B}^+$ ,  $\text{B}$ ,  $\text{B}^-$ .

CNPq, FAPESP

COMPORTAMENTO AO LONGO ALCANCE DAS AMPLITUDES  
ORBITAIS (GOAs) PARA O ÁTOMO DE HÉLIO

Orville W. Day, Jr. e Osmar M. Silva  
Instituto Tecnológico de Aeronáutica

Em 1979 Carroll, Silverstone e Metzger (JCP 71, 4142) publicaram um artigo demonstrando o comportamento de longo alcance dos Orbitais Naturais de Spin (NSOs) tipo s, para o estado fundamental do átomo de hélio, defendendo a idéia de que os orbitais de outras simetrias teriam o mesmo comportamento para raios grandes. Almladh e Von Barth em 1985 (Phys. Rev. B 31, 3231), seguindo a mesma linha de pensamento, declararam que todas as amplitudes orbitais generalizadas (GOA's), tanto para o átomo de hélio, como para outros sistemas, deveriam ter o mesmo comportamento ao longo alcance.

Entretanto, podemos demonstrar, utilizando o método das amplitudes orbitais generalizadas, para o estado fundamental do átomo de hélio, que o comportamento ao longo alcance dos orbitais do tipo p, tanto dos GOA's como dos NSO's, dependem da energia orbital p e não s, como previsto nos artigos citados.

EFEITOS DE CAMPOS ELETRICOS FORTES NA MOLECULA DE NITROBENZENO. Sérgio Emanuel Galenbeck (Depto. Química, FFCLRP/USP) e Alfredo Mayall Simas (Depto. Química Fundamental, UFPE).

O método semi-empírico AM1 foi modificado para a inclusão explícita da presença de um campo elétrico constante no operador de Fock, de uma forma consistente com seu formalismo. A interação de campos elétricos fortes com a matéria tem sido objeto de interesse recente, já tendo obtidas intensidades de campo elétrico de até  $10^9$ - $10^{11}$  V/m. Apesar disto, pouquíssimos trabalhos teóricos tem se dedicado a este tipo de fenômeno. Neste trabalho escolhemos a molécula de nitrobenzeno como exemplo e fizemos cálculos da mesma na presença de campos elétricos com intensidades até 6 V/Å contra e a favor do momento de dipolo da molécula na ausência do campo,  $\mu_0$ . Resultados indicam que há dois comportamentos distintos: um quando o campo é colocado a favor de  $\mu_0$  e outro quando colocado contra. Com o campo no mesmo sentido de  $\mu_0$  observa-se uma progressiva estabilização da molécula até o rompimento de suas ligações para valores de campo superiores a 6 V/Å. Já para o campo no sentido contrário a  $\mu_0$ , a molécula aumenta sua energia progressivamente até um certo valor de campo perto de 1 V/Å, a partir do qual esta começa a cair, até a molécula se decompor para valores de campo inferiores a 2,5 V/Å. Neste último caso as ligações químicas apresentam um padrão quinóide. São discutidas as mudanças de propriedades moleculares, como propriedades termodinâmicas, momento de dipolo, ordem de ligação total,  $\sigma$  e  $\pi$ , energias de ionização com vistas a explorar as consequências das interações químicas como sítios suscetíveis a ataques nucleofílicos, eletrofílicos, etc.

ESTUDO QUIMIOMETRICO DE TENSORES POLARES PARA O CLOROFÓRMIO. Elisabete Suto e Roy E. Bruns - IQ-UNICAMP - CP. 6154 - Campinas, SP.

Tensores Polares para  $\text{CHCl}_3$  e  $\text{CDCl}_3$  foram calculados a partir de dados de intensidades vibracionais determinados em fase gasosa por Kim e King. Ambiguidades nos sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais foram eliminadas utilizando o princípio de invariância isotópica e cálculos ab initio de orbitais moleculares. A representação gráfica bidimensional através da transformação em componentes principais dos valores dos tensores polares como função destes sinais permitiu uma visualização dos conjuntos preferidos pelos diferentes procedimentos. Os valores experimentais das invariantes dos tensores polares atômicos para o clorofórmio são comparados com os previstos por um modelo de eletronegatividade já publicado na literatura. (CNPq)

Simulação Computacional de Líquidos (II).

Lúcia Fátima Costa Botelho e Luiz Carlos Gomide Freitas.

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

Simulações computacionais de líquidos com métodos Monte Carlo ou de Dinâmica Molecular, em geral utilizam condições de contorno periódicas, onde a célula de referência é recoberta por réplicas idênticas, por simplicidade, de simetrias cúbicas. No entanto, devido à truncamentos necessários ao cálculo do potencial de interação, é possível demonstrar que condições de contorno com "box" de formato mais próximo ao da esfera são mais adequados, pois permitem o uso de um número de moléculas menor na célula de referência que as de simetria cúbica. Neste sentido, foi realizado estudo comparativo sobre o tempo computacional envolvido e a qualidade dos resultados obtidos utilizando-se "box" não cúbico na simulação de líquidos puros no ensemble isotérmico-isobárico.

(CNPq, FAPESP).

### SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE LÍQUIDOS (III).

Luiz Carlos Gomide Freitas<sup>†</sup> e Sérgio Galembeck\*

<sup>†</sup>Departamento de Química, UFSCar - São Carlos, SP, \*Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, USP - Ribeirão Preto, SP.

A teoria de perturbação adaptada para a mecânica estatística, foi utilizada com o Método de Monte Carlo para calcular a Energia Livre (Gibbs) de solvatação de espécies químicas em água e alguns solventes não aquosos. Os resultados obtidos, bem como outros dados da literatura, indicam a potencialidade deste formalismo para calcular a variação de energia livre referente a processos químicos em solução. Serão discutidos alguns aspectos relacionados com a adaptação deste formalismo para a simulação computacional de diferentes processos químicos em fase líquida.

CNPq, FAPESP, CAPES.

### Simulação Computacional de Líquidos (I).

Luiz Carlos Gomide Freitas

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

Foi desenvolvido software (FORTRAN) para a utilização do Método de Monte Carlo em Cálculo de Termodinâmica Estatística de Líquidos no ensemble isotérmico-isobárico. O código computacional obtido é compacto e apropriado para processamento em microcomputadores. Resultados obtidos para o calor de vaporização de alguns líquidos são apresentados na tabela abaixo

| Líquido                        | $\Delta H_v$ Teórico | Exp.  |
|--------------------------------|----------------------|-------|
| H <sub>2</sub> O (1 atm; 25°C) | 9,90                 | 10,51 |
| Metanol (1 atm; 25°C)          | 9,1                  | 8,95  |
| Dimetileter (1 atm; -24.8°C)   | 5,1                  | 5,59  |

\*Energias em kcal/mol

(CNPq, FAPESP).

"CÁLCULO DO ACOPLAMENTO ELETRÔNICO PARA TUNELAMENTO DE ELÉTRONS EM MATÉRIA CONDENSADA". Paulo C.P.de Andrade e José N.Onuchic, DFCM/IFQSC/USP, C.P.369 - 13560 - S.Carlos-SP-BR.

Um modelo para calcular elementos de matriz eletrônico para transferência de elétrons em matéria condensada é apresentado. Nosso método é uma extensão dos resultados obtidos nas refs. 1 e 2.

Descrevemos como utilizar este método para estudar a transferência de elétrons em sistemas químicos e proteínas. Possíveis aplicações com eletrônica molecular são também discutidas.

- 1) D.N.Beratan, J.N.Onuchic e J.J.Hopfield. J.Chem.Phys.86(8): 4488 , 1987.
- 2) A.A.S.Gama. Theor.Chim.Acta. 68:155, 1985.

Apoio Financeiro: CNPq e FINEP.

DEFINIÇÃO DE UM ÍNDICE PARA LIGAÇÕES MULTI-CENTRADAS-Mario Giambiagi, Myriam S. Giambiagi, Kleber C. Mundim- Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas; Inst. Física, UFBA

O caráter tensorial da matriz densidade de primeira ordem conduz à definição de um índice para ligações multi-centradas, em cálculos de orbitais moleculares para camadas fechadas. Neste trabalho, aplica-se este índice a ligações de três centros. Obtêm-se resultados interessantes para sistemas que envolvem ligações "secundárias", para pontes fortes e pontes normais de hidrogênio; o índice de ligações peptídicas apresenta valores semelhantes aos das pontes fortes de hidrogênio.

USO DE INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL EM SÍNTESE QUÍMICA:  
PREDIÇÕES VINCULADAS A SIMETRIA.

EDGARDO GARCÍA E LUIS M. REYES  
DEPTO. DE QUÍMICA. UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA.

APRESENTA-SE UM ALGORITMO COMPUTACIONAL PARA ESTABELEECER OS MORFISMOS ENTRE GRUPOS PI E GRUPOS DE PONTOS APARTIR DE UMA DADA FÓRMULA EMPÍRICA COMO INPUT. REAÇÕES QUÍMICAS SÃO DESCRITAS ATRAVÉS DE UM "BALANÇO" DAS PERMUTAÇÕES NO PRODUTO DE SUBGRUPOS (REAGENTES/PRODUCTOS) DE UM GRUPO PI DE "TRANSIÇÃO" EXTENDIDO. ISOMERIA ESTRUTURAL É RACIONALIZADA ATRAVÉS DE RESTRIÇÕES DE SIMETRIA SOBRE O GRUPO COMPLETO PI NO INPUT.

FUNÇÕES GAUSSIANAS E GAUSSIANAS ELIPSOIDAIAS : UM ESTUDO COMPARATIVO. Rogério Custodio, Paulo Henrique Guadagnini e Alexandre Araujo de Souza (Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas)

Funções gaussianas elipsoidais possuem um maior número de parâmetros variacionais do que gaussianas normais. Neste trabalho efetuou-se um estudo comparativo do emprego dessas funções em cálculos mecânico-quânticos para o íon  $H_2^+$ . Utilizando-se apenas uma gaussiana centrada entre os prótons, a energia do íon e o comprimento de ligação aproximam-se mais do valor exato com funções elipsoidais. Centrando-se duas gaussianas sobre os núcleos e efetuando-se uma combinação linear (CLOA) dessas funções, não observou-se melhorias significativas na energia, nem no comprimento de ligação entre os dois tipos de gaussianas. Os resultados obtidos através de CLOA são consideravelmente próximos dos obtidos com apenas uma gaussiana centrada entre os prótons. (CNPq)

UMA ANÁLISE DA NATUREZA DA BARREIRA DE ROTAÇÃO PARA  $H_2O_2$  e  $N_2H_4$ . Rogério Custodio e Paolo Roberto Livotto (Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas)

Barreiras de rotação são caracterizadas como repulsivas ou atrativas em função das componentes de energia que a determinam. Para uma molécula qualquer, a predominância do caráter repulsivo ou atrativo ocorre caso efetue-se uma otimização parcial ou total da geometria molecular. Cálculos ab initio com funções 6-31G\*\* para  $H_2O_2$  e  $N_2H_4$  mostram que a tendência do fluxo de carga durante o processo de torção independe se a otimização é total ou parcial. Através da geometria, análise populacional e partições de energia, verifica-se que a natureza da barreira independe da predominância das energias atrativas ou repulsivas, ou seja, nossos cálculos sugerem que os elétrons das ligações A-A são os responsáveis pela predominância do caráter atrativo ou repulsivo da barreira. (CNPq)

REAVALIAÇÃO DE UM MODELO PARA GEOMETRIA MOLECULAR.

Rogério Custodio e Angela Ramalho Custodio (Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas).

O caráter direcional dos orbitais p e o princípio do máximo recobrimento dos orbitais atômicos são os primeiros argumentos qualitativos para explicar o ângulo de ligação de moléculas como  $H_2O$ . Através de cálculos ab initio para  $H_2O$  empregando funções STO-6G; eliminando-se os orbitais  $s^2$  do oxigênio, adotando-se uma carga nuclear efetiva  $Z^*=4$  para o oxigênio e comprimentos de ligação experimentais, verificou-se que o ângulo de equilíbrio depende do "tamanho" dos orbitais p. Para orbitais p mais difusos,  $V_{ne}$  determina a geometria angular. Com orbitais mais contraídos a molécula torna-se linear devido a predominância de  $V_{ee}$ . Em ambos os casos o fluxo de carga ocorre no mesmo sentido com a variação do ângulo de ligação, sendo maior para orbitais p mais difusos. O máximo recobrimento nos dois casos ocorre à  $180^\circ$ . (CNPq)



UMA ANÁLISE QUANTITATIVA DO MODELO VSEPR ATRAVÉS DE HIDRETOS  $AH_2$ . Nelson Henrique Morgon e Rogério Custódio (Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas)

O modelo da repulsão do par eletrônico da camada de valência (VSEPR) estabelece regras empíricas para prever a tendência angular de moléculas. A minimização de Vee, que ocorre pelo maior afastamento dos elétrons ligantes (b) e pares isolados (LP), é apontada como a causa da geometria molecular. Através de cálculos ab initio avaliou-se a validade destes postulados para hidretos  $AH_2$  com 8 e 10 elétrons. Técnicas de partição de energia e avaliação do ângulo entre os centróides de carga de orbitais localizados mostram que Vee pode ser apontada como a energia responsável pela tendência da geometria molecular. O comportamento de Vee é determinado pela minimização das interações LP-b e b-I, onde I representa orbitais internos. As diferenciações de geometria foram atribuídas mais por b-I do que por LP-b. O modelo desconsidera a influência de orbitais internos. (CNPq)

UMA ANÁLISE QUANTITATIVA DAS REGRAS DE MULLIKEN-WALSH PARA HIDRETOS  $AH_2$ . Nelson Henrique Morgon e Rogério Custódio (Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas)

As regras de Mulliken-Walsh estabelecem regras qualitativas que permitem prever a tendência angular de certos grupos de moléculas. O orbital molecular mais externo é apontado frequentemente como responsável pela geometria molecular. O método HFR-SCF foi empregado para avaliar a validade dessas regras em hidretos  $AH_2$  com 8 e 10 elétrons. A energia total foi fragmentada em componentes atômicas e de ligações e estas posteriormente em termos de orbitais moleculares. Independente do tipo de função de base empregado os orbitais  $1b_2$  e  $3a_1$  foram apontados como os responsáveis pela geometria destes hidretos. A participação efetiva do orbital  $1b_2$  mostra a importância dos orbitais mais externos na determinação da geometria molecular. (CNPq)

Construção de um Espectrômetro de Massa por Tempo de Voo.

I. Iga, Lee Mu-Tao, Gabriel P. Souza e J.C. Nogueira (Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13.560, São Carlos, SP, Brasil) e S.R. Srivastava (Jet Propulsion Laboratory, 4800, Oak Ridge Drive, CA 91103, USA).

