

VIII SBQT

Simpósio Brasileiro
de Química Teórica

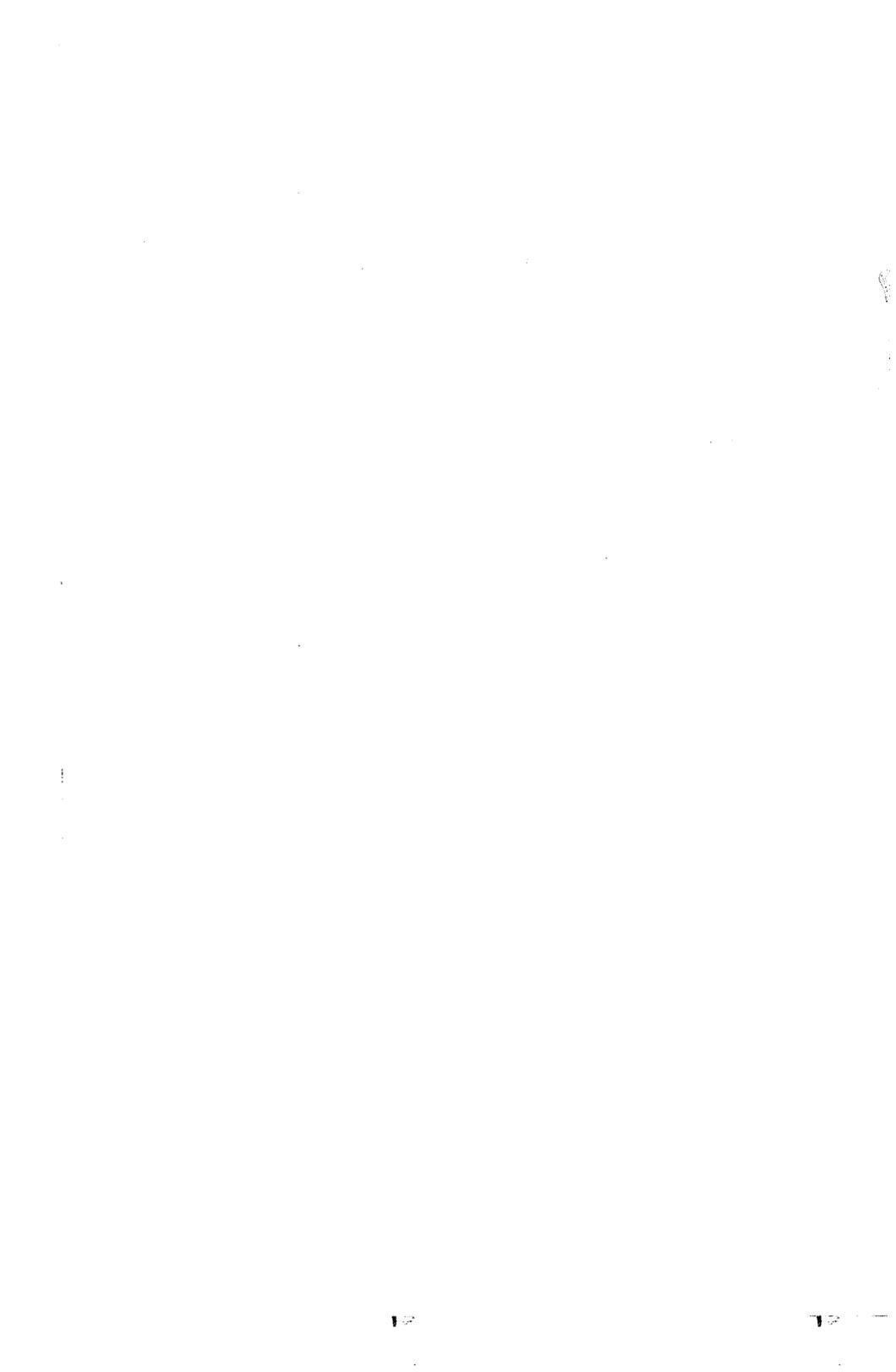
19 - 22
DE NOVEMBRO
DE 1995

VIII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE QUÍMICA TEÓRICA

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

COMITÊ ORGANIZADOR

- Roy E. Bruns
- Antônio Carlos Pavão
- Heloisa H. R. Shor
- Lee Mu-Tao
- Marçal de Oliveira Neto
- Márcio José E. M. Cardoso



INTRODUÇÃO

São passados 14 anos desde a realização do I Simpósio Brasileiro de Química Teórica, nas dependências do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, em dezembro de 1981.