O intervalo de tempo entre por um determinado íon para se desenvolver uma distância  $D$  depende da energia cinética e da massa do íon. O Espectrômetro de Tempo de Voo de  $400 \text{ eV}$  foi desenvolvido para a análise de íons de tempo positivo e heteroátomos de átomos de  $^{12}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{26}\text{Mg}$ ,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{30}\text{Si}$ ,  $^{32}\text{S}$ ,  $^{34}\text{S}$ ,  $^{36}\text{S}$ ,  $^{40}\text{Ca}$ ,  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{48}\text{Ca}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{64}\text{Ni}$ ,  $^{66}\text{Ni}$ ,  $^{70}\text{Zn}$ ,  $^{72}\text{Zn}$ ,  $^{74}\text{Zn}$ ,  $^{84}\text{Kr}$ ,  $^{86}\text{Kr}$ ,  $^{88}\text{Kr}$ ,  $^{90}\text{Zr}$ ,  $^{92}\text{Zr}$ ,  $^{94}\text{Zr}$ ,  $^{100}\text{Mo}$ ,  $^{102}\text{Mo}$ ,  $^{104}\text{Mo}$ ,  $^{106}\text{Mo}$ ,  $^{108}\text{Mo}$ ,  $^{112}\text{Sn}$ ,  $^{114}\text{Sn}$ ,  $^{116}\text{Sn}$ ,  $^{118}\text{Sn}$ ,  $^{120}\text{Sn}$ ,  $^{122}\text{Sn}$ ,  $^{124}\text{Sn}$ ,  $^{136}\text{Xe}$ ,  $^{138}\text{Xe}$ ,  $^{140}\text{Xe}$ ,  $^{142}\text{Xe}$ ,  $^{144}\text{Xe}$ ,  $^{146}\text{Xe}$ ,  $^{148}\text{Xe}$ ,  $^{150}\text{Xe}$ ,  $^{152}\text{Xe}$ ,  $^{154}\text{Xe}$ ,  $^{156}\text{Xe}$ ,  $^{158}\text{Xe}$ ,  $^{160}\text{Xe}$ ,  $^{162}\text{Xe}$ ,  $^{164}\text{Xe}$ ,  $^{166}\text{Xe}$ ,  $^{168}\text{Xe}$ ,  $^{170}\text{Xe}$ ,  $^{172}\text{Xe}$ ,  $^{174}\text{Xe}$ ,  $^{176}\text{Xe}$ ,  $^{178}\text{Xe}$ ,  $^{180}\text{Xe}$ ,  $^{182}\text{Xe}$ ,  $^{184}\text{Xe}$ ,  $^{186}\text{Xe}$ ,  $^{188}\text{Xe}$ ,  $^{190}\text{Xe}$ ,  $^{192}\text{Xe}$ ,  $^{194}\text{Xe}$ ,  $^{196}\text{Xe}$ ,  $^{198}\text{Xe}$ ,  $^{200}\text{Xe}$ ,  $^{202}\text{Xe}$ ,  $^{204}\text{Xe}$ ,  $^{206}\text{Xe}$ ,  $^{208}\text{Xe}$ ,  $^{210}\text{Xe}$ ,  $^{212}\text{Xe}$ ,  $^{214}\text{Xe}$ ,  $^{216}\text{Xe}$ ,  $^{218}\text{Xe}$ ,  $^{220}\text{Xe}$ ,  $^{222}\text{Xe}$ ,  $^{224}\text{Xe}$ ,  $^{226}\text{Xe}$ ,  $^{228}\text{Xe}$ ,  $^{230}\text{Xe}$ ,  $^{232}\text{Xe}$ ,  $^{234}\text{Xe}$ ,  $^{236}\text{Xe}$ ,  $^{238}\text{Xe}$ ,  $^{240}\text{Xe}$ ,  $^{242}\text{Xe}$ ,  $^{244}\text{Xe}$ ,  $^{246}\text{Xe}$ ,  $^{248}\text{Xe}$ ,  $^{250}\text{Xe}$ ,  $^{252}\text{Xe}$ ,  $^{254}\text{Xe}$ ,  $^{256}\text{Xe}$ ,  $^{258}\text{Xe}$ ,  $^{260}\text{Xe}$ ,  $^{262}\text{Xe}$ ,  $^{264}\text{Xe}$ ,  $^{266}\text{Xe}$ ,  $^{268}\text{Xe}$ ,  $^{270}\text{Xe}$ ,  $^{272}\text{Xe}$ ,  $^{274}\text{Xe}$ ,  $^{276}\text{Xe}$ ,  $^{278}\text{Xe}$ ,  $^{280}\text{Xe}$ ,  $^{282}\text{Xe}$ ,  $^{284}\text{Xe}$ ,  $^{286}\text{Xe}$ ,  $^{288}\text{Xe}$ ,  $^{290}\text{Xe}$ ,  $^{292}\text{Xe}$ ,  $^{294}\text{Xe}$ ,  $^{296}\text{Xe}$ ,  $^{298}\text{Xe}$ ,  $^{300}\text{Xe}$ ,  $^{302}\text{Xe}$ ,  $^{304}\text{Xe}$ ,  $^{306}\text{Xe}$ ,  $^{308}\text{Xe}$ ,  $^{310}\text{Xe}$ ,  $^{312}\text{Xe}$ ,  $^{314}\text{Xe}$ ,  $^{316}\text{Xe}$ ,  $^{318}\text{Xe}$ ,  $^{320}\text{Xe}$ ,  $^{322}\text{Xe}$ ,  $^{324}\text{Xe}$ ,  $^{326}\text{Xe}$ ,  $^{328}\text{Xe}$ ,  $^{330}\text{Xe}$ ,  $^{332}\text{Xe}$ ,  $^{334}\text{Xe}$ ,  $^{336}\text{Xe}$ ,  $^{338}\text{Xe}$ ,  $^{340}\text{Xe}$ ,  $^{342}\text{Xe}$ ,  $^{344}\text{Xe}$ ,  $^{346}\text{Xe}$ ,  $^{348}\text{Xe}$ ,  $^{350}\text{Xe}$ ,  $^{352}\text{Xe}$ ,  $^{354}\text{Xe}$ ,  $^{356}\text{Xe}$ ,  $^{358}\text{Xe}$ ,  $^{360}\text{Xe}$ ,  $^{362}\text{Xe}$ ,  $^{364}\text{Xe}$ ,  $^{366}\text{Xe}$ ,  $^{368}\text{Xe}$ ,  $^{370}\text{Xe}$ ,  $^{372}\text{Xe}$ ,  $^{374}\text{Xe}$ ,  $^{376}\text{Xe}$ ,  $^{378}\text{Xe}$ ,  $^{380}\text{Xe}$ ,  $^{382}\text{Xe}$ ,  $^{384}\text{Xe}$ ,  $^{386}\text{Xe}$ ,  $^{388}\text{Xe}$ ,  $^{390}\text{Xe}$ ,  $^{392}\text{Xe}$ ,  $^{394}\text{Xe}$ ,  $^{396}\text{Xe}$ ,  $^{398}\text{Xe}$ ,  $^{400}\text{Xe}$ ,  $^{402}\text{Xe}$ ,  $^{404}\text{Xe}$ ,  $^{406}\text{Xe}$ ,  $^{408}\text{Xe}$ ,  $^{410}\text{Xe}$ ,  $^{412}\text{Xe}$ ,  $^{414}\text{Xe}$ ,  $^{416}\text{Xe}$ ,  $^{418}\text{Xe}$ ,  $^{420}\text{Xe}$ ,  $^{422}\text{Xe}$ ,  $^{424}\text{Xe}$ ,  $^{426}\text{Xe}$ ,  $^{428}\text{Xe}$ ,  $^{430}\text{Xe}$ ,  $^{432}\text{Xe}$ ,  $^{434}\text{Xe}$ ,  $^{436}\text{Xe}$ ,  $^{438}\text{Xe}$ ,  $^{440}\text{Xe}$ ,  $^{442}\text{Xe}$ ,  $^{444}\text{Xe}$ ,  $^{446}\text{Xe}$ ,  $^{448}\text{Xe}$ ,  $^{450}\text{Xe}$ ,  $^{452}\text{Xe}$ ,  $^{454}\text{Xe}$ ,  $^{456}\text{Xe}$ ,  $^{458}\text{Xe}$ ,  $^{460}\text{Xe}$ ,  $^{462}\text{Xe}$ ,  $^{464}\text{Xe}$ ,  $^{466}\text{Xe}$ ,  $^{468}\text{Xe}$ ,  $^{470}\text{Xe}$ ,  $^{472}\text{Xe}$ ,  $^{474}\text{Xe}$ ,  $^{476}\text{Xe}$ ,  $^{478}\text{Xe}$ ,  $^{480}\text{Xe}$ ,  $^{482}\text{Xe}$ ,  $^{484}\text{Xe}$ ,  $^{486}\text{Xe}$ ,  $^{488}\text{Xe}$ ,  $^{490}\text{Xe}$ ,  $^{492}\text{Xe}$ ,  $^{494}\text{Xe}$ ,  $^{496}\text{Xe}$ ,  $^{498}\text{Xe}$ ,  $^{500}\text{Xe}$ ,  $^{502}\text{Xe}$ ,  $^{504}\text{Xe}$ ,  $^{506}\text{Xe}$ ,  $^{508}\text{Xe}$ ,  $^{510}\text{Xe}$ ,  $^{512}\text{Xe}$ ,  $^{514}\text{Xe}$ ,  $^{516}\text{Xe}$ ,  $^{518}\text{Xe}$ ,  $^{520}\text{Xe}$ ,  $^{522}\text{Xe}$ ,  $^{524}\text{Xe}$ ,  $^{526}\text{Xe}$ ,  $^{528}\text{Xe}$ ,  $^{530}\text{Xe}$ ,  $^{532}\text{Xe}$ ,  $^{534}\text{Xe}$ ,  $^{536}\text{Xe}$ ,  $^{538}\text{Xe}$ ,  $^{540}\text{Xe}$ ,  $^{542}\text{Xe}$ ,  $^{544}\text{Xe}$ ,  $^{546}\text{Xe}$ ,  $^{548}\text{Xe}$ ,  $^{550}\text{Xe}$ ,  $^{552}\text{Xe}$ ,  $^{554}\text{Xe}$ ,  $^{556}\text{Xe}$ ,  $^{558}\text{Xe}$ ,  $^{560}\text{Xe}$ ,  $^{562}\text{Xe}$ ,  $^{564}\text{Xe}$ ,  $^{566}\text{Xe}$ ,  $^{568}\text{Xe}$ ,  $^{570}\text{Xe}$ ,  $^{572}\text{Xe}$ ,  $^{574}\text{Xe}$ ,  $^{576}\text{Xe}$ ,  $^{578}\text{Xe}$ ,  $^{580}\text{Xe}$ ,  $^{582}\text{Xe}$ ,  $^{584}\text{Xe}$ ,  $^{586}\text{Xe}$ ,  $^{588}\text{Xe}$ ,  $^{590}\text{Xe}$ ,  $^{592}\text{Xe}$ ,  $^{594}\text{Xe}$ ,  $^{596}\text{Xe}$ ,  $^{598}\text{Xe}$ ,  $^{600}\text{Xe}$ ,  $^{602}\text{Xe}$ ,  $^{604}\text{Xe}$ ,  $^{606}\text{Xe}$ ,  $^{608}\text{Xe}$ ,  $^{610}\text{Xe}$ ,  $^{612}\text{Xe}$ ,  $^{614}\text{Xe}$ ,  $^{616}\text{Xe}$ ,  $^{618}\text{Xe}$ ,  $^{620}\text{Xe}$ ,  $^{622}\text{Xe}$ ,  $^{624}\text{Xe}$ ,  $^{626}\text{Xe}$ ,  $^{628}\text{Xe}$ ,  $^{630}\text{Xe}$ ,  $^{632}\text{Xe}$ ,  $^{634}\text{Xe}$ ,  $^{636}\text{Xe}$ ,  $^{638}\text{Xe}$ ,  $^{640}\text{Xe}$ ,  $^{642}\text{Xe}$ ,  $^{644}\text{Xe}$ ,  $^{646}\text{Xe}$ ,  $^{648}\text{Xe}$ ,  $^{650}\text{Xe}$ ,  $^{652}\text{Xe}$ ,  $^{654}\text{Xe}$ ,  $^{656}\text{Xe}$ ,  $^{658}\text{Xe}$ ,  $^{660}\text{Xe}$ ,  $^{662}\text{Xe}$ ,  $^{664}\text{Xe}$ ,  $^{666}\text{Xe}$ ,  $^{668}\text{Xe}$ ,  $^{670}\text{Xe}$ ,  $^{672}\text{Xe}$ ,  $^{674}\text{Xe}$ ,  $^{676}\text{Xe}$ ,  $^{678}\text{Xe}$ ,  $^{680}\text{Xe}$ ,  $^{682}\text{Xe}$ ,  $^{684}\text{Xe}$ ,  $^{686}\text{Xe}$ ,  $^{688}\text{Xe}$ ,  $^{690}\text{Xe}$ ,  $^{692}\text{Xe}$ ,  $^{694}\text{Xe}$ ,  $^{696}\text{Xe}$ ,  $^{698}\text{Xe}$ ,  $^{700}\text{Xe}$ ,  $^{702}\text{Xe}$ ,  $^{704}\text{Xe}$ ,  $^{706}\text{Xe}$ ,  $^{708}\text{Xe}$ ,  $^{710}\text{Xe}$ ,  $^{712}\text{Xe}$ ,  $^{714}\text{Xe}$ ,  $^{716}\text{Xe}$ ,  $^{718}\text{Xe}$ ,  $^{720}\text{Xe}$ ,  $^{722}\text{Xe}$ ,  $^{724}\text{Xe}$ ,  $^{726}\text{Xe}$ ,  $^{728}\text{Xe}$ ,  $^{730}\text{Xe}$ ,  $^{732}\text{Xe}$ ,  $^{734}\text{Xe}$ ,  $^{736}\text{Xe}$ ,  $^{738}\text{Xe}$ ,  $^{740}\text{Xe}$ ,  $^{742}\text{Xe}$ ,  $^{744}\text{Xe}$ ,  $^{746}\text{Xe}$ ,  $^{748}\text{Xe}$ ,  $^{750}\text{Xe}$ ,  $^{752}\text{Xe}$ ,  $^{754}\text{Xe}$ ,  $^{756}\text{Xe}$ ,  $^{758}\text{Xe}$ ,  $^{760}\text{Xe}$ ,  $^{762}\text{Xe}$ ,  $^{764}\text{Xe}$ ,  $^{766}\text{Xe}$ ,  $^{768}\text{Xe}$ ,  $^{770}\text{Xe}$ ,  $^{772}\text{Xe}$ ,  $^{774}\text{Xe}$ ,  $^{776}\text{Xe}$ ,  $^{778}\text{Xe}$ ,  $^{780}\text{Xe}$ ,  $^{782}\text{Xe}$ ,  $^{784}\text{Xe}$ ,  $^{786}\text{Xe}$ ,  $^{788}\text{Xe}$ ,  $^{790}\text{Xe}$ ,  $^{792}\text{Xe}$ ,  $^{794}\text{Xe}$ ,  $^{796}\text{Xe}$ ,  $^{798}\text{Xe}$ ,  $^{800}\text{Xe}$ ,  $^{802}\text{Xe}$ ,  $^{804}\text{Xe}$ ,  $^{806}\text{Xe}$ ,  $^{808}\text{Xe}$ ,  $^{810}\text{Xe}$ ,  $^{812}\text{Xe}$ ,  $^{814}\text{Xe}$ ,  $^{816}\text{Xe}$ ,  $^{818}\text{Xe}$ ,  $^{820}\text{Xe}$ ,  $^{822}\text{Xe}$ ,  $^{824}\text{Xe}$ ,  $^{826}\text{Xe}$ ,  $^{828}\text{Xe}$ ,  $^{830}\text{Xe}$ ,  $^{832}\text{Xe}$ ,  $^{834}\text{Xe}$ ,  $^{836}\text{Xe}$ ,  $^{838}\text{Xe}$ ,  $^{840}\text{Xe}$ ,  $^{842}\text{Xe}$ ,  $^{844}\text{Xe}$ ,  $^{846}\text{Xe}$ ,  $^{848}\text{Xe}$ ,  $^{850}\text{Xe}$ ,  $^{852}\text{Xe}$ ,  $^{854}\text{Xe}$ ,  $^{856}\text{Xe}$ ,  $^{858}\text{Xe}$ ,  $^{860}\text{Xe}$ ,  $^{862}\text{Xe}$ ,  $^{864}\text{Xe}$ ,  $^{866}\text{Xe}$ ,  $^{868}\text{Xe}$ ,  $^{870}\text{Xe}$ ,  $^{872}\text{Xe}$ ,  $^{874}\text{Xe}$ ,  $^{876}\text{Xe}$ ,  $^{878}\text{Xe}$ ,  $^{880}\text{Xe}$ ,  $^{882}\text{Xe}$ ,  $^{884}\text{Xe}$ ,  $^{886}\text{Xe}$ ,  $^{888}\text{Xe}$ ,  $^{890}\text{Xe}$ ,  $^{892}\text{Xe}$ ,  $^{894}\text{Xe}$ ,  $^{896}\text{Xe}$ ,  $^{898}\text{Xe}$ ,  $^{900}\text{Xe}$ ,  $^{902}\text{Xe}$ ,  $^{904}\text{Xe}$ ,  $^{906}\text{Xe}$ ,  $^{908}\text{Xe}$ ,  $^{910}\text{Xe}$ ,  $^{912}\text{Xe}$ ,  $^{914}\text{Xe}$ ,  $^{916}\text{Xe}$ ,  $^{918}\text{Xe}$ ,  $^{920}\text{Xe}$ ,  $^{922}\text{Xe}$ ,  $^{924}\text{Xe}$ ,  $^{926}\text{Xe}$ ,  $^{928}\text{Xe}$ ,  $^{930}\text{Xe}$ ,  $^{932}\text{Xe}$ ,  $^{934}\text{Xe}$ ,  $^{936}\text{Xe}$ ,  $^{938}\text{Xe}$ ,  $^{940}\text{Xe}$ ,  $^{942}\text{Xe}$ ,  $^{944}\text{Xe}$ ,  $^{946}\text{Xe}$ ,  $^{948}\text{Xe}$ ,  $^{950}\text{Xe}$ ,  $^{952}\text{Xe}$ ,  $^{954}\text{Xe}$ ,  $^{956}\text{Xe}$ ,  $^{958}\text{Xe}$ ,  $^{960}\text{Xe}$ ,  $^{962}\text{Xe}$ ,  $^{964}\text{Xe}$ ,  $^{966}\text{Xe}$ ,  $^{968}\text{Xe}$ ,  $^{970}\text{Xe}$ ,  $^{972}\text{Xe}$ ,  $^{974}\text{Xe}$ ,  $^{976}\text{Xe}$ ,  $^{978}\text{Xe}$ ,  $^{980}\text{Xe}$ ,  $^{982}\text{Xe}$ ,  $^{984}\text{Xe}$ ,  $^{986}\text{Xe}$ ,  $^{988}\text{Xe}$ ,  $^{990}\text{Xe}$ ,  $^{992}\text{Xe}$ ,  $^{994}\text{Xe}$ ,  $^{996}\text{Xe}$ ,  $^{998}\text{Xe}$ ,  $^{1000}\text{Xe}$ .

Apoio Financeiro: FAPESP, CNPq, FINEP, FINEP-PAD I, USP-CNPq, CNPq-PADCT.

SEÇÃO B

Dinâmica de Colisões  
Espectroscopias  
Estados Excitados

Seção de Choque Diferencial Elástica Absoluta com Elétrons de Energia entre 200 - 1000 eV Espalhados por  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SO}_2$ .

J.C. Nogueira, Ione Iga, Lee Mu-Tao, M.A.K. Fereira, Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, 13.560, São Carlos, SP.

Esta seção descreve os resultados da seção de choque diferencial absoluta para elétrons de energia entre 200 e 1000 eV espalhados por  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{SO}_2$  usando-se a técnica de Choque Relativo. O gás usado como padrão foi o Nitrogênio e o intervalo angular medido entre  $10^\circ$  e  $120^\circ$ . Para o  $\text{SO}_2$  foram obtidos resultados com precisão de 2,5 vezes maiores em toda a região angular quando comparados com o único resultado experimental disponível na literatura a 200 eV. Para o  $\text{H}_2\text{O}$  o resultado experimental existente na literatura a energia de elétrons incidente no alvo entre 10 e 50 eV. Tanto para  $\text{H}_2\text{O}$  quanto para  $\text{SO}_2$  quando comparados com resultados teóricos obtidos com o Modelo de Modelo dos Átomos Independentes, estão dentro da mesma ordem de grandeza.