Desde então, a história destes simpósios registra um crescimento qualitativo e quantitativo no número de pesquisadores e trabalhos inscritos. Nos dois simpósios anteriores os trabalhos completos apresentados foram publicados em uma revista de circulação internacional, o Journal of Molecular Structure (THEOCHEM). Esta revista dedicou um fascículo inteiro para os trabalhos publicados do último SBQT.

No presente encontro registramos a inscrição de 250 participantes e 216 trabalhos. Há cerca de um mês atrás os resumos destes trabalhos foram colocados à disposição dos interessados no mundo inteiro via internet.

Agradecemos às agências de fomento, CNPq, FAPESP, FAPEMIG e FACEPE além da IBM do Brasil pelo apoio financeiro indispensável para a realização deste simpósio. Também agradecemos à Sociedade Brasileira de Química pela sua ajuda na organização deste evento.

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

19 de novembro de 1995

A Comissão Organizadora



QUÍMICA TEÓRICA : MEIO SÉCULO DE COMPUTAÇÃO

"It is the purpose of this paper to illustrate the use of business accounting machines in carrying out certain types of quantum-mechanical calculations, in this case the construction of spectra by the evaluation of the above equations for line position and line intensity. Punched-card machines are probably the most suitable for this kind of work, for although they are only capable of adding, subtracting, and multiplying, they are well suited to the quantum-mechanical operations such as symmetry classifications, sorting according to parity or changes in quantum numbers, etc.

In the International Business Machines all the quantities used in the calculations are supplied on cards, the numbers or identification letters appearing as holes punched in certain locations. The machines read the information by brushes which make electrical contacts through the holes as the cards run through the machine.

Several types of machines are available whose principal operations are briefly described below with special reference to the construction of band spectra⁵.

The ultimate object of this work is to represent a spectrum by a set of cards, each card corresponding to a line and bearing the line position, line intensity, the quantum numbers of the two states and the symmetry classification. These cards can be prepared and handled by the following machines.

Key Punch - The original data can be punched onto cards by hand from printed tables. Since this step is subject to errors by the operator, the amount of material punched by hand should be kept to a minimum. It is necessary that the information on the cards be thoroughly checked. Various machine methods of testing the accuracy are described below.

Sorter - Fundamentally this machine separates a set of cards into ten groups depending on the value of a digit in any one column. It can be used to arrange the cards representing transitions in order of increasing wave number or to pick out the lines above any chosen value. It is also possible to classify the lines, for instance, into sub-branches, by sorting on the changes in quantum numbers.

In addition to the field in which digits are punched there are X and Y zones which can be used in combination with the digits to indicate letters, or used alone to indicate sign, parity, etc., or for control purposes. Thus lines can be sorted into symmetry classes determined by the parity of certain numbers.

Collator - This machine is used to combine two sets of cards so that a card of the "primary" set defined say by a certain quantum number precedes all the cards in the "secondary" set with the same quantum number.

Reproducer - When two sets have been collated, the combined set can be put through this machine so that information is reproduced from the leading card (from the primary set) into all the cards with the same quantum numbers of the secondary set. This operation is called "gang punching."

Multiplier - This is a machine on which addition, subtraction, and multiplication can be done. The two numbers which are combined must appear on the same card, the answer being punched elsewhere on the card. Combined

operations, such as $AxB+C$, can be done simultaneously in this machine, the addition being called "cross-footing."

Group multiplication is the operation of multiplying all cards put through the machine by the same quantity which is inserted in the machine by a leading specially punched card. It is then not necessary to use up any columns of the detail card for the multiplier.

It is desirable in scientific work to have the Multiplier modified to take into account different signs of the terms in an equation such as (1); otherwise, the cards have to be sorted according to the signs and handled separately.

Summary Tabulator - At any stage in the operations the cards can be put through a Tabulator wired so that any or all of the information can be printed. Thus, the final results can be listed in any convenient form.

In addition, the Tabulator can sum the quantities on any part of the card and print either the grand total or subsidiary totals, the printing of which can be controlled by changes in the identification columns, e.g., when a quantum number changes or when the tens digits change. Summation can also be controlled by X zone punches.

In conclusion, it should be pointed out that all steps in the calculations can be set up in a standardized form, and the actual preparation and handling of the cards is done by specially trained operators at some computing center."

Retirado de "G. W. King, P. C. Cross and G. B. Thomas, J. Chem. Phys. 14 35 (1946)." Este manuscrito foi recebido em 10 de Outubro de 1945.