FAPESP, CNPq, FINEP + Sistema de CNPq.

Construção de um Espectrômetro de Massa por Tempo de Voo.

I. Iga, Lee Mu-Tao, Gabriel P. Souza e J.C. Nogueira (Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13.560, São Carlos, SP, Brasil) e S.K. Srivastava (Jet Propulsion Laboratory, 4800 Oak Grove Drive, CA 91103, USA).

O intervalo de tempo gasto por um determinado íon para se deslocar uma distância  $L$  depende de energia cinética e da massa do mesmo. O Espectrômetro de Tempo de Voo que faz a medição desses intervalos de tempo permitem a determinação de ambos os parâmetros, energia cinética e massa. Nesta comunicação serão descritos aspectos de construção e operação de um aparelho com essas características. Serão mostrados espectros de massas para amostras diversas por exemplo: o ar atmosférico,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , etc..

Apoio Financeiro: FAPESP, CNPq, FINEP, FINEP-PADCT, NSF-CNPq, CNPq-PADCT.

Secção de Choque Diferencial Elástica Absoluta com Elétrons de Energia entre 200 - 1000 eV Espalhados por  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{SO}_2$ .

J.C. Nogueira, Ione Iga, Lee Mu-Tao, M.A.E. Ferreira<sup>+</sup>, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13.560, São Carlos, SP.

Foram medidas as secções de choque diferenciais elásticas absolutas com elétrons de energia entre 200 e 1000 eV espalhados por  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{SO}_2$  usando-se a técnica de fluxo relativo. O gás usado como padrão foi o Nitrogênio e o intervalo angular medido entre  $10^\circ$  e  $120^\circ$ . Para o  $\text{SO}_2$ , nossos resultados são aproximadamente 2,5 vezes maiores em toda a região angular quando comparados com o único resultado experimental disponível na literatura a 200 eV. Para o  $\text{N}_2\text{O}$ , o resultado experimental existente na literatura, a energia do elétron incidente se situa entre 10 e 80 eV. Tanto para  $\text{N}_2\text{O}$ , quanto o  $\text{SO}_2$  quando comparados com resultados teóricos obtidos com o auxílio do Modelo dos Átomos Independentes, estão dentro da mesma ordem de grandeza.

FAPESP; CNPq; FINEP + Bolsista do CNPq.

CÁLCULO TEÓRICO DA SOMA DE INTENSIDADES DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS. Harley P. Martins Filho, Elisabete Suto e Roy E. Bruns - IQ-UNICAMP - CP. 6154 Campinas, SP

A capacidade de métodos de cálculos ab initio para previsão de intensidades vibracionais foi estudada através da comparação entre somas de intensidades experimentais e teóricas. A soma de intensidades é um parâmetro medido experimentalmente, o que evita erros associados com a separação de bandas fundamentais sobrepostas e incerteza nos campos de força. Para o conjunto de moléculas estudado observou-se que os cálculos com a base 4-31 G superestimam sistematicamente as somas de intensidades experimentais enquanto que a base STO-3G as subestimam. Os resultados obtidos com a base 4-31G apresentam erro padrão (RMS) menor do que os obtidos com a base STO-3G. (CNPq/CAPES).

ESTUDO TEÓRICO DOS ESTADOS ELETRÔNICOS  $X^2\Sigma^+$ ,  $C^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  e  $B^2\Pi$  DA MOLÉCULA BeH. Francisco B.C. Machado\*<sup>+</sup> e Fernando R. Ornellas\*, Instituto de Estudos Avançados-IEAv-CTA<sup>+</sup> e Instituto de Química - USP\*.

Em trabalho anterior [1] realizamos cálculos ao nível interação de configurações completo ("Full CI"), utilizando o conjunto base (9s 5p 1d/4s 2p) / [3s 2p 1d/2s 1p], com o objetivo de estabelecermos um padrão com o qual pudéssemos comparar outros métodos que usam algum tipo de aproximação na expansão da função de onda, como também para escolhermos um conjunto molecular adequado para os vários estados eletrônicos da molécula BeH, visando facilitar um estudo posterior dos momentos de transição entre esses estados. Esses cálculos indicaram o conjunto de orbitais moleculares ICSCF ("internally consistent - SCF") calculado, para o estado  $A^2\Pi$ , como o mais adequado para ser usado na expansão da função de onda CI no estudo dos estados  $X^2\Sigma^+$ ,  $C^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  e  $B^2\Pi$ . Guiados por esse estudo preliminar, realizamos agora, para esses estados um cálculo do tipo MRSDCI ("multireference singles and doubles CI") com um conjunto base relativamente extenso (13s 6p 4d 1f/8s 2p 2d) contraído para [8s 6p 4d 1f/5s 2p 2d]. Utilizando teoria de perturbação limitamos a função de onda final a ter entre 10000 - 20000 termos. Com essa metodologia calculamos as curvas de potencial e os momentos de dipolo. Nossos resultados para o estado fundamental são da mesma qualidade de outros dados da literatura e estes são os primeiros resultados para os estados excitados onde os cinco elétrons são correlacionados.

[1] Anais da 41ª Reunião Anual da SBPC.

CONSTRUÇÃO DE UM ESPECTRÔMETRO DE PERDA DE ENERGIA DE ELÉTRONS. PARTE II.

M.C.A. Lopes<sup>+</sup>, J.C. Nogueira<sup>\*</sup>, I. Iga<sup>\*</sup> e Lee Mu-Tao<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup> DQ-UFSCar, <sup>+</sup> DFCM-USP-SC

Construiu-se um Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons com as seguintes características: energia de impacto de 100 a 1000 eV e intervalo de variação angular  $-90^\circ$  a  $+90^\circ$  controlada por microcomputador. As energias dos elétrons no espectrômetro são estabelecidas mediante uso de lentes eletrostáticas (E. Harting and F.H. Read - "Electrostatic Lenses", Elsevier Scientific Publishing Company, 1976) aceleradoras e desaceleradoras. A análise de energia dos elétrons é feita por elementos dispersores de  $127^\circ$ . Na comunicação dar-se-ão detalhes do estágio atual de desenvolvimento do aparelho e serão mostrados espectros de transição eletrônica de átomos e moléculas diversos.

CNPq, FAPESP, FINEP-PADCT, CNPq-PADCT

DESCRIÇÃO DOS ESTADOS  $^2\Pi$  DO ÍON  $SO^+$  PELO MÉTODO INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES. Fernando R. Ornellas<sup>+</sup>, Antonio Carlos Borin<sup>+</sup>, e Francisco Bolivar C. Machado<sup>+</sup> (Instituto de Química, USP, SP e Instituto de Estudos Avançados, IEAv-FTE-CTA, São José dos Campos, SP).

O íon  $SO^+$  foi observado no espaço interestelar somente em 1980. Dificuldades na obtenção de seu espectro de emissão não permitem uma atribuição inequívoca das transições observadas. Um estudo teórico desta molécula se justifica, portanto, como uma forma de melhor compreender sua espectroscopia.

Procuramos caracterizar os três primeiros estados eletrônicos de simetria  $^2\Pi$  desta molécula utilizando o método interação de configurações com referências múltiplas e bases gaussianas do tipo 6-31G e 6-311G. Uma escolha adequada das funções de referência mostrou-se ser muito importante para a correta dissociação do íon em  $S^+$  e O.

Curvas de potencial e funções momento de dipolo são apresentadas para todos os estados. Níveis vibracionais foram calculados somente para os dois primeiros estados, assim como a função momento de transição entre eles. Esses dados juntamente com os dados experimentais permitem uma descrição mais precisa desse sistema.

INTERPRETAÇÃO DE INTENSIDADES INFRAVERMELHAS BASEADA NA PARTIÇÃO DE TENSORES POLARES ATÔMICOS. Marcia M.C. Ferreira e Romeu Vergili Jr. (Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas).

O vetor momento dipolar de uma molécula contendo  $A$  átomos pode ser partido nas seguintes contribuições: 1)  $\sum q_A \vec{R}_A$  onde  $q_A$  é a carga líquida de Mulliken e  $\vec{R}_A$  o vetor posição do átomo  $A$ ; 2) dipolo atômico, que envolve as contribuições de hibridização; 3) dipolo homopolar, referente às contribuições das ligações químicas. O gradiente do vetor momento dipolar em relação a um átomo  $\alpha$  da molécula, chamado tensor polar do átomo  $\alpha$  e diretamente ligado às intensidades IV de moléculas na fase gasosa, será então composto de quatro contribuições: carga, fluxo de carga, fluxo de dipolo atômico e fluxo de dipolo homopolar. Estas quatro contribuições são analisadas para alguns hidretos ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{HF}$ ) através do cálculo ab-initio de tensores polares do Hidrogênio usando um conjunto de base 4-31G.

CNPq

UV PHOTOELECTRON SPECTRA OF 5-AND 6-AZURACILS, STUDIED WITH HAM/3. Yuji Takahata, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154, 13.081 - Campinas, São Paulo.

The semi-empirical MO method HAM/3 (Hydrogenic-Atoms-in-Molecules, version 3) has been used to interpret observed UV photoelectron spectra (PES) of the 5-and 6-Azuracils. They are aza-analogs of uracil. There are great similarity in their geometrical structures among them. There are some similarity and dissimilarity in the observed UV-PES's. Detailed knowledge, both experimental and theoretical, of uracil PES is available. Direct comparison between uracil PES and those of the aza-analogs enable us to assign their UV photoelectron spectra. Calculated ionization potentials of 6-azuracil, for example, are (experimental values are in parentheses), 10.22(10.18), 10.24(10.60), 10.95(11.01), 10.84(11.23), 12.13(12.68), 13.76(13.72), 14.29(~14.3), 14.52(~15.0), 15.02(15.1), 15.37(~15.4), 16.33(16.1), 17.31(16.9), 18.47(~18.5?), 19.77(19.3) in unit of eV. (CNPq).

APLICAÇÃO DA TEORIA RRKM NA DEPENDÊNCIA ENERGÉTICA DAS VIAS DE DECOMPOSIÇÃO DA MOLÉCULA DE ETANOL POR EXCITAÇÃO MULTIFOTÔNICA.

Harrald Victor Linnert e José Manuel Riveros.  
Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

O cálculo teórico, RRKM, das constantes de decomposição unimolecular do etanol por excitação multifotônica vibracional (4º Simpósio Brasileiro de Química Teórica) revela entre os diversos canais competitivos de fragmentação que as vias de maior endotermicidade (a cisão C-C e C-OH) prevalecem a pressões mais elevadas do gás, em detrimento do processo de eliminação molecular de água. Em continuidade, a dependência destas vias de decomposição do etanol em função da energia foram, também, estimadas pelo cálculo RRKM. O tratamento RRKM segue o modelo de P.J. Robinson e K.A. Holbrook (Unimolecular Reactions, Wiley, 1972) fazendo uso do cálculo das densidades de energia e números de estados vibracionais-rotacionais, através do método de Whitten-Rabinovitch. Os vários modelos para o estado de transição e o efeito da energia interna distribuída à molécula reagente foram considerados para fins comparativos. (FAPESP)

ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA ULTRAVIOLETA DE COMPOSTOS COM ATIVIDADE BIOLÓGICA. Rosana Vendrame e Yuji Takahata (Instituto de Química -- UNICAMP).

Da literatura, retiramos alguns espectros fotoeletrônica ultravioleta de compostos com atividade biológica. Estes espectros apresentavam a maioria de suas bandas ainda por elucidar.

Através do método HAM/3 (Hydrogenic-Atoms-in-Molecules-version 3), calculamos os potenciais teóricos de ionização, o que nos auxiliou, definitivamente, na elucidação de tais espectros.

Elucidamos espectros de moléculas como: ácido nicotínico, ácido nicotínico metil ester, nicotinamida, N,N dietilnicotinamida. Para tal, fizemos estudos de geometria molecular pelos métodos MNDO e AM1 para as moléculas: ácido nicotínico, ácido nicot. metil ester, metil formato, ácido fórmico, nicotinamida, N,N dietilnicotinamida, N,N dimetilformamida, formamida, piridina. Também calculamos seus potenciais de ionização utilizando as geometrias otimizadas pelos 2 métodos. Os potenciais de ion. quando se usa geometria otimizada pelo AM1 são mais concordantes com os experimentais. (CNPq).

Cálculo de Secção de Choque para a Excitação de  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow d^3\Pi_u$  do  $H_2$  Vibracionalmente Resolvidas.

Lee Mu-Tao (Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP), L.E. Machado (Departamento de Física, UFSCar, São Carlos, SP), L.M. Brescansin e G.D. Meneses (IFGW - UNICAMP, Campinas, SP).

Neste trabalho, apresentamos resultados de cálculo de secção de choque vibracionalmente resolvidos para a excitação eletrônica  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow d^3\Pi_u$  do  $H_2$ , para energias do elétron incidente na faixa de 15 a 30 eV.

Os cálculos são feitos dentro da aproximação de núcleos adiabáticos utilizando-se o método de ondas distorcidas.<sup>(1)</sup> Comparamos nossos resultados com os obtidos através da aproximação de Franck-Condon.

(1) Lee Mu-Tao and V. Mckoy, Phys. Rev. A28, 697 (1983).

Apoio Financeiro: FAPESP, CNPq e FINEP.

ESPALHAMENTO INELÁSTICO DE ELÉTRONS POR ÁTOMOS DE ARGÔNIO EM SEGUNDA APROXIMAÇÃO DE BORN. Irineu Luiz de Carvalho (Departamento de Física e Química, Centro de Estudos Gerais da Universidade Federal do Espírito Santo).

Sabe-se que o primeiro termo da série de Born é de fácil aplicação mas não descreve satisfatoriamente o espalhamento de partículas por um alvo, exceto quando a velocidade dessas partículas é consideravelmente elevada e elas não sofrem grandes desvios angulares. Ao contrário do termo de primeira ordem, os termos de ordem superior são difíceis de serem tratados. Entretanto, com o desenvolvimento de novas técnicas de integração, a segunda aproximação de Born (SAB) passou a merecer especial destaque. Mas, os cálculos ainda permanecem muito laboriosos. Neste trabalho, usamos uma representação analítica para a amplitude de Born (G. Csanak and H. S. Taylor, Phys. Rev. A6, 1843 (1972)) que simplifica bastante o cálculo das integrais que constituem o termo de segunda ordem da referida série e viabiliza o uso da SAB ao estudo de excitações eletrônicas de átomos relativamente pesados. Neste trabalho, calculamos apenas seções de choque diferenciais para a transição  $3p^6(^1S_0) \rightarrow 4s^{-1}[1/2]_1^0(^1P_1)$  do átomo de argônio. Naturalmente a mesma técnica pode ser usada no cálculo de outros parâmetros de espalhamento.



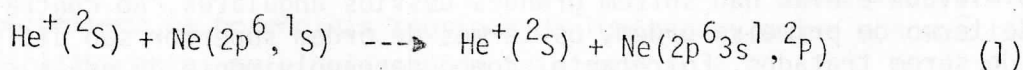
**Ressonâncias de forma, Feshbach e de cruzamento evitado na reação colinear  $F + DBr \rightarrow FD + Br$ .**  
H.H.R.Schor. Departamento de Química - ICEX - UFMG.

As probabilidades de reação quânticas exatas calculadas para a reação colinear  $F + DBr(v) \rightarrow FD(v') + Br$  apresentam um espectro de ressonâncias. A maioria foi classificada como sendo dos tipos *forma* ou *Feshbach*, entretanto algumas das ressonâncias observadas foram classificadas tentativamente como de *cruzamento evitado*. As ressonâncias de *forma* e *Feshbach* representam complexos quasi-ligados em nos mínimos das curvas de potencial efetivo, que decaem por efeito túnel e transições diabáticas. Ao contrário, ressonâncias de *cruzamento evitado* aparentemente são oriundas de efeitos de interferência de duas curvas de potenciais adiabáticos em valores de energia próximos aqueles dos cruzamentos evitados.

UM ESTUDO COMPARATIVO DA TRANSIÇÃO ELETRÔNICA NO SISTEMA  $He^+Ne$  EMPREGANDO-SE OS MÉTODOS "CLASSICAL PATH", LANDAU-ZENER E CÁLCULOS QUÂNTICOS ("CLOSE-COUPLED")

Jádson Cláudio Belchior e João Pedro Braga  
Dep. de Química - UFMG - (31270) - Belo Horizonte - MG

Neste trabalho, fizemos cálculos de probabilidades de transição e seções de choque total para o processo inelástico,



Os cálculos foram feitos para as energias 20.0 eV, 45.0 eV e 70.9 eV. Cálculos quânticos foram feitos integrando-se as equações acopladas usando-se o método Renormalizado de Numerov. Para o modelo "classical path" integramos as equações de Hamilton juntamente com o potencial diabático efetivo para os elétrons. A região do "avoided crossing" das curvas adiabáticas foi tratada como sendo a mais importante para o processo (1) onde o modelo de Landau-Zener foi aplicado. Comparação dos resultados obtidos pelos métodos "classical path" e Landau-Zener com cálculos exatos (quânticos) foi feita.

Suporte financeiro - CNPq.

Probabilidades de reação quânticas para o sistema colinear  $O(^3P) + HCl(v=0,1,2) \rightarrow OH(v') + Cl$ .  
H.H.R.Schor & E.L.Teixeira. Departamento de Química - ICEX - UFMG.

Os efeitos da energia para a reação  $O + HCl(v) \rightarrow OH(v') + Cl$  foram investigados através de cálculos quânticos das probabilidades de reação colinear para  $HCl(v)$  nos estados  $v=0,1,2$ . A reatividade aumenta com a excitação vibracional do HCl e as curvas de probabilidades de reação em função da energia apresenta oscilações e um fraco espectro de ressonâncias, a maioria associada a colisões envolvendo transferência de energia. O sistema é comparado com  $Cl + HCl$  que exibe um espectro de ressonâncias bem mais intenso, algumas delas já foram observadas experimentalmente. Uma comparação é feita também com cálculos semi-clássicos que estão em ótima concordância com os nossos resultados exatos.

CÁLCULOS MNDO, AM1 E PM3 DAS INTENSIDADES VIBRACIONAIS E FREQUÊNCIAS DE ESTIRAMENTO X-H EM PIRROL, FURANO E SEUS DERIVADOS CARBOXALDEÍDOS.

Nivan B. da Costa Jr., Alfredo M. Simas e Mozart N. Ramos  
Depto. de Química Fundamental, UFPE, 50739 - Recife (PE).

Os espectros infravermelhos, na região do estiramento X-H, do pirrol, furano e seus derivados 2- e 3-carboxaldeídos foram previstos e analisados através de cálculos de orbitais moleculares MNDO, AM1 e PM3. A análise foi realizada em termos de frequências e intensidades vibracionais, incluindo parametrização de carga e fluxo de carga. Nossos resultados indicaram que a previsão da posição da banda XH (frequência e X= C ou N) no espectro pelo PM3 é relativamente superior ao AM1, que por sua vez é superior ao MNDO. Por outro lado, o MNDO prevê relativamente bem o perfil das intensidades das bandas com relação ao AM1 e PM3.  
(CNPq)

CÁLCULO DO ESTADO  $^1\text{Bu}$  DO 1,3 TRANS-BUTADIENO UTILIZANDO  
ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA

W.B. Floriano, M.A.C. Nascimento  
Instituto de Química da UFRJ

Nosso objetivo é descrever o estado  $^1\text{Bu}$  do Trans-Butadieno, através de cálculo ab-initio, utilizando estruturas de ressonância, motivados pelo papel particular dos polienos na fotoquímica da visão e pelas incertezas que ainda permanecem a respeito da localização e do caráter do estado  $^1\text{Bu}$  do Trans-Butadieno.

PRESERVAÇÃO DA COERÊNCIA INTRAMOLECULAR VIA TRAVAMENTO DE FÓTONS  
Isaac M. Xavier Jr., Departamento de Química Fundamental, UFPE.

A técnica do travamento de fótons (*Photon Locking*; Sleva, E. T.; Xavier, Jr., I. M. & Zewail, A. H.; J.Opt.Soc.Am. **B3** 483 (1986)) pode ser aplicável na inibição da redistribuição da energia intramolecular contanto que a frequência de Rabi da transição do estado fundamental  $|g\rangle$  para o estado *doorway*  $|s\rangle$  seja maior do que a largura da distribuição dos  $N$  estados  $\{|1\rangle\}$  quase-degenerados com  $|s\rangle$ . Um pulso de laser com duração  $\tau = \pi/2\Omega$  prepara um autoestado do Hamiltoniano  $H_{0y} = i\mu E(|g\rangle\langle s| - |s\rangle\langle g|) + \sum_I |1\rangle\langle 1|$ . O Hamiltoniano total é  $H = H_0 + V$ , onde  $V$  é o acoplamento intramolecular entre os níveis  $|s\rangle$  e  $|1\rangle$ . Para  $t < V_{s1}^{-1} \ll \Omega^{-1}$ , metade da população é mantida em  $|s\rangle$ . Para  $t \geq V_{s1}$ , a teoria do *coherent averaging* indica que o efeito de  $V_{s1}$  é desprezível durante o travamento. A probabilidade de encontrar a molécula em  $|s\rangle$  é constante e aproximadamente igual a 0,5.

FORÇA DO OSCILADOR GENERALIZADA PARA A BANDA EM 31.4 eV DO N<sub>2</sub>  
G.G.B. de Souza, C.E. Bielschowsky, C.A. Lucas, A.C.A. e Souza  
Instituto de Química da UFRJ

Em 1977 descobriu-se, com a técnica de impacto de elétrons, uma banda na energia de excitação de 31.4 eV da molécula de N<sub>2</sub>.

Neste trabalho determinamos experimentalmente e teoricamente a Força do Oscilador Generalizada para este processo. Utilizamos um espectrometro de impacto de elétrons de feixes cruzados na obtenção dos resultados experimentais, e utilizamos funções de onda moleculares calculadas à nível H-F e CI na obtenção dos resultados teóricos.

Agradecemos o apoio financeiro da FINEP.

EFEITOS DE CORRELAÇÃO E RELAXAMENTO NA EXCITAÇÃO ELETRÔNICA DA BANDA  
LYMAN-BIRGE-HOPFIELD DO N<sub>2</sub> POR IMPACTO DE ELÉTRONS

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

Fizemos um estudo sistemático da influência de efeitos de relaxamento e correlação na Força do Oscilador Generalizada para a excitação eletrônica correspondente à banda Lyman-Birge-Hopfield da molécula de N<sub>2</sub>.

Utilizamos funções de onda moleculares tanto H-F, quanto CI, incluindo até excitações quádruplas.

Para estudar efeitos de relaxamento permitimos, no cálculo de função de onda HF do estado excitado, que todos os orbitais moleculares, variassem. A partir destes construímos os demais orbitais que entraram no cálculo à nível CI. Os elementos de matriz entre o estado fundamental e excitado foram obtidos com a técnica de biortogonalização.

Distribuição de Energias Cinéticas de Fragmentos Iônicos Produzidos por Fragmentação de  $O_2$  por Impacto de Elétrons.

I. Iga, Lee Mu-Tao, Gabriel P. Souza e J.C. Nogueira (Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13.560, São Carlos, SP, Brasil) e S.K. Srivastava (Jet Propulsion Laboratory, 4800 Oak Grove Drive CA 91103, USA).

No espectrômetro de tempo de voo foi feita a determinação experimental da distribuição de energias cinéticas de fragmentos iônicos resultantes de processos de ionização dissociativa da molécula de  $O_2$ , induzidos por impacto de elétrons. As medidas foram realizadas em arranjo de canhão pulsado ortogonal ao feixe molecular e detector em ângulo fixo de  $90^\circ$ . As energias de impacto de elétrons foram variadas no intervalo de 300 a 700 eV sendo possível a observação de alteração sensível na distribuição de energia cinética.

Apoio Financeiro: FAPESP, CNPq, FINEP, FINEP-PADCT, NSF-CNPq, CNPq-PADCT.

Calculations on Large Molecular Systems: An Examination of the Spectroscopy of Model Chromophoric Rings.

By Mark Thompson and Michael G. Jenner, Quantum Theory Project, University of Florida, Gainesville, Florida, 32611, USA.

In this presentation we will first discuss a quantum mechanical model of the Intermediates Band of Differential Overlap type (INDO) that we have used for some time now in examining the electronic spectroscopy of large systems. This model has been parameterized directly on the observed molecular spectroscopy of model compounds at the Configuration Interaction-Single (CIS) level. Atomic parameters include hydrogen, the first and second row main group elements, and the first transition metal series (1). Parameterization of the second transition metal series is currently underway (2), as is work on the lanthanides that will include spin-orbit coupling (3).

We will then show a variety of applications that we have made using this model, and, after establishing its credibility, turn our attention to recent studies on the active structure of the photo-synthetic reaction center.

SEÇÃO C

Química Orgânica Teórica

Bioquímica Teórica

RELAÇÕES NO COMPORTAMENTO DE INVARIANTES DE TENSORES POLARES E CONTRIBUIÇÕES CFCO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS. Maria P. Martins Filho e E. Brás - IQ-USICAMP - CP. 6154 - Campinas, SP.

As propriedades dos invariantes obtidos através da teoria de tensores polares tem sido estudado em conjunto com outras propriedades analíticas de modo a possibilitar previsões teóricas de interações vibracionais. Neste trabalho foram feitos cálculos de invariantes de tensor polar e das contribuições CFCO (charge-charge flux-charge) através do método de orbitais moleculares em função de base 4-31G para átomos de 13 moléculas orgânicas. Foi notado que os três invariantes estudados apresentam forte correlação entre si, tanto no tensor polar total quanto nas contribuições CFCO. As correlações são lineares, diferindo o coeficiente angular para cada contribuição e para o tensor polar. O grau de correlação é alto para as contribuições mas bem menor para o tensor polar. O dos parâmetros de correlação das contribuições bem definidas das contribuições com coeficientes angulares diferentes (CFCO/CATSP).

CALCULATIONS ON LARGE MOLECULAR SYSTEMS: AN EXAMINATION OF THE SPECTROSCOPY OF MODEL CHLOROPHYLL DIMERS.

By Mark Thompson and Michael C. Zerner, Quantum Theory Project, University of Florida, Gainesville, Florida, 32611, USA.

In this presentation we will first discuss a quantum mechanical model of the Intermediate Neglect of Differential Overlap type (INDO) that we have used for some time now in examining the electronic spectroscopy of large systems. This model has been parameterized directly on the observed molecular spectroscopy of model compounds at the Configuration Interaction-single (CIS) level. Atoms parameterized include hydrogen, the first and second row main group elements, and the first transition metal series (1). Parameterization of the second transition metal series is presently underway (2), as is work on the lanthanides that will include spin-orbit coupling (3).

We will then show a variety of applications that we have made using this model, and, after establishing its credibility, turn our attention to recent studies on the electronic structure of the photosynthetic reaction center.

"REGULARIDADES NO COMPORTAMENTO DE INVARIANTES DE TENSORES POLARES E CONTRIBUIÇÕES CCFO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS". Harley P. Martins Filho e Roy E. Bruns - IQ-UNICAMP - CP. 6154 - Campinas, SP.

O comportamento dos invariantes obtidos através da teoria de tensores polares tem sido estudado em conjunção com outras propriedades atômicas de modo a possibilitar previsões teóricas de intensidades vibracionais. Neste trabalho foram feitos cálculos de invariantes do tensor polar e das contribuições CCFO (charge-charge flux-overlap) através do método de orbitais moleculares com funções de base 4-31G para átomos de 13 moléculas orgânicas. Foi notado que os três invariantes estudados apresentam forte correlação entre si, tanto no tensor polar total quanto nas contribuições CCFO. As correlações são lineares, diferindo no coeficiente angular para cada contribuição e para o tensor polar. O grau de correlação é alto para as contribuições mas bem menor para o tensor polar, o que parece se dever à combinação das correlações bem definidas das contribuições com coeficientes angulares diferentes. (CNPq/CAPEP).

## TEST DE MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS EN CÁLCULOS DE COMPLEJOS DE ENLACE DE HIDRÓGENO: (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Y (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Elena L. Coitiño, Oscar N. Ventura

*Cátedra de Química Cuántica, Facultad de Química, CC 1157, Montevideo, Uruguay*

y Ramón M. Sosa

*Instituto de Física, Facultad de Ingeniería, CC 30, 11300 Montevideo, Uruguay*

Diversas modificaciones del método MNDO (AM1, MNDO-PM3 y MNDO/M), diseñadas para corregir algunos de sus defectos, se han aplicado a dos sistemas de prueba: el (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> y el (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Ambos complejos presentan particularidades sutiles que son difíciles de describir por métodos *ab initio* simples. En el primer caso, el uso de conjuntos extendidos de funciones de base y la inclusión de energía de correlación es necesaria para describir el potencial de interacción entre el oxígeno de un monómero y los hidrógenos del otro. En el otro caso, la estructura experimental del dímero puede conseguirse únicamente cuando se realizan optimizaciones de geometría usando energía de correlación. Los resultados muestran que ninguno de los métodos semiempíricos es capaz de describir la sutileza de los potenciales de interacción y que el método MNDO-PM3, pese a mejorar el AM1, presenta también importantes defectos.

## ESTUDIO SEMIEMPÍRICO DEL EFECTO DEL AGUA SOBRE LAS REACIONES DE HIDRATACION Y ENOLIZACION DEL ACETALDEHIDO.

Elena L. Coitiño y Oscar N. Ventura

*Cátedra de Química Cuántica, Facultad de Química, CC 1157, Montevideo, Uruguay.*

En los últimos años han aparecido varias modificaciones del método MNDO (por ejemplo MNDO/M, AM1 y MNDO-PM3) con el propósito de corregir varias de sus fallas más notorias. Entre ellas destaca particularmente el fracaso en reproducir estructuras y energías de complejos de enlace de hidrógeno que, supuestamente, ha sido subsanado en los métodos señalados. En este trabajo se intenta aplicar los mismos a reacciones orgánicas en las que la participación del solvente, H<sub>2</sub>O por ejemplo, es importante. Este es un caso particular del estudio de complejos de enlace de hidrógeno. El problema específico estudiado es el de las reacciones de hidratación y enolización del acetaldehído en las cuales la participación catalítica del agua ya ha sido demostrada. En esta comunicación se informan los resultados obtenidos respecto a la estabilidad relativa de diversas estructuras estables tanto neutras como iónicas al complejarse con una y dos moléculas de agua. Además se realiza el estudio de los estados de transición correspondientes para determinar cuál es la descripción dada por estos métodos de la participación activa del H<sub>2</sub>O en el camino de reacción.



11-CIS e TRANS-retinal na primeira etapa da percepção visual vi

Zolacir T. O. Jr., P. H. Acioli, N. S. Correia  
Deptº de Física - UnB

Neste trabalho iniciamos um estudo sobre aspectos da estrutura eletrônica da molécula 11-CIS-retinal ( $\bar{0}$  cromóforo da rodopsina, proteína que age na primeira etapa do processo de transdução visual). Fazemos um estudo INDO-CI desta molécula que tem por finalidade repetir teoricamente alguns resultados experimentais para as absorções e os momentos de dipolo.

## CÁLCULOS MM2 Y MNDO-PM3 EN DERIVADOS GLUTATIÓNICOS DEL METILGLIOXAL

María L. Cubas, Elena L. Coitiño, Oscar N. Ventura  
*Cátedra de Química Cuántica, Facultad de Química, CC 1157, Montevideo, Uruguay*

Metilglioxal (MG) es un 2-oxoaldehído de elevada toxicidad tanto para células normales como tumorales. Su eliminación de los organismos (donde se forma de manera espontánea o por catálisis enzimática a partir de fosfato de dihidroxiacetona) se realiza a través del sistema enzimático de las Glioxalidas I y II (Glo I y II) que, utilizando glutatión reducido (GSH) como cofactor, lo convierten en ácido D-láctico. El GSH se combina químicamente (adición nucleofílica) con el MG para dar el hemitioacetal, **1**, que posteriormente es transformado por la Glo I en el lactoilglutatión, **2**. En este trabajo hemos estudiado las modificaciones estructurales introducidas en el tripéptido GSH al formarse **1** y **2** debido a que el GSH es el punto de anclaje del sustrato en la Glo I. Para ello hemos usado Mecánica Molecular (a través del método MM2 de Allinger y varios campos de fuerza) y métodos semiempíricos (MNDO-PM3 de Stewart). Se reportan diversos análisis tanto sobre la confiabilidad de la metodología como sobre las transformaciones a esperarse en los productos mencionados.

ESTUDO TEÓRICO DA BENZALANILINA, SALICIDENEANILINA, MMBA E MMSA.

Lopes, D.C.N. e Viana, L.M. - Deptº de Química Orgânica, Instituto de Química da Universidade Federal Fluminense.

As moléculas MMBA, MMSA e salicideneanilina, são cristais líquidos derivados da benzanilina, de relativa importância econômica.

A partir da conformação fornecida pelo método AM1 para as moléculas citadas, realizou-se cálculos com o programa HAM/3, obtendo-se valores de carga que foram comparados aos métodos CNDO/2 e STO-3G/ Nozaki, U., Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1987, 147, 149/.

O potencial de ionização da benzanilina, calculado com o método HAM/3 (8,35 eV), apresenta-se bastante próximo ao valor experimental (8,21 eV). Os cálculos realizados para análise de carga demonstram que os valores obtidos pelo método HAM/3 são bastante coerentes com o STO-3G, embora mostrem significativas diferenças quando comparados com o método CNDO/2.

(CNPq)

ESTUDO TEÓRICO DO FARMACÓFORO E DOS MODOS DE AÇÃO DE NITRO-HETEROCICLOS ESQUISTOSSOMICIDAS.

M. A. PEREZ & E. LONGO Universidade Federal de São Carlos Departamento de Química

Os nitro-heterociclos de cinco membros são uma classe de moléculas de vasto uso terapêutico. No entanto, características estruturais bem definidas são requeridas para alguns desses usos específicos (amebicida, esquistossomicida etc). Apesar do grande volume de trabalho experimental sobre o assunto, até recentemente não estava bem definido o problema da verdadeira importância, direta ou indireta, de alguns metabólitos, implicando na inexistência de mecanismos de ação bem definidos. Neste trabalho utilizou-se o método semi-empírico AM1 para o estudo de algumas das moléculas originais, seus possíveis metabólitos mais importantes e algumas biomoléculas envolvidas. Os resultados mostram-se compatíveis com uma hipótese mais geral capaz de explicar uma série de dados experimentais.