CÁLCULO DE ABUNDÂNCIA DE ESPÉCIES IÔNICAS EM PLASMAS

E. F. da SILVEIRA
Depto. de Física, PUC-Rio

palavras-chaves: plasma, PDMS, quase-equilíbrio termodinâmico, dessorção iônica, frações molares.

Quando uma partícula energética (keV ou MeV) penetra em um sólido, a energia que ela transfere por camada molecular do sólido é ordens de grandeza superior às energias típicas de ligação química. Isto equivale dizer que um plasma pode se formar ao longo do traço do projétil a medida que ele penetra na matéria. Várias questões são então levantadas com relação a esse fenômeno: qual é a temperatura do plasma e qual a sua evolução temporal? Qual é o volume da região sob mudança de fase? Qual é a pressão local? Qual é a fração da matéria ionizada nessa região? Quais são as espécies químicas formadas?

Um modelo de quase-equilíbrio termodinâmico é proposto para uma descrição semi-quantitativa deste processo. Três etapas são consideradas:

- a) um regime de ionização no qual pressões estáticas se desenvolvem devido a repulsões coulombianas entre as espécies atomizadas no sólido;
- b) um regime de quasi-equilíbrio termodinâmico em que temperaturas da ordem de 10 000 K e pressões da ordem de 1 000 atm definem a composição do plasma;
- c) um regime de expansão livre em que as espécies formadas na etapa anterior são ejetadas para o vácuo.

Cálculos deste modelo são aplicados ao ciclohexano (C_6H_{12}) e benzeno condensados, submetidos ao bombardeio de fragmentos de fissão de ^{252}Cf . Os espectros de massa teóricos, para ions emitidos na faixa de 12 a 30 u são comparados com resultados experimentais. É mostrado que as frações molares de CH_3^+ , $C_2H_3^+$ e $C_2H_5^+$ são dominantes, enquanto que CH_4^+ , C_2^+ e $C_2H_6^+$ praticamente inexistem, em concordância com os correspondentes valores relativos dos rendimentos de dessorção medidos.

ESTUDOS TEÓRICOS DE PROPRIEDADES ÓTICAS NÃO-LINEARES EM MOLÉCULAS

Sylvio Canuto
Instituto de Física
Universidade de São Paulo
Caixa Postal 66318
05389-970 São Paulo, SP

Propriedades óticas não-lineares de moléculas tem atraído bastante atenção, pelo grande potencial de aplicações previstas. Do lado teórico boa parte do esforço tem sido dedicado no sentido de uma melhor compreensão dos aspectos qualitativos associados a estrutura eletrônica. Para campos elétricos estáticos, a resposta linear (polarizabilidade) e não-linear (hiperpolarizabilidade) podem ser obtidas por métodos sofisticados de teorias de muitos corpos, sendo, no entanto, restrito a sistemas pequenos.

O real interesse no desenvolvimento de materiais com certa resposta não-linear envolve sistemas grandes e campos não estáticos, oscilando com frequência ω . Este problema é consideravelmente mais difícil. Ainda assim, progressos recentes já tem permitido se obter polarizabilidades dinâmicas $\alpha(-\omega;\omega)$ e primeira $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$ e segunda $\gamma(-3\omega;\omega,\omega,\omega)$ hiperpolarizabilidades para sistemas de interesse. Isto permite uma análise direta com resultados experimentais obtidos com SHG (*second-harmonic generation*) e THG (*third-harmonic generation*). Neste trabalho estudamos as respostas linear e não-linear de uma série de moléculas orgânicas. Entre estas, consideramos também moléculas do tipo *push-pull* onde se acredita que o modelo de dois níveis pode se aplicar, uma vez que o espectro de absorção ótica destas moléculas é dominado por uma única transição eletrônica (do tipo *charge-transfer*). Fazemos uma verificação deste modelo através de cálculos explicitos envolvendo um longo intervalo do espectro de absorção. Analisamos também, em alguns casos, o comportamento perto de ressonâncias.

Comparação com resultados experimentais são promissores e mostram que uma parceria teórico-experimental é de grande importância neste estágio. Finalmente, considerando que resultados experimentais em geral são obtidos em solução, comenta-se brevemente sobre a incorporação de efeitos de solvente no cálculo de propriedades óticas não-lineares.