CNPq, CAPES e FAPUC

A Influência de Substituintes Sobre a Estrutura do Anel de Ciclopropano. Uma Comparação de Resultados Semi-Empíricos (AM1, MNDO) e Ab Initio (HF/3-21G e HF/6-31G\*)

José Walkimar de Mesquita Carneiro

Instituto Militar de Engenharia - Seção de Química

Praça General Tibúrcio, 80 - Urca

22290 - Rio de Janeiro - RJ

A influência de substituintes sobre a estrutura do anel ciclopropânico é interpretada em termos de interação de orbitais. Para substituintes forte doadores da forte aceptores de elétrons, a interação ocorre com orbitais de Walsh do ciclopropano, em outros casos porém, a eletronegatividade do substituinte pode ser o fator mais importante. Trabalho financiado pelo CNPq

ELETROAFINIDADE DE QUINONAS - Da Costa, E.A. e Viana, L.M. - Deptº de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense.

As quinonas se constituem em um grupo muito importante de substâncias - nos sistemas biológicos, ligadas a proteínas, envolvem-se nas transferências de elétrons e hidrogênios. O sistema quinona-hidroquinona é reversível e representa um dos mais importantes exemplos da eletroquímica orgânica.

Neste trabalho foram determinadas as eletroafinidades de benzo e naftoquinonas metilsubstituídas através do programa HAM/3. As conformações utilizadas nos cálculos foram obtidas a partir de dados cristalográficos, associados a cálculos MNDO. Os resultados diferem dos experimentais em aproximadamente 0,9 eV.

(CNPq)

#### DISTRIBUIÇÃO DE CARGA EM ÁLCOOL TETRACÍCLICO INSATURADO

Peter R, Seidl, José Walkimar de M. Carneiro, Paulo S. S. Pinto, (Instituto Militar de Engenharia), Kátia Z. Leal, José G. R. Tostes (Universidade Federal Fluminense), C. A. Taft (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas), B. L. Hammond e W. A. Lester (Department of Chemistry, University of Califórnia and Materials and Chemical Sciences Division)

Cálculos ab initio de moléculas policíclicas rígidas revelam que as distribuições de carga refletem bem os efeitos de compressão estérica. Com a finalidade de verificar a influência de ligações químicas insaturadas sobre as populações de Mulliken em sistemas semelhantes, utilizamos o método STO-3G para calcular os mesmos parâmetros para álcoois tetracíclicos insaturados, derivados do norbornano nas configurações exo-exo, exo-endo, e endo-endo. Os resultados revelam que a densidade eletrônica depende não só da disposição espacial das ligações insaturadas, mas também da posição dos elétrons não compartilhados da oxidrila.

Trabalho financiado pelo CNPq

#### AN INDO STUDY ON THE STRUCTURE OF MICHLER'S THIOKETONE - Joaquim D. da Motta Neto and R. Bicca de Alencastro

We report preliminar AM1 results on the structure of 4,4'-bis(dimethylamino)thiobenzophenone (Michler's thioketone, MTK). We stress the importance of geometrical parameters such as dihedral angle between ring planes and its relation to strong pi-conjugation. We were able to estimate first electronic transitions energies ( $S_1 \rightarrow S_0$  and  $T_1 \rightarrow S_0$ , both forbidden). The first of these has n-pi character and does not originate at the highest occupied MO. As expected, the LUMO is in a great extent an antibonding C-S orbital. Our results are in line with published work (1). CNPq.

(1) R.H. Abu-Eittah and A-G. El-Kouashy. Bull. Chem. Soc. Jpn., 61, 557-564 (1988).

## ESTUDO TEÓRICO DO EQUILIBRIO DE DITIZONAS S-SUBSTITUIDAS

João Otávio M.A. Lins e R. Bicca de Alencastro  
Instituto de Química da UFRJ

As ditizonas (3-mercpto-1,5-difenil formazanas) são importantes reagentes seletivos para a determinação quantitativa de metais. Elas existem em solução como um equilíbrio tautomérico tiol-tiona. Nas ditizonas S-substituidas a tautomeria não é possível mas pode haver competição entre duas formas com ligação hidrogênio N-H-N ou N-H-S.

Neste trabalho apresentamos o resultado de cálculos semi-empíricos (AM1 e CNDO/S) das geometrias destas duas formas, calores de formação e uma estimativa da energia da primeira transição eletrônica. Os resultados mostram, para substituintes alquila, preferência para a forma N-H-N em cadeia hexacíclica e não pentacíclica como sugerido na literatura e revela que o termo entálpico é pouco importante no equilíbrio.

Agradecemos o apoio financeiro do CNPq.

## CHEMICAL SHIELDING PARAMETERS OF $\beta$ -DIKETONES

J.S. Craw, M.A.C. Nascimento  
Instituto de Química da UFRJ

-Diketones exhibit rather anomalous proton chemical shifts of around 16 p.p.m., depending on the nature of the tail groups. In this work we have calculated proton magnetic shielding tensors for several basis set used was of high enough quality to ensure good gauge invariance properties.

The relative importance of the diamagnetic and paramagnetic terms is discussed, particularly with respect to the highly de-shielded proton, where paramagnetic contributions from other areas of the molecule are important.

EFEITO DA INTERAÇÃO trans  $n \leftrightarrow \sigma^*$  EM LIGAÇÕES C-H.

Mozart N. Ramos

Depto. de Química Fundamental, UFPE, 50739 - Recife (PE)

Cálculos de orbitais moleculares MNDO foram bem sucedidos caracterizando o efeito da interação do orbital de um par isolado em posição trans a um orbital antiligante  $\sigma^*_{CH}$  de uma ligação C-H. A viabilidade do método MNDO foi estimada através de frequências e intensidades vibracionais de estiramentos isolados CH, distâncias de ligação e cargas atômicas. Neste trabalho foram consideradas as seguintes moléculas-modelo :  $CH_3OH$ ,  $(CH_3)_2O$ ,  $HCOOCH_3$  e dioxano.  
(CNPq)

ELECTRON-TRANSFER INTERACTION IN PROTEINS

A. Arnóbio de S. da Gama

Departamento de Química Fundamental - UFPE

We treat the through-bond electron-transfer interaction in biological systems by using a Green's function formalism. Our model system consists of an electron donor and an electron acceptor bonded to different side groups of an amino-acid chain. The electron transfer pathway is assumed to be the smaller bridge constituted by fragments of polypeptide chains connected by non-covalent (short distance) contacts between the donor and acceptor sites. We use a one-electron extended Huckel-like Hamiltonian and solve the Dyson's equation by using a renormalization approach. We define effective site energies and inter-site hopping parameters to represent amino-acids and peptide bonds. A table with  $\alpha$  and  $\beta$  parameters for the 20 amino-acids present in proteins can be constructed to be used in helping electron transfer rate prediction for real proteins. (CNPq e FINEP)

EFEITOS DE MUDANÇAS CONFORMACIONAIS SOBRE AS  
POLARIZABILIDADES DE CADEIAS ORGÂNICAS

*Tasso Roberto de Melo Sales e Celso Pinto de Melo*

*Departamento de Física, Universidade Federal de  
Pernambuco, 50739 Recife-PE.*

O método da Expansão Perturbativa para a Matriz Densidade é utilizado para estimular o efeito de mudanças conformacionais sobre as polarizabilidades de cadeias orgânicas. Como regra geral, é observado que as polarizabilidades de ordem superior são muito mais sensíveis a essas mudanças que a polarizabilidade linear. A técnica envolve o cálculo da matriz densidade para a molécula de interesse na ausência de campos externos; o acoplamento com o campo elétrico leva então a correções em ordens sucessivas para a matriz densidade, que podem ser determinadas de modo autoconsistente. Com isso, as polarizabilidades de ordens diversas podem ser determinadas. Exemplos são apresentados, dentro da aproximação de Pariser-Parr-Pople, para diferentes formas do retinal e moléculas recentemente propostas como exemplos de sistemas com chaveamento de sólitons.

(Apoio FINEP/CNPq).

FULLY OXIDIZED AND FULLY REDUCED POLYANILINES:  
ELECTRONIC STRUCTURES AND THE PROTON DOPING

M. C. dos Santos, UFPE, Dept<sup>o</sup> de Química Fundamental  
50739 Recife, PE, Brazil

J. L. Brédas, Université de Mons, Service de Chimie des Matériaux,  
B-7000, Belgium

The fully oxidized and fully reduced forms of polyaniline are studied within a Su-Schrieffer-Heeger-like Hamiltonian. Calculations have been carried out to investigate ground state properties and elementary excitations of these systems, which are treated as heteroatomic chains. The oxidized polyaniline is shown to possess elementary excitations of soliton type with fractional charges, while the reduced form only presents positively charged elementary excitations. A simulation of the protonation process of the oxidized polyaniline is formulated in terms of a change in site energies around the protonated site. Phase separation between protonated and non-protonated regions is obtained as a result of the proton doping characteristics and heteroatomic nature of the chain. A comparison is made between the redox doping of conjugated polymers and the proton doping of polyaniline.

CAPES / IBM-Belgium / FNRS-Belgium

## O EFEITO DE SUBSTITUINTES ORTO NA CONFORMAÇÃO DE TETRAFENILHEMES

Carmita Freitas Portela, Departamento de Química Fundamental, UFPE

Cálculos teóricos baseados no potencial de Lennard-Jones e nos efeitos de ressonância feitos por Wolberg, mostraram que a tetrafenilporfirina, em solução, possui uma estrutura mais próxima da coplanaridade do que quando no estado sólido. Estudos cinéticos utilizando fotólise com pulso de laser de nanosegundos, sugerem que em tetramesitilheme o ângulo diedral, que os grupos fenila fazem com o plano porfirínico é  $\sim 90^\circ$  devido à interação entre os hidrogênios das metilas orto e os hidrogênios externos dos pirróis. A presença de grupos metila nas posições orto no tetramesitilheme causa um grande efeito na ligação de ligantes volumosos ao ferro. Este efeito sugere que os orto-substituintes estabilizam a hexa-coordenação em tetrafenilhemes.

## ESTUDO TEÓRICO DA TRANSFERÊNCIA INTRAMOLECULAR DE PRÓTONS NO ÁCIDO N-METILPIPECÓLICO.

S. R. SARGENTI, M. A. PEREZ, J. B. FERNANDES & E. LONGO Universidade Federal de São Carlos  
Departamento de Química

Do estudo fitoquímico realizado com *Eritrochyton brasiliensis* foi isolado o ácido N-metilpipercolico. A análise dos espectros (RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ , IV e EM) sugere a hipótese de que ele se encontra na forma da mistura de dois epímeros. Além disso, existe a possibilidade de formação de estruturas zwitteriônicas por transferência intramolecular de próton. Essa transferência é auxiliada pela água e pelos íons hidroxônio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Nesse trabalho o método AM1 foi utilizado para a avaliação dessas hipóteses. Os resultados obtidos parecem explicar de modo satisfatório os resultados experimentais. CNPq, CAPES e FAPCT



MECANISMOS DE ATIVAÇÃO DO RECEPTOR  $H_2$  DA HISTAMINA: UMA ANÁLISE CRÍTICA.

FULVIA M. L. G. STAMATO, MARCO A. PEREZ & ELSON LONGO  
Universidade Federal de São Carlos  
Departamento de Química

Foram estudadas, pelo método AM1, diversas moléculas de antagonistas da histamina no receptor  $H_2$ , que são empregadas no tratamento de úlceras gástricas. As teorias propostas para explicar a ativação do receptor  $H_2$  da histamina foram examinadas com base nos resultados obtidos, concluindo-se que: o mecanismo que propõe a formação de um quelato com receptor é mais geral que aqueles que propõem a formação de um sistema de transferência de prótons.

CNPq, CAPES e PADCT.

A VB ASSESSMENT OF THE ACIDITY OF ORGANIC COMPOUNDS

It is well known that carboxylic acids and phenols present greater acidities than the corresponding aliphatic alcohols. The most accepted explanation is that for the former compounds the anions are by resonance, although this interpretation had been recently contested. However, from a theoretical point-of-view, the inductive and resonance effects for these compounds have not yet been well quantified. This work intends, through extensive and highly accurate ab initio calculations, establish the relative importance of the different effects for the higher acidities of the carboxylic acids.

(Joaquim Delphino da Motta Neto e Marco Antonio Chaer Nascimento - UFRJ)

ESTUDO TEÓRICO DA REAÇÃO  $S_N2$  ENTRE O  $HCC^-$  E O  $CH_3F$ . Paolo Roberto Livotto e Yuji Takahata (Instituto de Química - UNICAMP).

As superfícies de energia potencial de reações  $S_N2$  em fase gasosa apresentam dois poços de potencial característicos, correspondentes à formação prévia de complexos íon-molécula antecedendo o estado de transição. Estas espécies, devido às dificuldades experimentais envolvidas só podem ser caracterizadas estrutural e energeticamente através de cálculos teóricos. As principais espécies para a definição da coordenada de reação do ânion  $HCC^-$  e o fluometano foram calculadas utilizando-se uma base 4-31G para obtenção de geometrias e frequências vibracionais, e com uma base D95\*\*, com correção de energia de correlação de Moller-Plesset de segunda ordem, para as energias. Os resultados indicam a existência de complexos íon-molécula de simetria  $C_s$  para a reação inversa. A barreira de atuação calculada foi de 29,2 kJ/mol. (CAPES, CNPq).

ESTUDO AM1 DE ESTRUTURA MOLECULAR DA ACETAMIDA EM FASE GASOSA E ISOLADA EM MATRIZ DE ARGÔNIO. Yoshiyuki Hase (Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas).

A estrutura molecular da acetamida ( $CH_3CONH_2$ ) em fase gasosa foi determinada como planar através dos estudos experimentais e teóricos. Sua função potencial em relação a inversão do grupo amida foi investigada. Por outro lado, o estudo infravermelho pela técnica de isolamento em matriz indica que a acetamida pode ser não planar pelo menos em matriz de argônio. Por tanto, é importante analisar a superfície potencial relacionada aos movimentos do esqueleto molecular.

Serão apresentados resultados dos cálculos do nível AM1 para as distorções moleculares dos tipos "wagging" e "twisting" do grupo amida. Uma análise de funções potenciais será feita para discutir modos vibracionais normais das várias conformações moleculares.

THEORETICAL INVESTIGATION ON THE CONDUCTION MECHANISM OF POLYANILINES. Douglas S.Galvão<sup>†</sup>, Donizetti A. dos Santos and Bernardo Laks (IFGW - UNICAMP), Celso P. de Melo (Dpt<sup>o</sup> de Física, UFPE), Marília J.Caldas (IFUSP)

The interest in polyanilines stems from the fact that a dramatic increase in conductivity can be gained by acidic treatment or by electrochemical oxidation, or both. We present here a theoretical study of the electronic structure of long disordered chains of polyanilines, ranging in composition from leucoemeraldine to emeraldine and randomly protonated emeraldine. We show that the presence of disorder is an essential feature to explain the optical spectra and the observed semiconductor-metal transition.

<sup>†</sup>Permanent address: Departamento de Física, UNESP, Bauru, SP, CEP 17.033

AN AM1 STUDY ON POLY(P-PHENYLENE-CO-2,5-PYRAZINE). Donizetti A. dos Santos, Douglas S.Galvão<sup>†</sup> and Bernardo Laks (IFGW - UNICAMP), Márcia C.Dezotti and Marco-Aurélio De Paoli (IQ - UNICAMP)

We present an AM1 study of the geometry of some neutral and charged oligomers of a new electrically conductive polymer: the poly(p-phenylene-co-2,5-pyrazine) - PPPz. We discuss the evolution of some properties (total energy, ionization potential, inter-ring bond length) as a function of the torsion angle between adjacent rings. The results show that the process of charge transfer leads to a planar conformation and a strong reduction of inter-ring bond length. Indications that n-doping should be more effective than p-type doping are present.

<sup>†</sup>Permanent address: Departamento de Física, UNESP, Bauru, SP CP 473, CEP 17.033

AMORPHOUS SEMICONDUCTORS IN NATURE: MELANINS. Douglas S. Galvão<sup>+</sup> (IFGW - UNICAMP) and Marília J. Caldas (IFUSP)

We present a theoretical electronic structure study on how Nature can make use of amorphous semiconductors properties to protect living cells from ultraviolet radiation and from toxic charged radicals. It has long been proposed that the melanin pigment, present in human epithelial tissues, should behave as an amorphous semiconductor. We have recently shown that a melanin model consisting in unsaturated polymers of the 5,6,indolequinone unit (~80% abundant in natural melanins) might present amorphous semiconductors properties. We investigate through Huckel Theory finite and infinite polymers of 5,6,indolequinone and show that edge states play a fundamental role in cell protection by the mechanism of electron-trapping deep "end-effect" defects.

<sup>+</sup>Permanent address: Departamento de Física, UNESP, Bauru, SP  
CP 473, CEP 17.033

DISORDERED DISTRIBUTION OF CONFORMATIONAL DEFECTS IN POLY - ACETILENE. Francisco C. Lavarda<sup>+</sup>, Donizetti A. dos Santos, Douglas S. Galvão and Bernardo Laks (IFGW - UNICAMP)

We report a preliminary theoretical study of the effect of the presence of conformational defects (soliton type) on the electronic properties of large trans-polyacetylene chains using the NFC method, in a tight-binding approximation (EHT parametrization) with the geometrical data from an AM1 calculation. We show that the random distribution of defects leads to completely different electronic behavior from the ordered one.

<sup>+</sup>Permanent address: Departamento de Física, UNESP, Bauru, SP  
CP 473, CEP 17.033

ESTUDO QUIMIOMÉTRICO DE TENSORES POLARES PARA O CLOROFÓRMIO. Elisabete Suto e Roy E. Bruns - IQ-UNICAMP - CP. 6154 - Campinas, SP.