INVESTIGAÇÃO TEÓRICA-EXPERIMENTAL DE FOTISOIMERIZAÇÃO EM FILMES FUNCIONALIZADOS COM UM DERIVADO DE AZOBENZENO

S.A. Planas (PG), H.L. Fragnito (PQ) e M.C. dos Santos (PQ)
Instituto de Física, UNICAMP
13081-970 Campinas SP

palavras-chaves: ÓPTICA NÃO LINEAR, POLÍMEROS, FOTISOIMERIZAÇÃO

Os polímeros que contêm azo-benzenos tem sido extensivamente usados como materiais para óptica não linear em moduladores, chaves electro-ópticas e ultimamente, em armazenamento óptico. Vários estudos antigos em líquidos e recentes, de discutida interpretação, fazem uso da isomerização para controlar as propriedades macroscópicas de filmes finos. Discutimos aqui o mecanismo da fotoisomerização destes materiais e mostramos alguns resultados experimentais.

Os filmes caracterizados electro-opticamente, foram de 1-2 μm de Disperse Red-1 obtidos por radical copolimerização de Metil Metacrilato, com eletrodos de Au com simetria coplanar e orientados com campos de *poling* de até 0.25MV/cm. As medidas de coeficiente E-O r_{33} foram feitas por transmissão usando polarizadores cruzados e um compensador de Soleil-Babinet para determinar a rotação da polarização da luz do laser (He Ne de $\lambda = 0.633 \mu\text{m}$) quando um sinal modulado (1 a 10 V com modulação de 1KHz) é aplicado aos eletrodos. Os valores típicos medidos do coeficiente r_{33} a baixa intensidade foram de 20 pm/V.

Observamos a existência de fotoisomerização no comprimento de onda de luz do laser. As mudanças no coeficiente E-O mostraram ser localmente irreversíveis nas amostras poliméricas. Observamos dois tipos de decaimento: um rápido, de poucos segundos, e um lento, de minutos, como função da intensidade de luz que incide nas amostras (até 7 mW/cm²). Comprovamos uma dependência linear da inversa do tempo de relaxação rápido com a intensidade de luz incidente.

O mecanismo de fotoisomerização foi investigado teoricamente através das técnicas PM3 e ZINDO/-CI, para caracterizar as transições eletrônicas das fases *cis* e *trans*, bem como a estabilidade relativa entre essas duas fases. Os resultados mostraram que há uma mistura de transições $\pi-\pi^*$ e $n-\pi^*$, sendo assim, o mecanismo de fotoisomerização é distinto do que foi proposto para os azo-benzenos.

(Telebrás, FINEP, CNPq, e FAPESP)

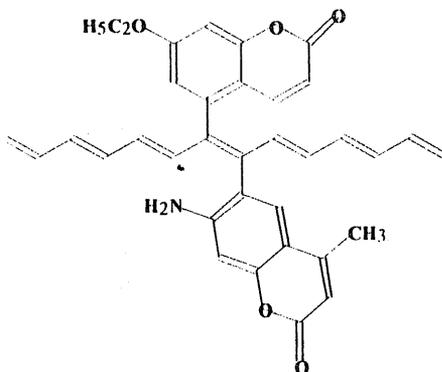
PROPOSTA DE UM NOVO DISPOSITIVO MOLECULAR BASEADO NAS CUMARINAS

Scheila F. Braga (IC), Flávio I. Takakura (PQ), Paulo M. V. B. Barone (PG)
e Sócrates de Oliveira Dantas (PQ)

Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora,
36036-330, Juiz de Fora, MG

palavras-chaves: ELETRÔNICA MOLECULAR, POLIACETILENO, CUMARINAS

No presente trabalho são apresentados os resultados de estudos de estrutura eletrônica e análise conformacional de uma proposta de chave molecular constituída de poliacetileno com grupos doador/aceitador derivados das cumarinas (como na figura abaixo). Para isso, são utilizados os métodos semiempíricos AM1 e ZINDO.



O funcionamento deste dispositivo se baseia na resposta não linear de suas propriedades eletrônicas e conformacionais quando está sujeito a agentes externos, como um campo elétrico. Os resultados mostram uma variação não linear da distribuição de carga na molécula, em função do campo elétrico externo, determinando propriedades para o dispositivo molecular proposto similares às de um transistor. A estrutura conformacional da cadeia, em função do campo elétrico externo, aliada à forma com que os grupos doador/aceitador são distribuídos ao longo da cadeia, determinam o comportamento deste dispositivo como chave molecular.

(CNPq, FAPEMIG)

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS POLICÍCLICOS: O CARÁTER CARCINOGENÉTICO

Paulo M. V. B. Barone^{1,2} (PG), Alexandre Camilo Jr.³ (PG) e Douglas S. Galvão¹ (PQ)

¹Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, Caixa Postal 6165, 13081-970, Campinas, SP

²Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330, Juiz de Fora, MG

³Instituto de Química de São Carlos, USP, 13560-250, São Carlos, SP

palavras-chaves: HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS, CARCINOGENESE QUÍMICA, MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS

A atividade carcinogênica de uma série de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos é bem conhecida, tendo os primeiros estudos se iniciado na década de 1930. No entanto, uma base teórica que permita discriminar os compostos com atividade carcinogênica dos compostos inativos, bem como prever a atividade de novos compostos, ainda não foi obtida. As teorias existentes não são consideradas satisfatórias, e a maior parte delas recorre ao conceito de energia de localização, não muito preciso.

Estudamos a conformação geométrica e a estrutura eletrônica de uma família de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos por meio de diversos métodos (MOPAC-PM3, ZINDO/S e Hückel simplificado). Uma série de indicadores eletrônicos tem sido analisada, de modo a proporcionar relações do tipo estrutura-atividade cancerígena. A presença ou a ausência de algumas linhas intensas no espectro UV parece ser um bom indicador, permitindo discriminar os compostos com atividade intensa daqueles completamente inativos. Um outro indicador que permite previsões sobre a atividade carcinogênica foi obtido através da análise da densidade local de estados sobre regiões específicas das moléculas. Estes indicadores têm se mostrado muito mais precisos do que os métodos tradicionais encontrados na literatura.

(FINEP, CNPq, CAPES, FAPESP, FAPEMIG)

A NEW TYPE OF ALL-ORGANIC MOLECULAR TRANSISTOR

S. O. Dantas^{1,2}, M. C. dos Santos¹ and D. S. Galvão¹

¹Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil

²Departamento de Física, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330, Juiz de Fora, Minas Gerais, Brazil

KEY WORDS: MOLECULAR ELECTRONICS, ORGANIC DEVICES

The field of molecular electronic devices is one of the most fascinating applications of organic conjugated systems. The level of integration that could be achieved by the use of molecular materials is very large: in the limit, each molecule could act as a device itself. Although recent advances in experimental techniques have led to more stable and reliable all-organic electronic devices as displays, rectifiers and transistors, a true molecular device has not yet been realized. In the present work we propose a new type of all-organic transistor with novel properties that is within the feasibility of the present technology for the organic materials. Based on molecular modeling techniques, we demonstrate that the conductivity of a conjugated polymer chain may be modulated by an external field, without chemical doping. This is the first theoretical characterization of an all-organic, molecular transistor based on rigorous quantum chemical calculations.

(FINEP, CNPq, CAPES, FAPEMIG and FAPESP)

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MONÔMEROS E DÍMEROS DE EUMELANINAS

Luz Elena Bolívar Marínez (PG), Douglas Soares Galvão (PQ)
Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP 13081-970 Campinas-SP
Marília Junqueira de Caldas (PQ)
Instituto de Física, USP, São Paulo CP 20516, SP.

palavras-chaves: MELANINAS, BIOPOLÍMEROS, MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS

As melaninas são uma classe de pigmentos biológicos amplamente presentes na natureza. As melaninas englobam três grandes subclasses: eumelaninas, feomelaninas e alomelaninas. Nosso interesse principal neste trabalho é na subclasse das eumelaninas. As eumelaninas estão diretamente envolvidas nos processos de pigmentação da pele humana e patologias relacionadas com o albinismo, vitiligo, câncer de pele e mal de Parkinson. A principal função das melaninas é a fotoproteção contra a devastação bioquímica induzida pela exposição à radiação ultravioleta, mas a presença delas em regiões não iluminadas do corpo, como no cérebro, e uma aparente preferencial destruição de células que contém melanina em doenças como o mal de Parkinson têm levado à especulação de que as melaninas possam desempenhar outras funções biológicas além da fotoproteção. Em particular, tem-se especulado que as melaninas possam atuar como desativadores de radicais livres, potencialmente citotóxicos. Embora, não estejam bem caracterizadas não existem dúvidas de que a 5,6,Indolquinona é o monômero mais abundante em amostras sintéticas e naturais.

Neste trabalho nós investigamos a estrutura eletrônica de monômeros e dímeros de eumelaninas, com base em modelos estruturais da indolquinona e de suas formas reduzidas. Utilizamos o método semi-empírico PM3 (Parametric Method 3) para a otimização das geometrias. Para o estudo das propriedades óticas fizemos uso do método INDO-CI (Intermediate Neglect of Differential Overlap - Configuration Interaction), calibrado especialmente para moléculas orgânicas.