Tensores Polares para  $\text{CHCl}_3$  e  $\text{CDCl}_3$  foram calculados a partir de dados de intensidades vibracionais determinados em fase gasosa por Kim e King. Ambiguidades nos sinais das derivadas do momento dipolar em relação às coordenadas normais foram eliminadas utilizando o princípio de invariância isotópica e cálculos ab initio de orbitais moleculares. A representação gráfica bidimensional através da transformação em componentes principais dos valores dos tensores polares como função destes sinais permitiu uma visualização dos conjuntos preferidos pelos diferentes procedimentos. Os valores experimentais das invariantes dos tensores polares atômicos para o clorofórmio são comparados com os previstos por um modelo de eletronegatividade já publicado na literatura. (CNPq)

**DUREZA DOS ANIMOÁCIDOS.** José Maria Pires (Universidade Federal do Espírito Santo); Myriam Segre de Giambiagi e Mario Giambiagi (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas/CNPq).

Calcula-se, pelo método CNDO/2, durezas moleculares, atômicas e de grupos funcionais para os 20 aminoácidos mais comuns.

Conclui-se que os aminoácidos são substâncias macias, sendo a arginina e a lisina as mais macias dentre elas. Os valores da dureza para a forma di-iônica cobrem um intervalo limitado.

Relaciona-se a dureza dos aminoácidos com as características estruturais.

ESTUDO TEÓRICO DA ESTRUTURA DO...

Marcos A. Castro, Sylvio Canoto e J. F. ...  
Departamento de Física e Departamento de Química  
Fundamental, UFPE, 50730-1-5, Recife, PE

A estrutura da molécula  $\text{CO}_2$  tem sido analisada por métodos de sua descoberta em 1962. Estudos recentes indicam que a molécula não é linear, mas sim curva, embora haja evidências de que a molécula tenha uma preferência por uma estrutura linear. Neste trabalho são apresentados os resultados de cálculos ab initio utilizando os métodos de MP2 e MP3, com o intuito de determinar a estrutura mais estável. Os resultados obtidos para a correlação eletrônica e as curvas de energia em função do ângulo de abertura da molécula são discutidos.

Os resultados obtidos indicam que a estrutura fundamental da molécula  $\text{CO}_2$  é linear, com um ângulo de abertura de  $180^\circ$ . Os cálculos realizados confirmam a estabilidade da estrutura linear em relação à estrutura curva. Os resultados experimentais na região do infravermelho são também discutidos.

SEÇÃO D

Química Inorgânica Teórica

Química do Estado Sólido

CÁLCULOS DAS CURVAS DE POTENCIAIS E FUNÇÕES DE ONDA PARA O POLO DA MOLECULA  $\text{BeN}$  NOS ESTADOS  $^1\Sigma^+$  E  $^3\Sigma^-$ . Os autores são: Nelson, Francisco B., Machado, e Fernando R. ... Instituto de Física, Universidade Federal de Pernambuco - UFPE e Instituto de Química - USP.

Tanto quanto sabemos, este é o primeiro estudo teórico da molécula  $\text{BeN}$ . Não conseguimos encontrar nenhuma informação experimental sobre esta molécula, nem certo artigo, refere um recibo de se trabalhar experimentalmente com compostos de berílio, pois são muito tóxicos. Foi escolhido por isso o estudo de duas orbitais mais internas, utilizando o método SPCL (singlet and triplet) e o conjunto de funções construídas por  $(1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d)$  no berílio e  $(1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d)$  no nitrogênio. Os dois estados  $^1\Sigma^+$  e  $^3\Sigma^-$  são ligados, sendo o estado  $^1\Sigma^+$  o mais estável. A seguir, foram determinadas as curvas de energia em função do ângulo de abertura da molécula, para os estados  $^1\Sigma^+$  e  $^3\Sigma^-$ . A polarização do tipo d e uma de tipo f no nitrogênio, e uma de tipo s no berílio foram acrescentadas ao conjunto base acima, com o qual calculamos as funções de onda para os estados  $^1\Sigma^+$  e  $^3\Sigma^-$  e com posterior seleção de estados por meio de perturbação de segunda ordem foram realizadas. Curvas de energia e funções momentos de dipolo para os estados  $^1\Sigma^+$  e  $^3\Sigma^-$  foram gerados e determinadas as constantes espectroscópicas.

## ESTUDO TEÓRICO DA ESTRUTURA DO CO<sub>3</sub>

Marcos A. Castro, Sylvio Canuto e A.M. Simas  
Departamento de Física e Departamento de Química  
Fundamental, UFPE, 50739 Recife-PE

A estrutura da molécula CO<sub>3</sub> tem sido analisada teoricamente desde sua descoberta em 1962. Estudos recentes indicam que sua estrutura mais estável tem simetria C<sub>2v</sub>, embora haja cálculos ab initio CI que indicam uma clara preferência por uma estrutura D<sub>3h</sub>. Neste trabalho cálculos ab initio utilizando os métodos de MBPT e coupled-cluster são realizados para determinar a estrutura mais estável. Análise dos efeitos de correlação eletrônica e escolha de funções base é feita e os resultados mostram uma forte dependência com os efeitos de correlação. Nossos melhores resultados indicam que o estado fundamental do CO<sub>3</sub> está 0.20 eV abaixo da estrutura D<sub>3h</sub>, corroborando a interpretação dos resultados experimentais na região do infravermelho.

CNPq/FINEP.

CÁLCULOS DAS CURVAS DE POTENCIAL E FUNÇÕES MOMENTOS DE DIPOLO DA MOLÉCULA BeN NOS ESTADOS X<sup>2</sup>II e A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>. Orlando Roberto Neto<sup>+</sup>, Francisco B.C. Machado<sup>+</sup> e Fernando R. Ornellas<sup>+</sup>, Instituto de Estudos Avançados-IEAv-CTA\* e Instituto de Química - USP<sup>+</sup>.

Tanto quanto sabemos, este é o primeiro estudo teórico da molécula BeN. Além disso, não conseguimos encontrar nenhuma informação experimental sobre essa molécula. Isso, num certo sentido, reflete um receio de se trabalhar experimentalmente com compostos de berílio, pois são muito tóxicos. Em cálculos preliminares, congelando os dois orbitais mais internos, utilizando o método SDCI ("singles and doubles CI") e o conjunto de funções constituído pelas bases (13s 8p 1d)/[7s 4p 1d] no nitrogênio, e (13s 5p 1d)/[7s 3p 1d] no berílio verificamos que os dois estados eletrônicos <sup>2</sup>II e <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> são ligados, sendo o estado <sup>2</sup>II o mais estável. A seguir, duas funções de polarização do tipo d e uma do tipo f no nitrogênio, e uma do tipo d no berílio foram acrescentadas ao conjunto base acima, com o qual cálculos a nível MRSDCI ("multireference singles and doubles CI") e com posterior seleção de configurações por teoria de perturbação de segunda ordem foram realizados. Curvas de potencial e funções momentos de dipolo para os estados acima foram gerados e também os níveis vibracionais e constantes espectroscópicas.

ESTUDO TEÓRICO DA MOLECULA DE AlH NO ESTADO FUNDAMENTAL E NOS ESTADOS EXCITADOS

S.C. Silva , M.A.C. Nascimento  
Instituto de Química da UFRJ

O estudo da molécula de AlH no estado fundamental e nos diferentes estados excitados faz parte de um projeto maior que visa a melhor compreensão da reação de Al e CH<sub>4</sub> e da geometria do produto final CH<sub>3</sub>AlH. Há evidências experimentais de que o produto não é linear e que a reação é fotoinduzida.

Serão mostrados neste simpósio os cálculos ab-initio realizados até o momento.

"REAÇÕES EM ESTADO SÓLIDO FAVORECIDAS PELA ORIENTAÇÃO DAS MOLECULAS REAGENTES DENTRO DA ESTRUTURA CRISTALINA. DETERMINAÇÃO DE CONFORMAÇÕES MOLECULARES ATRAVÉS DE CÁLCULOS TEÓRICOS."

JOSE A. P. BONAPACE e JUAN O. MACHUCA-HERRERA  
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO, RJ.

O composto p-dimetilamino-benzeno-sulfonato de metila (A) se decompõe no estado sólido para formar o íon duplo p-trimetilamônio-benzeno-sulfônico. A configuração de (A) foi determinada experimentalmente por Difração de Raios X. Pretende-se elucidar de maneira mais completa as possibilidades de interação entre as moléculas e o mecanismo de decomposição de (A). Para tal, será feita uma combinação de cálculos utilizando-se Métodos de Mecânica Molecular e Orbitais Moleculares ao nível semi-empírico.

(FAPERJ, CNPq, FINEP)



ESTUDIO SEMIEMPIRICO DE LA CINETICA DE ELECTROOXIDACION DE CO SOBRE ELECTRODOS DE METALES NOBLES MODIFICADOS POR DEPOSICION DE Cu A SUBPOTENCIAL. M.B.López, P.Paredes Olivera, G.Estiú, E.A.Castro, A.J.Arvia, INIFTA. CC16.Suc.4.(1900) La Plata, Argentina

Las características de la reacción de electrooxidación de CO dependen fuertemente de las propiedades de la superficie del electrodo. Dicha reacción es influenciada por la naturaleza de la superficie metálica, orientación cristalográfica de la misma y por la presencia de adátomos de un metal extraño depositado en condiciones de subpotencial.

Mediante el empleo de métodos semiempíricos basados en la Teoría de Orbitales Moleculares (ASED) y modelando la superficie mediante clusters de tamaño adecuado, se estudió la influencia de la deposición de cantidades controladas de átomos de Cu sobre la superficie de metales nobles (Pt, Rh) en la cinética de electrooxidación de CO.

TOTAL ENERGY CALCULATIONS FOR SEVERAL CHARGE STATES OF SILICON VACANCY

A. Dal Pino Jr. and J.S.E. Germano

Departamento de Física do ITA, CTA  
São José dos Campos, SP, Br, 12225

ABSTRACT

The hartree-Fock method has been used to study the relaxation induced by a single vacancy in an otherwise perfect silicon lattice. Calculations were out for the neutral vacancy and its single and double positive-charge states. The vacancy and its environment are simulated by "H-like-Si" terminated silicon clusters ( $\text{Si}_4\text{H}_{12}^*$ ). The cluster total energy calculated by the HONDÓ-5 computational code, is minimized with respect to the position of the vacancy's nearest neighbors. The negative-U character of this defect is explored.

## SOBRE A EXISTÊNCIA DA MOLÉCULA $P_2O$ . UM ESTUDO TEÓRICO.

Adélia J.A. Aquino e Fernando R. Ornellas

Instituto de Química - Universidade de São Paulo (USP)

Considerando o fato de que as moléculas  $N_2O$  e  $N_2S$  são conhecidas experimentalmente, fomos levados a investigar a possível existência da espécie  $P_2O$ , visto que nenhum dado tanto teórico quanto experimental foi encontrado na literatura a seu respeito. Otimização da geometria foi realizada a nível Hartree-Fock, via gradiente da energia (CÓDIGO HONDO/5), e a nível interação de configurações, pela construção de uma parte da superfície de potencial (CÓDIGO MELD). Este estudo prediz que a molécula deve ter uma estrutura linear PPO, com  $d(PP) = 1,887\text{Å}$  e  $d(PO) = 1,468\text{Å}$ . Os potenciais de ionização adiabático e vertical calculados são 9,17eV e 9,60eV, respectivamente. As frequências dos modos normais de vibração foram também obtidas e seus valores 1451, 752 e 213  $\text{cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento assimétrico, estiramento simétrico e bending.

## ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO DE ÁGUA EM DIÓXIDO DE ESTANHO. João B. L. Martins e Elson Longo - Universidade Federal de São Carlos- Departamento de Química.

O dióxido de estanho, um semicondutor do tipo n, é utilizado como sensor de gases ( $CH_4$ ,  $CO$  e outros), ou seja, apresenta mudança na condutividade, que está ligada ao tipo de interação do gás com o sensor. Daí, estudar-se a interação da água com o  $SnO_2$ . Para tanto utilizou-se o método semi-empírico MNDO. Foram analisadas a variação de energia no processo de adsorção e a transferência de carga envolvida. Os resultados mostraram que a água interage fracamente com um sítio preferencial do dióxido de estanho. A energia de interação deste processo é de 6,08 Kcal, ocorrendo a transferência de carga da água para o óxido. O processo também pode dar-se com a dissociação seletiva da água, que estabiliza o sistema. Também mostrou-se favorável a adsorção de água dimérica, com energia de interação de 7,77Kcal. CNPq

### CÁLCULO "AB-INITIO" DE INTENSIDADES 4f-4f NO ION $\text{Eu}^{3+}$

O.L. Malta, M.A. Couto, S.J.L. Ribeiro, G.F. de Sá (DQF-UFPE-CCEN-UFPE Recife-PE), P.Porcher e M.Faucher (CNRS-92195 Meudon, Bellevue-France)

Em trabalho anterior<sup>1</sup> foi proposta uma expressão para cálculo de intensidades de transições de dipolo elétrico induzidas pelo campo cristalino em ions lantanídeos (4f-4f).

Com o objetivo então de utilizar esta expressão e comparar sua aplicabilidade com a expressão clássica de Judd-Ofelt foram calculados os elementos de matriz envolvidos nas transições eletrônicas Stark-Stark para os compostos  $\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{KY}_3\text{F}_{10}:\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{LaOCl}:\text{Eu}^{3+}$ .

Os parâmetros  $B_{\lambda t p}$ , onde  $\lambda = 2, 4, 6$  e os índices  $t, p$  se referem a parte ímpar do campo cristalino, foram obtidos utilizando-se do Modelo de Overlap<sup>2</sup> para o cálculo dos coeficientes  $\gamma_p^t$  e integrais radiais de método Hartree-Fock<sup>3</sup>.

Dos resultados obtidos até aqui observa-se que a inclusão da contribuição de todas as configurações excitadas em um único denominador de energia média torna nossa expressão bastante prática na comparação com a expressão de Judd-Ofelt, uma vez que os resultados de ambos modelos são comparáveis aos resultados experimentais.

1. O.L. Malta, A.A.S. da Gama, S. Canuto, Rev. Bra. Fis. 12(4) 563(1982)
2. O.L. Malta, Chem. Phys. Letters 87(1) 27 (1982)
3. L.Smentek-Mielckzarek. Comunicação pessoal.

### INTENSIDADES DE TRANSIÇÕES 4f-4f EM MEIOS AMORFOS CONTENDO AGREGADOS METÁLICOS

O.L. Malta, M.A. Couto dos Santos, S.J.L. Ribeiro, G.F. de Sá  
(Departamento de Química Fundamental - CCEN-UFPE - Recife, PE)

Com a descoberta do SERS (Surface Enhanced Raman Scattering), cresceu o interesse no estudo de ganho de absorção, espalhamento e emissão de espécies moleculares na presença de aglomerados metálicos. Historicamente: aumentos de fluorescência de espécies químicas adsorvidas em superfícies contendo aglomerados de prata e estudo do aumento de rendimento quântico em vidros fluoroboratos de terras raras na presença de partículas de prata<sup>1</sup>. Neste último foi desenvolvido um modelo baseado na teoria eletromagnética clássica com resultados em boa concordância com as observações experimentais<sup>1-2</sup>. Este trabalho leva em conta o efeito da transferência de energia entre os emissores e as partículas de prata e a dependência do rendimento quântico com o tamanho dessas partículas. Resultados anteriores são corroborados e, além disso, é possível prever condições de otimização do fenômeno.

1. O. L. Malta, P. A. Santa Cruz, G. F. de Sá, F. Auzel, J. of Luminescence 33, 261 (1985)
2. W. M. de Azevedo, O. L. Malta, G. F. de Sá, I. P. Padovan, Química Nova 11(1) 96 (1988).

SOBRE A ESTRUTURA ELETRÔNICA DE  $(C_6H_6)Cr$ ,  $(C_6H_6)_2Cr$  e  $(C_6H_6)CrP_6$

K. C. Mundin\*, Delmiro B. Martinez\*, Maria G. R. Martins\* e J. D.M. Vianna<sup>†</sup>

\* Instituto de Física - Universidade Federal da Bahia  
Campus de Ondina - 40210 - Salvador - BA

† Departamento de Física - Universidade de Brasília  
70910 - Brasília - DF

Usando a geometria  $r(Cr-C)=2,19$ ;  $r(C-C)=1,38$ ;  $r(Cr-P)=2,54$ ;  $r(P-P)=2,17$  e o método INDO/CI (intermediate neglect of differential overlap/configuration interactions) determina-se a estrutura eletrônica dos complexos formados da interação de  $P_6$  e  $C_6H_6$  com  $(C_6H_6)Cr$ . Uma análise da separação HOMO-LUMO é realizada comparando-se os resultados com os determinados por EHM (extended Hückel method) e publicados (1989) recentemente.

SOBRE A ESTRUTURA ELETRÔNICA DE  $(C_5H_5)Cr^-$ ,  $(C_5H_5)_2Cr^{2-}$  e  $(C_5H_5)CrP_5^{2-}$

K.C. Mundin\*, M. Blanco Martinez\*, M. Sueli Pedroza\*\* e J.D.M. Vianna<sup>†</sup>

\* Instituto de Física - Universidade Federal da Bahia

\*\* Instituto de Matemática e Física - Universidade Federal de Goiás

† Departamento de Física - Universidade de Brasília

Com o objetivo de estabelecer-se um diagrama de correlação entre orbitais moleculares de complexos formados da interação de  $P_5^-$  e  $C_5H_5^-$  com  $(C_5H_5)Cr^-$ , utiliza-se o método INDO/CI (intermediate neglect of differential overlap/configuration interactions) na determinação da estrutura eletrônica desses complexos. Os diagramas são comparados com aqueles determinados usando o EHM (extended Hückel method).