Nossos resultados mostram que os monômeros e dímeros da indolquinona (e suas formas reduzidas) podem atuar como aceitadores de elétrons, confirmando especulações sobre uma possível proteção celular pela captura e estabilização de elétrons desemparelhados. Os resultados para a absorção ótica para as moléculas neutras e íons estão em excelente concordância com os dados experimentais e fortemente sugerem um comportamento de semicondutor orgânico.

(CNPq, CAPES, FINEP e FAPESP)

ON THE FLUORESCENCE OF OLIGOTHIOPHENES

Luz Elena Bolivar Marínez (PG), Douglas Soares Galvão (PQ) e,
Maria Cristina dos Santos (PQ)
Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, CEP 13081-970, Campinas, SP.

KEY WORDS: THIOPHENES, CONDUCTING POLYMERS, SEMIEMPIRICAL METHODS

In this work, the electronic and geometrical structures of oligothiophenes, with and without donor and acceptor end groups, have been investigated. Geometry optimizations were carried out in the framework of the semi-empirical PM3 technique, and electronic transitions were analyzed in terms of the spectroscopic ZINDO-CI calculations including up to 200 singlet Slater determinants. An anomalous behavior of the maximum of absorption peak and fluorescence as a function of oligomer size has been reported for oligothiophenes, which was interpreted in terms of conformational disorder. Our results show that all the molecules considered here adopt a twisted configuration of thiophene rings, and the twist angles are approximately independent of oligomer size, which is inconsistent with the interpretation given to the experimental results. We offered an alternative explanation for this based on the CI results: the first electronic transition is dominated by the HOMO-LUMO transition for oligomers containing up to three rings. Increasing the oligomer size produces the mixing of more and more higher energy configurations. This evolution explains the experimental data in terms of electronic processes only, and the conformational disorder does not seem to play an important role in the phenomenon.

(CNPq, CAPES, FINEP and FAPESP)

LOCALIZAÇÃO ELETRÔNICA EM COPOLÍMEROS DE POLIANILINA

Alexandre Camilo Jr. (PG)
Instituto de Química de São Carlos, USP, 13560-250 São Carlos - SP
Douglas Soares Galvão (PQ)
Instituto de Física, UNICAMP, 13081-970 Campinas - SP

palavras-chaves: POLIANILINA, POLÍMEROS CONDUTORES, ESTRUTURA ELETRÔNICA

Polianilina é um dos mais importantes polímeros condutores e tem sido intensivamente estudada nos últimos anos, tanto do ponto de vista teórico como experimental. O interesse nas polianilinas relaciona-se com o dramático aumento na condutividade induzido por tratamento ácido (diminuindo o pH do meio), por oxidação eletroquímica, ou ambos, levando a uma transição metálica.

Galvão et al. [1] propuseram que essa transição está diretamente associada com uma distribuição desordenada de defeitos conformacionais (bipolarons), o que leva ao aparecimento de estados estendidos nas cadeias, um resultado surpreendente em termos do Teorema de Anderson. A origem desses estados foi explicada por Wu e Phillips [2] em termos do modelo do dímero aleatório (RDM). Um RDM generalizado foi recentemente proposto [3]. Existe uma discussão na literatura sobre a validade desses modelos e as evidências experimentais ainda não são totalmente conclusivas.

Recentemente Kahol et al. [4] sintetizaram um copolímero de polianilina contendo flúor e que constitui um bom teste para os modelos derivados do RDM e é o objetivo deste trabalho.

Nós investigamos a densidade de estados (DOS) de cadeias longas, finitas, ordenadas e desordenadas de polianilina contendo flúor usando o método NFC (Negative Factor Counting) [1,3] acoplado a um formalismo tight-binding com parametrização tipo Hückel.

Os resultados obtidos mostram um colapso (localização forte) dos estados estendidos, previamente presentes nas cadeias desordenadas, em função da presença do flúor. Esses resultados são os previstos pelo RDM generalizado e em concordância com os obtidos experimentalmente por Kahol et al. [4]. Esses resultados são mais uma evidência, desta vez com forte suporte experimental, de que a desordem, criando estados estendidos, é o mecanismo físico diretamente envolvido no regime de alta condutividade dos polímeros condutores.

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

[2] H-L. Wu e P. Phillips, Phys. Rev. Lett. **66**, 1366 (1991)

[3] F.C. Lavarda, M.C. dos Santos, D.S. Galvão e B. Laks, Phys. Rev. Lett. **73**, 1267 (1994)

[4] P.K. Kahol et al. Phys. Rev. **B50**, 2809 (1994)

(CNPq, CAPES, FINEP e FAPESP)

ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES GEOMÉTRICAS DE OLIGÔMEROS DE POLI-(P-FENILENO VINILENO) - PPV

Alexandre Camilo Jr. (PG)
Instituto de Química de São Carlos, USP, 13560-250 São Carlos - SP
Douglas Soares Galvão (PQ)
Instituto de Física, UNICAMP, 13081-970 Campinas - SP

palavras-chaves: PPV, ESTRUTURA ELETRÔNICA, MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS

Desde a descoberta de um processo de síntese para o PPV via um precursor solúvel, o interesse nesse polímero tem crescido muito. No entanto algumas das propriedades do PPV ainda não estão ainda completamente entendidas [1-3]. O propósito deste trabalho é examinar, de um ponto de vista teórico, a evolução da estrutura geométrica do polímero poli-p-fenileno vinileno (PPV) em função do tamanho de seus oligômeros de forma a obtermos uma melhor compreensão de seu comportamento eletrônico. Estudamos a evolução das propriedades geométricas em função do tamanho dos oligômeros para os estados fundamental, excitados (singleto e tripleto) e iônicos, usando o método semi-empírico PM3. Também determinamos a barreira de energia para rotação de um anel fenil central, considerando geometrias congeladas e relaxadas.

A principal análise que fazemos das otimizações de geometria é como os comprimentos e ângulos das ligações químicas se modificam em função do tamanho das cadeias. Nossos resultados mostram que existe uma rápida convergência da geometria em função do número de anéis.

Nós calculamos também a geometria dos estados excitados (singleto e tripleto) para os oligômeros e, através da diferença dos valores do calor de formação das configurações, determinamos as primeiras transições singleto-singleto e singleto-tripletto. Este procedimento se mostrou muito eficiente em moléculas pequenas e a idéia aqui é testar o procedimento para moléculas maiores e verificar se a concordância com os valores experimentais se mantém. Os cálculos PM3 dos estados excitados para os hexâmeros de PPV são os maiores já realizados para estes compostos e exigiu, em média, 6 horas de CPU em um Cray MP-Y2.

A análise dos resultados mostra que o procedimento descrito acima para o cálculo das primeiras excitações somente funciona para moléculas pequenas e não deve ser utilizado para moléculas maiores. É a primeira vez que este tipo de comportamento é observado para um semi-empírico da qualidade do PM3

- [1] Z.G. Soos, S. Ramasesha e D.S. Galvão, Phys. Rev. Lett. 71, 1609 (1993)
- [2] D.S. Galvão, Z.G. Soos, S. Ramasesha e S. Etemad, J. Chem. Phys. 98, 3016 (1993)
- [3] Z.G. Soos e D.S. Galvão, J. Phys. Chem. 98, 1029 (1994)

(CNPq, CAPES, FAPESP e FINEP)

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO POR PERDA DE ENERGIA DE ELÉTRONS DO CF₄

Maria Cristina A. Lopes⁺ (PQ), I. Iga^{*} (PQ)
⁺ Departamento de Física - Instituto de Ciências Exatas
 Universidade Federal de Juiz de Fora
^{*} Departamento de Química
 Universidade Federal de São Carlos

palavras-chaves: ELÉTRONS , ESPECTROS, CF₄

O Tetrafluoreto de Carbono, CF₄, ocupa atualmente um papel de importância no campo de plasmas de baixa temperatura, mais especificamente, é utilizado em litografias de semicondutores na indústria eletrônica. Nestas aplicações, o controle do processo envolvido requer um conhecimento a nível fundamental da descrição de transições e suas respectivas Secções de Choque. Embora vários estudos espectroscópicos tenham sido realizados para o gás CF₄ na região do UV de vácuo até raios-X moles, por técnicas de espalhamento de elétrons e espectroscopia de fotoabsorção, as condições aplicadas nestes estudos são tais que favorecem a observação de transições permitidas por dipolo.

Neste trabalho, reportamos um estudo espectroscópico da camada de valência do CF₄, realizado em um *Espectrômetro de Perda de Energia de Elétrons* angularmente resolvido - *EPEE*, totalmente por nós desenvolvido, no qual foram utilizadas condições experimentais que definem valores de troca de momento entre o elétron incidente e o alvo, não desprezíveis. Esses estudos revelaram a existência de uma nova transição proibida por simetria, envolvendo o orbital de valência 1e, à energia de 14,77 eV. A Figura 1 traz um espectro de perda de energia de elétrons do CF₄, obtido à energia de 70 eV e ângulo de espalhamento de 12^o, no qual esta transição é claramente visível.