UM ESTUDO SCF-LCAO-INDO DE  $(C_6H_6)_2Cr$ ,  $(C_6H_6)_2Cr$  e  $(C_6H_6)Cr P_6$ : II-DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE CARGA.

Araken S. W. Rodrigues e J. D. M. Vianna  
Departamento de Física - Universidade de Brasília  
70910 - Brasília - DF

O trabalho faz parte de um estudo iniciado com o método INDO/CI (intermediate neglect of differential overlap/configuration interactions) sobre aspectos da estrutura eletrônica de complexos formados da interação de  $P_6$  e  $C_6H_6$  com  $(C_6H_6)_2Cr$  e da interação de  $(C_5H_5)^-$  com  $(C_5H_5)Fe^+$ . Na presente comunicação discute-se a distribuição de carga, visando a comparação com resultados recentes (1989) publicados usando o EHM (extended Hückel method).

ESTRUTURA ELETRÔNICA E ESTADOS EXCITADOS DE MODELOS DAS PROTEÍNAS DE COBRE AZUL OU DO TIPO I.

Paulo Corrêa de Mello - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - Departamento de Química.

A estrutura eletrônica dos diferentes modelos e geometrias das proteínas de cobre azul ou do tipo I são estudados. Nota-se uma importante diferença entre a proteína neutra e protonada. Os estados excitados também são analisados.

FINEP/CNPq

**ESTRUTURA ELETRÔNICA E ESTADOS EXCITADOS DE COMPOSTOS DE COBRE CONTENDO LIGANTES NITROGÊNIO E/OU ENXOFRE OU ENXOFRE E NITRÓGENIO.**

Paulo Corrêa de Mello - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - Departamento de Química.

Os compostos ditiocarbamato, tetraimidazol e tiosemicarbazida de cobre são estudados e suas estruturas eletrônicas e estados excitados analisados. Os resultados obtidos são comparados com os resultados teóricos e experimentais existentes na literatura. Para o ditiocarbamato de cobre é proposta uma nova classificação das bandas dos espectros visível e ultravioleta.

FINEP/CNPq

**CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS E ENERGIA DE COESÃO DE METAIS E LIGAS.** Diana Guenzburger (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rua Xavier Sigaud 150, 22290 Rio de Janeiro, RJ) e D.E.Ellis (Northwestern University, Evanston, Illinois 60201, U.S.A.).

O Método Variacional Discreto auto-consistente e a teoria de densidade local foram utilizados para calcular a energia de coesão e distâncias de equilíbrio para o metal Be, representado por um aglomerado de 27 átomos. Foi estudada também a relaxação da estrutura local quando um átomo de Be é substituído por Fe numa liga diluída. Todos os elétrons são incluídos nos cálculos, e os potenciais de algumas camadas de átomos externos ao aglomerado no sólido são levados em conta.

**CÁLCULO POR ORBITAIS MOLECULARES DO TENSOR  $g$  EM COMPLEXOS COVALENTES DE IRIDIO.** S.R.Nogueira, N.V.Vugman (Instituto de Física da UFRJ) e Diana Guenzburger (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas).

Foram feitos cálculos semiempíricos de orbitais moleculares para os complexos paramagnéticos  $[\text{Ir}(\text{CN})_5]^{3-}$ ,  $[\text{Ir}(\text{CN})_5\text{Cl}]^{4-}$  e  $[\text{Ir}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]^{4-}$  contendo Ir divalente. As componentes principais do tensor  $g$  foram calculadas utilizando teoria de perturbação em 2ª ordem e as funções de onda obtidas através dos cálculos de orbitais moleculares. Os valores calculados das componentes do tensor  $g$  são comparados com os valores experimentais obtidos por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) desses complexos inseridos em redes de halogenetos alcalinos. Efeitos da geometria do tipo ângulo de ligação e distâncias metal-ligante são também discutidos.

**CARACTERIZAÇÃO DE SÍTIOS DE ADSORÇÃO DE  $H$  EM  $W(100)$**

Maria Matos e João Batista A. Neto – PUC/RJ

A caracterização do sítio preferencial de ligação de átomos ou moléculas em superfícies é de importância fundamental para compreender os mecanismos envolvidos em catálise heterogênea. Nos metais espera-se que a energia de ligação cresça com o número de coordenação do sítio. Utilizando hamiltonianas modelo do tipo Anderson-Newns analisamos a influência de dois fatores, a simetria local, e o tamanho do "cluster" em cálculos que utilizam 1) pequenos aglomerados isolados e 2) espaço local embebido no sistema infinito, para caracterizar o sítio preferencial de ligação de  $H$  em  $W(100)$ . No segundo caso utilizamos a aproximação do espaço local na teoria da matriz densidade. A influência da simetria local da perturbação não tem despertado na literatura a mesma atenção que o outro fator.

## UM MODELO DE CLUSTER MOLECULAR PARA O MAGNETISMO NO Fe

A. C. Pavão\*, C. A. Taft<sup>§</sup>, B. L. Hammond<sup>+</sup>, W. A. Lester<sup>+</sup>  
\*Dept<sup>o</sup> de Química Fundamental, UFPE; <sup>§</sup>Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, RJ; <sup>+</sup>Dept. of Chemistry, University of California, Berkeley

O cluster molecular Fe<sub>2</sub> no estado de multiplicidade de spin 5 foi utilizado como um modelo para a descrição das propriedades eletrônicas, magnéticas e interações hiperfinas do ferro metálico. Cálculos ab-initio SCF-UHF levam a uma boa descrição de propriedades como momento magnético, largura de bandas s e d, e campo hiperfino (veja Phys. Rev. B40, 2879 (1989)). Observamos uma forte polarização de cargas no estado quinteto que não aparece no estado septeto. Os resultados estão de acordo com a teoria de ressonância não-sincronizada de ligações covalentes desenvolvida por L. Pauling.

## SEMI-EMPIRICAL MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS ON TRANSITION METAL CLUSTERS

M. C. dos Santos, UFPE, Departamento de Química Fundamental,  
50739 Recife, PE

J. Albino O. de Aguiar, UFPE, Departamento de Física,  
50739 Recife, PE

Transition metal clusters are systems of high current interest due to their catalytic activity, as well as for their unusual physical properties. In particular, carbonylated clusters of Ru, Os, Ni, and Pt have been shown to possess a magnetic behaviour which is not explained by the statistical theories developed for small metallic particles. In the present work, semi-empirical molecular orbital calculations of the Extended Hückel level are carried out to study the electronic structure of small nuclearity (3-6 atoms) metal clusters. A comparative analysis of their properties is made as a function of nuclearity, ligand (CO) coordination, and chemical nature of the metal core (Fe, Ru, and Os). The observed magnetic properties of these systems are discussed in terms of their electronic structure and CO-metal charge transfer.

CNPq - CAPES



## A ELETROAFINIDADE DO $\text{BeF}_2^-$

Karla M. Longo e Sylvio Canuto

Departamento de Física, UFPE, 50739 Recife-PE

Existe uma controvérsia na literatura sobre a estabilidade do anion  $\text{BeF}_2^-$  com respeito a  $\text{BeF}_2$ . Embora  $\text{BeF}_2^-$  não tenha sido detectado experimentalmente, estudos teóricos indicam que ele deve existir como uma espécie meta estável de vida média da ordem de um período vibracional do "bending motion". Neste trabalho, cálculos ab initio são realizados para a curva de potencial o  $\text{BeF}_2$  e  $\text{BeF}_2^-$  ao longo do bending motion. Cinco conjuntos de funções base são utilizados diferindo no número de funções difusas e de polarização. Efeitos de correlação são introduzidos utilizando-se CI e MBPT(4). Diante destes resultados a estabilidade do anion é cuidadosamente analisada.

CNPq/FINEP.

## ÍNDICE

=====

|   |    |
|---|----|
| - APOIO .....   | 2  |
| - COMITÊ ORGANIZADOR .....  | 3  |
| - INTRODUÇÃO .....  | 4  |
| - SEÇÃO A (Química Teórica Fundamental; Mecânica Estatística; Mecânica Molecular) .....   | 5  |
| - "REAÇÕES DO ESTADO SÓLIDO FAVORECIDAS PELA ORIENTAÇÃO DAS MOLÉCULAS REAGENTES DENTRO DA ESTRUTURA CRISTALINA. DETERMINAÇÃO DE CONFORMAÇÕES MOLECULARES ATRAVÉS DE CÁLCULOS TEÓRICOS" - José A.P. Bonapace e Juan O. Machuca-Herrera ..... | 6  |
| - "MODELO TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA DEL GLUTACIÓXIDO GENERADO POR MECÁNICA MOLECULAR" - M. Paulino de Blumenfeld, M. Hansz, N. Hikichi and F. Stamato .....  | 6  |
| - "ROTATIONAL ISOMERISM: A THEORETICAL ANALYSIS OF POTENTIAL FUNCTIONS AND MOLECULAR STRUCTURES" - Alejandro Toro-Labbé .....   | 7  |
| - "CURVAS DE ENERGIA POTENCIAL A PARTIR DEL METODO DE LA MATRIZ DE PROPAGACIÓN" - Carlos G. Diaz .....  | 7  |
| - "APPROXIMACIÓN BILINEAR PARA HAMILTONIANOS DEPENDIENTES DEL TIEMPO" - Julián Echave, Francisco M. Fernández y E.A. Castro .....   | 8  |
| - "EQUAÇÃO DE ESTADO PARA H <sub>2</sub> SUBMETIDO A ALTAS PRESSÕES" - Sergio Luis Garavelli e Fernando Albuquerque de Oliveira .....   | 8  |
| - "CONSTRUÇÃO DE REDE DE SUBGRUPOS DE UM GRUPO FINITO SOLÚVEL" - A.O. Caride, S.I. Zanette e S.R.A. Nogueira .....  | 9  |
| - "CÁLCULO DO ÍNDICE DE REFRAÇÃO DE MISTURAS AQUOSAS" - Maria Matos, Claudio Wilberg e L.C.S. do Carmo .....  | 9  |
| - "ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS - UMA EXPERIÊNCIA DIDÁTICA" - M.C.R. da Silva .....   | 10 |

|  |    |
|--|----|
| - "UTILIZAÇÃO DE MICROCOMPUTADORES DE LINHA PC EM QUÍMICA QUÂNTICA" - M.C.R. da Silva e M.A.C. Nascimento .....  | 10 |
| - "BASIS SET SELECTION BASED ON A NEW QUADRATURE RULE FOR THE EFFICIENT NUMERICAL EVALUATION OF INTEGRAL TRANSFORMS OF GTOs INTO STOs" - Alfredo M. Simas, Robin P. Sagar, Herbert F.M. da Costa and Milan Trsic ..... | 11 |
| - "A NEW SET OF ORTHOGONAL POLYNOMIALS AND RELATED QUADRATURES FOR THE OPTIMAL EVALUATION OF MOMENTUM SPACE INTEGRALS" - Robin P. Sagar, Vedene H. Smith Jr. and Alfredo M. Simas .....                                | 11 |
| - "PROPAGADORES E APLICAÇÕES EM MOLÉCULAS" - Eneida G. Lima e Sylvio Canuto .....  | 12 |
| - "CORRELAÇÃO ELETRÔNICA EM ÁTOMOS E MOLÉCULAS" - Sylvio Canuto .....  | 12 |
| - "PREVISÃO DO ESPECTRO VIBRACIONAL DO FLUOR-ETANO USANDO UM MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE CONSTANTES DE FORÇA POR SEMELHANÇA" - Juan O. Machuca-Herrera e Roy E. Bruns .....   | 13 |
| - "DETERMINAÇÃO DA PERMISSIVIDADE LOCAL EM SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS POR SIMULAÇÃO" - Paulo R.B. Pelissari e Léo Degréve .....  | 13 |
| - "FAST -HARTREE-FOCK CALCULATIONS BY SIMULATED DYNAMICS" - José R. Mohallem, Reinaldo O. Vianna e Hélio Chacham .....   | 14 |
| - "A NEW APPROACH TO THE CLASSICAL LOWER BOUNDS FORMULAE" - Luis M. de Oliveira e José R. Mohallem .....   | 14 |
| - "COMPORTAMENTO DIELÉTRICO LOCAL EM SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS: INFLUÊNCIA DA VISCOSIDADE DO MEIO" - Paulo R.B. Pelissari e Léo Degréve .....   | 15 |
| - "PROPRIEDADES TEMPORAIS DAS ASSOCIAÇÕES IÔNICAS EM SOLUÇÕES AQUOSAS DE ELETROLITOS 2:2" - Léo Degréve .....  | 15 |

|   |   |    |
|---|---|----|
| - | "MONTE CARLO SIMULATION OF POLYMERISATION REACTIONS. I, THE CASE OF EPOXY, ANHYDRIDE AND INICIATOR REACTION"  |    |
| - | Paulo Augusto Netz and Dimitrios Samios .....   | 16 |
| - | "THE MODE MATCHING MODEL AS WAY TO RATIONALIZE RELAXATION PROCESSES" - Dimitrios Samios .....   | 16 |
| - | "OBSERVAÇÕES SOBRE QUESTÕES DE CINÉTICA QUÍMICA TEÓRICA III" - Willy Günter Engel .....   | 17 |
| - | "THE GENERATOR COORDINATE METHOD AS A TOOL FOR GENERATING EFFICIENT BASIS SETS FOR POST HARTREE-FOCK CALCULATIONS" - H. Costa, A.B.F. da Silva e M. Trsic ..... | 17 |
| - | "COMPORTAMENTO AO LONGO ALCANCE DAS AMPLITUDES ORBITAIS (GOAs) PARA O ÁTOMO DE HÉLIO" - Orville W. Day Jr. e Osmar M. Silva .....                               | 18 |
| - | "EFEITOS DE CAMPOS ELÉTRICOS FORTES NA MOLÉCULA DE NITROBENZENO" - Sergio Emanuel Galembeck e Alfredo Mayall Simas .....  | 18 |
| - | "ESTUDO QUIMIOMÉTRICO DE TENSORES POLARES PARA O CLO <sub>2</sub> ROFÓRMIO" - Elisabete Suto e Roy E. Bruns .....   | 19 |
| - | "SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE LÍQUIDOS (II)" - Lúcia Fátima Costa Botelho e Luiz Carlos Gomide Freitas ...  | 19 |
| - | "SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE LÍQUIDOS (III)" - Luiz Carlos Gomide Freitas e Sérgio Galembeck .....   | 20 |
| - | "SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE LÍQUIDOS (I)" - Luiz Carlos Gomide Freitas .....  | 20 |
| - | "CÁLCULO DO ACOPLAMENTO ELETRÔNICO PARA TUNELAMENTO DE ELÉTRONS EM MATÉRIA CONDENSADA" - Paulo C. P. de Andrade e José N. Onuchic .....                         | 21 |
| - | "DEFINIÇÃO DE UM ÍNDICE PARA LIGAÇÕES MULTI-CENTRADAS" - Mario Giambiagi, Myriam S. de Giambiagi, Kleber C. Mundim .....  | 21 |
| - | "USO DE INTELIGÊNCIA ARTIFICIAL EM SÍNTESE QUÍMICA: PREDIÇÕES VINCULADAS À SIMETRIA" - Edgardo García e Luis M. Reyes .....                                     | 22 |

|   |    |
|---|----|
| - "FUNÇÕES GAUSSIANAS E GAUSSIANAS ELIPSOIDAIIS: UM ESTUDO COMPARATIVO" - Rogério Custódio, Paulo Henrique Guadagnini e Alexandre Araújo de Souza .....                                     | 22 |
| - "UMA ANÁLISE DA NATUREZA DA BARREIRA DE ROTAÇÃO PARA $H_2O_2$ e $N_2H_4$ " - Rogério Custódio e Paolo Roberto Livotto .....   | 23 |
| - "REAVALIAÇÃO DE UM MODELO PARA GEOMETRIA MOLECULAR" - Rogério Custódio e Angela Ramalho Custódio .....  | 23 |
| - "UMA ANÁLISE QUANTITATIVA DO MODELO VSEPR ATRAVÉS DE HIDRETOS $AH_2$ " - Nelson Henrique Morgon e Rogério Custódio .....  | 24 |
| - "UMA ANÁLISE QUANTITATIVA DAS REGRAS DE MULLIKEN-WALSH PARA HIDRETOS $AH_2$ " - Nelson Henrique Morgon e Rogério Custódio .....   | 24 |
| <br>  |    |
| - SEÇÃO B (Dinâmica de Colisões; Espectroscopias; Estados Excitados) .....  | 25 |
| - "CONTRUÇÃO DE UM ESPECTRÔMETRO DE MASSA POR TEMPO DE VÔO" - I. Iga, Lee Mu-Tao, Gabriel P. Souza, J.C. Nogueira e S.K. Srivastava .....   | 26 |
| - "SECÇÃO DE CHOQUE DIFERENCIAL ELÁSTICA ABSOLUTA COM ELÉTRONS DE ENERGIA ENTRE 200 - 1000 eV ESPALHADOS POR $N_2O$ e $SO_2$ " - J.C. Nogueira, Ione Iga, Lee Mu-Tao, M.A.E. Ferreira ..... | 26 |
| - "CÁLCULO TEÓRICO DA SOMA DE INTENSIDADES DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS" - Harley P. Martins Filho, Elisabete Suto e Roy E. Bruns .....   | 27 |
| - "ESTUDO TEÓRICO DOS ESTADOS ELETRÔNICOS $X^2\Sigma^+$ , $C^2\Sigma^+$ , $A^2\Pi$ e $B^2\Pi$ DA MOLÉCULA $BeH$ " - Francisco B.C. Machado e Fernando R. Ornellas .....                     | 27 |
| - "CONSTRUÇÃO DE UM ESPECTRÔMETRO DE PERDA DE ENERGIA DE ELÉTRONS. PARTE II" - M.C.A. Lopes, J.C. Nogueira, I. Iga e Lee Mu-Tao .....   | 28 |
| - "DESCRIÇÃO DOS ESTADOS $^2\Pi$ DO ÍON $SO^+$ PELO MÉTODO INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES" - Fernando R. Ornellas, Antonio Carlos Borin e Francisco Bolivar C. Machado .....                    | 28 |

- "INTERPRETAÇÃO DE INTENSIDADES INFRAVERMELHAS BASEADA NA PARTIÇÃO DE TENSORES POLARES ATÔMICOS" - Marcia M.C. Ferreira e Romeu Vergili Jr. .... 29
- "UV PHOTOELECTRON SPECTRA OF 5-AND 6-AZAUACILS, STUDIED WITH HAM/3" - Yuji Takahata ..... 29
- "APLICAÇÃO DA TEORIA RRKM NA DEPENDÊNCIA ENERGÉTICA DAS VIAS DE DECOMPOSIÇÃO DA MOLÉCULA DE ETANOL POR EXCITAÇÃO MULTIFOTÔNICA" - Haraald Victor Linnert e José Manuel Riveros ..... 30
- "ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA ULTRAVIOLETA DE COMPOSTOS COM ATIVIDADE BIOLÓGICA" - Rosana Vendrame e Yuji Takahata ..... 30
- "CÁLCULO DE SECÇÃO DE CHOQUE PARA A EXCITAÇÃO DE  $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow d^3\pi_u$  do  $H_2$  VIBRACIONALMENTE RESOLVIDAS" - Lee Mu-Tao, L.E. Machado, L.M.Brescansin e G.D.Menezes ..... 31
- "ESPALHAMENTO INELÁSTICO DE ELÉTRONS POR ÁTOMOS DE ARGÔNIO EM SEGUNDA APROXIMAÇÃO DE BORN" - Irineu Luiz de Carvalho ..... 31
- RESSONÂNCIAS DE FORMA, FESHBACH E DE CRUZAMENTO EVITADO NA REAÇÃO COLINEAR  $F + DBr \rightarrow FD + Br$ " - H.H. R. Schor ..... 32
- "UM ESTUDO COMPARATIVO DA TRANSIÇÃO ELETRÔNICA NO SISTEMA  $He^+Ne$  EMPREGANDO-SE OS MÉTODOS "CLASSICAL PATH", LANDAU-ZENER E CÁLCULOS QUÂNTICOS ("CLOSE-COUPLED")" - Jadson Cláudio Belchior e João Pedro Braga ..... 32
- "PROBABILIDADES DE REAÇÃO QUÂNTICAS PARA O SISTEMA COLINEAR  $O(3p) + HCl(v=0,1,2) \rightarrow OH(v') + Cl$ " - H.H.R. Schor e E.L. Teixeira ..... 33
- "CÁLCULOS MNDO, AM1 E PM3 DAS INTENSIDADES VIBRACIONAIS E FREQUÊNCIAS DE ESTIRAMENTO X-H EM PIRROL, FURANO E SEUS DERIVADOS CARBOXALDEÍDOS" - Nivan B. da Costa Jr., Alfredo M. Simas e Mozart N. Ramos ..... 33

|   |  |    |
|---|--|----|
| - | "CÁLCULO DO ESTADO <sup>1</sup> Bu DO 1,3 TRANS-BUTADIENO UTILIZANDO ESTRUTURAS DE RESSONÂNCIA" - W.B. Floriano, M.A.C. Nascimento .....   | 34 |
| - | "PRESERVAÇÃO DA COERÊNCIA INTRAMOLECULAR VIA TRAVAMENTO DE FÓTONS" - Isaac M. Xavier Jr. ....  | 34 |
| - | "FORÇA DO OSCILADOR GENERALIZADA PARA A BANDA EM 31.4 eV DO N <sub>2</sub> " - G.G.B.de Souza, C.E. Bielschowsky, C.A. Lucas e A.C.A. de Souza .....   | 35 |
| - | "EFEITOS DE CORRELAÇÃO E RELAXAMENTO NA EXCITAÇÃO ELETRÔNICA DA BANDA LYMAN-BIRGE-HOPFIELD DO N <sub>2</sub> POR IMPACTO DE ELÉTRONS" - C.E. Bielschowsky, M.A.C. Nascimento e E. Hollauer .....                 | 35 |
| - | "DISTRIBUIÇÃO DE ENERGIAS CINÉTICAS DE FRAGMENTOS IÔNICOS PRODUZIDOS POR FRAGMENTAÇÃO DE O <sub>2</sub> POR IMPACTO DE ELÉTRONS" - Ione Iga, Lee Mu-Tao, Gabriel P. Souza, J.C. Nogueira e S.K. Srivastava ..... | 36 |
| - | SEÇÃO C (Química Orgânica Teórica; Bioquímica Teórica) .....   | 37 |
| - | "CALCULATIONS ON LARGE MOLECULAR SYSTEMS: AN EXAMINATION OF THE SPECTROSCOPY OF MODEL CHLOROPHYLL DIMERS" - Mark Thompson and Michael C. Zerner .....  | 38 |
| - | "REGULARIDADES NO COMPORTAMENTO DE INVARIANTES DE TENSORES POLARES E CONTRIBUIÇÕES CCFO DE MOLÉCULAS ORGÂNICAS" - Harley P. Martins Filho e Roy E. Bruns .....   | 38 |
| - | "TEST DE MÉTODOS SEMIEMPÍRICOS EN CÁLCULOS DE COMPLEJOS DE ENLACE DE HIDRÓGENO: (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Y (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> " - Elena L. Coitiño, Oscar N. Ventura y Ramón M. Sosa .....   | 39 |
| - | "ESTUDIO SEMIEMPÍRICO DEL EFECTO DEL AGUA SOBRE LAS REACIONES DE HIDRATACION Y ENOLIZACION DEL ACETALDEHIDO" - Elena L. Coitiño y Oscar N. Ventura .....   | 39 |
| - | "11-CIS E TRANS-RETINAL NA PRIMEIRA ETAPA DA PERCEPÇÃO VISUAL" - Zolacir T.O. Jr., P.H. Acioli e N.S. Correia .....  | 40 |

|   |  |    |
|---|--|----|
| - | "CÁLCULOS MM2 Y MNDO-PM3 EN DERIVADOS GLUTATIÓNICOS DEL METILGLIOXAL" - María L. Cubas, Elena L. Coitiño, Oscar N. Ventura .....   | 40 |
| - | "ESTUDO TEÓRICO DA BENZALANILINA, SALICIDENEANILINA, MMBA E MMSA" - D.C.N. Lopes e L.M. Viana .....  | 41 |
| - | "ESTUDO TEÓRICO DO FARMACOFORO E DOS MODOS DE AÇÃO DE NITRO-HETEROCICLOS ESQUISTOSSOMICIDAS" - M.A. Perez e E. Longo .....   | 41 |
| - | "A INFLUÊNCIA DE SUBSTITUINTES SOBRE A ESTRUTURA DO ANEL DE CICLOPROPANO. UMA COMPARAÇÃO DE RESULTADOS SEMI-EMPÍRICOS (AM1, MNDO) E AB INITIO (HF/3-21G e HF/6-31G*)" - José Walkimar de Mesquita Carneiro ..... | 42 |
| - | "ELETROAFINIDADE DE QUINONAS" - E.A. da Costa e L.M. Viana .....   | 42 |
| - | "DISTRIBUIÇÃO DE CARGA EM ÁLCOOL TETRACÍCLICO INSATURADO" - Peter R. Seidl, José Walkimar de M. Carneiro, Paulo S.S. Pinto, Kátia Z. Leal, José G.R. Tostes, C.A.Taft, B.L.Hammond e W.A.Lester .....            | 43 |
| - | "AN INDO STUDY ON THE STRUCTURE OF MICHLER'S THIOKETONE" - Joaquim D. da Motta Neto and R. Bicca de Alencastro .....   | 43 |
| - | "ESTUDO TEÓRICO DO EQUILÍBRIO DE DITIZONAS S-SUBSTITUIDAS" - João Otávio M.A. Lins e R. Bicca de Alencastro .....  | 44 |
| - | "CHEMICAL SHIELDING PARAMETERS OF $\beta$ -DIKETONES" - J.S. Crow e M.A.C. Nascimento .....  | 44 |
| - | "EFEITO DA INTERAÇÃO <u>trans</u> $n \leftrightarrow \sigma^*$ EM LIGAÇÕES C-H" - Mozart N. Ramos .....  | 45 |
| - | "ELECTRON-TRANSFER INTERACTION IN PROTEINS" - A. Arnóbio de S. da Gama .....   | 45 |
| - | "EFEITOS DE MUDANÇAS CONFORMACIONAIS SOBRE AS POLARIZABILIDADES DE CADEIAS ORGÂNICAS" - Tasso Roberto de Melo Sales e Celso Pinto de Melo .....  | 46 |
| - | "FULLY OXIDIZED AND FULLY REDUCED POLYANILINES: ELECTRONIC STRUCTURES AND THE PROTON DOPING" - M.C. dos Santos e J.L. Brédas .....   | 46 |



|   |   |    |
|---|---|----|
| - | "O EFEITO DE SUBSTITUÍNTES ORTO NA CONFORMAÇÃO DE TETRAFENILHEMES" - Carmita Freitas Portela .....  | 47 |
| - | "ESTUDO TEÓRICO DA TRANSFERÊNCIA INTRAMOLECULAR DE PRÓTONS NO ÁCIDO N-METILPIPECÓLICO" - S.R. Sargenti, M.A. Perez, J.B. Fernandes e E. Longo .....                             | 47 |
| - | "MECANISMOS DE ATIVAÇÃO DO RECEPTOR H <sub>2</sub> DA HISTAMINA: UMA ANÁLISE CRÍTICA" - Fulvia M.L.G. Stamato, Marco A. Perez e Elson Longo .....                               | 48 |
| - | "A VB ASSESSMENT OF THE ACIDITY OF ORGANIC COMPOUNDS" - Joaquim Delphino da Motta e Marco Antonio Chaer Nascimento .....  | 48 |
| - | "ESTUDO TEÓRICO DA REAÇÃO S <sub>N</sub> 2 ENTRE O HCC <sup>-</sup> E O CH <sub>3</sub> F" - Paolo Roberto Livotto e Yuji Takahata .....  | 49 |
| - | "ESTUDO AM1 DE ESTRUTURA MOLECULAR DA ACETAMIDA EM FASE GASOSA E ISOLADA EM MATRIZ DE ARGÔNIO" - Yoshiyuki Hase .....   | 49 |
| - | "THEORETICAL INVESTIGATION ON THE CONDUCTION MECHANISM OF POLYANILINES" - Douglas S. Galvão, Donizetti A. dos Santos, Bernardo Laks, Celso P. de Melo e Marília J. Caldas ..... | 50 |
| - | "AN AM1 STUDY ON POLY(P-PHENYLENE-CO-2,5-PYRAZINE)" - Donizetti A. dos Santos, Douglas S. Galvão, Barnardo Laks, Márcia C. Dezotti and Marco Aurélio de Paoli .....             | 50 |
| - | "AMORPHOUS SEMICONDUCTORS IN NATURE: MELANINS" - Douglas S. Galvão and Marília J. Caldas .....  | 51 |
| - | "DISORDERED DISTRIBUTION OF CONFORMATIONAL DEFECTS IN POLYACETILENE" - Francisco C. Lavarda, Donizetti A. dos Santos, Douglas S. Galvão and Bernardo Laks .....                 | 51 |
| - | "ESTUDO QUIMIOMÉTRICO DE TENSORES POLARES PARA O CLOROFÓRMIO" - Elisabete Suto e Roy E. Bruns .....   | 52 |
| - | "DUREZA DOS AMINOÁCIDOS" - José Maria Pires, Myriam Segre de Giambiagi, Mario Giambiagi .....   | 52 |

|   |  |    |
|---|--|----|
| - | SEÇÃO D (Química Inorgânica Teórica; Química do Estado Sólido) .....   | 53 |
| - | "ESTUDO TEÓRICO DA ESTRUTURA DO CO <sub>3</sub> " - Marcos A. Castro, Sylvio Canuto e A.M. Simas .....   | 54 |
| - | "CÁLCULOS DAS CURVAS DE POTENCIAL E FUNÇÕES MOMENTOS DE DIPOLO DA MOLÉCULA BeN NOS ESTADOS X <sup>2</sup> Π e A <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> " - Orlando Roberto Neto, Francisco B.C. Machado e Fernando R. Ornellas .....                  | 54 |
| - | "ESTUDO TEÓRICO DA MOLÉCULA DE AlH NO ESTADO FUNDAMENTAL E NOS ESTADOS EXCITADOS" - S.C. Silva e M.A.C. Nascimento .....   | 55 |
| - | "REAÇÕES EM ESTADO SÓLIDO FAVORECIDAS PELA ORIENTAÇÃO DAS MOLÉCULAS REAGENTES DENTRO DA ESTRUTURA CRISTALINA. DETERMINAÇÃO DE CONFORMAÇÕES MOLECULARES ATRAVÉS DE CÁLCULOS TEÓRICOS" - José A. P. Bonapace e Juan O. Machuca-Herrera ..... | 55 |
| - | "ESTUDIO SEMIEMPÍRICO DE LA CINÉTICA DE ELECTRO-OXIDACION DE CO SOBRE ELECTRODOS DE METALES NOBLES MODIFICADOS POR DEPOSICION DE Cu A SUBPOTENCIAL" - M.B. López, P. Paredes Olivera, G. Estiú, E.A. Castro y A.J. Arvía .....             | 56 |
| - | "TOTAL ENERGY CALCULATIONS FOR SEVERAL CHARGE STATES OF SILICON VACANCY" - A. Dal Pino Jr. and J.S.E. Germano .....  | 56 |
| - | "SOBRE A EXISTÊNCIA DA MOLÉCULA P <sub>2</sub> O. UM ESTUDO TEÓRICO" - Adélia J.A. Aquino e Fernando R. Ornellas .....   | 57 |
| - | "ESTUDO TEÓRICO DA ADSORÇÃO DE ÁGUA EM DIÓXIDO DE ESTANHO" - João B.L. Martins e Elson Longo .....   | 57 |
| - | "CÁLCULO "AB-INITIO DE INTENSIDADES 4f-4f NO ION Eu <sup>3+</sup> " - O.L. Malta, M.A. Couto, S.J.L. Ribeiro, G.F. de Sá, P. Porcher e M. Faucher .....  | 58 |
| - | "INTENSIDADES DE TRANSIÇÕES 4f-4f EM MEIOS AMORFOS CONTENDO AGREGADOS METÁLICOS" - O.L. Malta, M.A. Couto dos Santos, S.J.L. Ribeiro e G.F. de Sá ...  | 58 |

- "SOBRE A ESTRUTURA ELETRÔNICA DE  $(C_6H_6)Cr$ ,  $(C_6H_6)_2Cr$  e  $(C_6H_6)CrP_6$ " - K.C. Mundin, Delmiro B. Martinez, Maria G.R. Martins e J.D.M. Viana ..... 59
- "SOBRE A ESTRUTURA ELETRÔNICA DE  $(C_5H_5)Cr^-$ ,  $(C_5H_5)_2Cr^{2-}$  e  $(C_5H_5)CrP_5^{2+}$ " - K.C. Mundin, M. Blanco Martinez, M. Sueli Pedroza e J.D.M. Vianna ..... 59
- "UM ESTUDO SCF-LCAO-INDO DE  $(C_6H_6)Cr$ ,  $(C_6H_6)_2Cr$  e  $(C_6H_6)CrP_6$ : II-DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE CARGA" - Araken S.W. Rodrigues e J.D.M. Vianna ..... 60
- "ESTRUTURA ELETRÔNICA E ESTADOS EXCITADOS DE MODELOS DAS PROTEÍNAS DE COBRE AZUL OU DO TIPO I" - Paulo Corrêa de Mello ..... 60
- "ESTRUTURA ELETRÔNICA E ESTADOS EXCITADOS DE COMPOSTOS DE COBRE CONTENDO LIGANTES NITROGÊNIO E/OU ENXOFRE E NITROGÊNIO" - Paulo Corrêa de Mello ..... 61
- "CÁLCULOS DE PRIMEIROS PRINCÍPIOS DE DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS E ENERGIA DE COESÃO DE METAIS E LIGAS" - Diana Guenzburger e D.E. Ellis ..... 61
- "CÁLCULOS POR ORBITAIS MOLECULARES DO TENSOR g EM COMPLEXOS COVALENTES DE IRIDIO" - S.R. Nogueira, N.V. Vugman e Diana Guenzburger ..... 62
- "CARACTERIZAÇÃO DE SÍTIOS DE ADSORÇÃO DE H EM W(100)" - Maria Matos e João Batista A. Neto ..... 62
- "UM MODELO DE CLUSTER MOLECULAR PARA O MAGNETISMO NO Fe" - A.C. Pavão, C.A. Taft, B.L. Hammond e W.A. Lester ..... 63
- "SEMI-EMPIRICAL MOLECULAR ORBITAL CALCULATIONS ON TRANSITION METAL CLUSTERS" - M.C. dos Santos e J. Albino O. de Aguiar ..... 63
- "A ELETROAFINIDADE DO  $BeF_2$ " - Karla M. Longo e Sylvio Canuto ..... 64

...xxx...