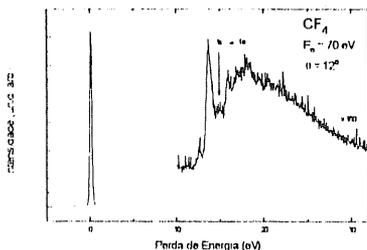


Figura 1. Espectro de perda de energia de elétrons para o CF₄ a energia de impacto de 70 eV e ângulo de espalhamento de 12^o.

(FAPESP, CNPq e FINEP-PADCT)

ESTRUTURA-ATIVIDADE DE MOLÉCULAS ANTICANCERÍGENAS: ELIPTICINAS E DERIVADOS

Sócrates de Oliveira Dantas¹, Paulo M. V. B. Barone^{1,2} e Douglas S. Galvão¹

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

²Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP, caixa Postal 6165, 13081-970, Campinas, SP

palavras-chaves: ELIPTICINAS, ATIVIDADE ANTITUMORAL, MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS

As elipticinas constituem uma família de moléculas orgânicas que apresentam atividade antitumoral e citotóxica. Neste trabalho nós investigamos a estrutura eletrônica das elipticinas utilizando métodos semi-empíricos como o PM3, ZINDO/CI e SCRf (Self Consistent Reaction Field) para estabelecer um modelo que permita explicar a seletividade biológica das elipticinas em termos de parâmetros eletrônicos. Demonstramos que é possível estabelecer uma correlação direta entre atividade citotóxica e momento de dipolo e densidade de carga crítica em alguns sítios específicos. Isto permite, em princípio, estabelecer uma nova metodologia para o design de novos derivados da elipticina com propriedades biológicas específicas.

(CNPq, FAPEMIG e FAPESP)

ANÁLISE TERMODINÂMICA DA SUPERFÍCIE DE BIOMATERIAIS

Alvaro Antonio Alencar de Queiroz¹ (PQ), Élcio Rogério Barrak¹ (PQ) e
Sandra Carnicero de Castro² (PQ)

¹Escola Federal de Engenharia de Itajubá (EFEI)-Instituto de Ciências, Departamento de Física e
Química (DFQ). Itajubá, CP 50-MG.

²Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Instituto de Física CP 6165, Campinas-SP

palavras-chaves: BIOMATERIAIS, TERMODINÂMICA, INTERFACE

Biomateriais podem ser definidos como materiais sintéticos ou naturais utilizados em contato com o fluido ou tecido biológico. Assim, polímeros, sintéticos são amplamente utilizados em implantes cirúrgicos para aplicações ortopédicas, oftálmicas, cardiovasculares e mais recentemente em sistemas de liberação. As aplicações clínicas de tais materiais são no entanto limitadas pela sua composição química e polaridade de superfície. Neste sentido um grande número de trabalhos experimentais e teóricos envolvendo o estudo da interface entre um material polimérico e o sistema biológico tem aparecido na literatura. Vários pesquisadores tem chamado a atenção para a importância das forças intermoleculares tais como as de dispersão e componentes polares da energia livre de superfície para uma série de materiais potencialmente biocompatíveis. Neste trabalho, a natureza termodinâmica de interface e adesão de superfície foi estudada com base na teoria de Lifshitz das interações termodinâmicas de superfície de sistemas condensados, para os polímeros politetrafluoroetileno (PTFE), poli(cloreto de vinila) (PVC) e polietileno de baixa densidade (LDPE) bem como para os copolímeros de enxerto poli(tetrafluoroetileno-graft-N,N-dimetilacrilamida) (PTFE-G-DMAA), poli(cloreto de vinila-graft-ácido acrílico) (PVC-G-AA) e poli(etileno-graft-N,N-dimetilacrilamida) (LDPE-G-DMAA). A composição química de superfície dos polímeros e copolímeros de enxerto foi determinada por espectroscopia eletrônica para análise química (ESCA). Foram determinadas as tensões interfaciais de Lifshitz-van der Waals (γ^{LW}) (que envolvem as interações de London, Keesom e Debye) e de curto alcance (γ^{SR}) (ligações de hidrogênio). As temperaturas de transição de segunda ordem (T_g) para os sistemas PTFE/PTFE-G-DMAA, PVC/PVC-G-AA e LDPE/LDPE-G-DMAA foram obtidas pela técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e utilizadas na avaliação da energia livre de superfície, tomando como base os parâmetros de coesão molar destes polímeros. Os resultados obtidos estão em boa concordância com as previsões termodinâmicas de biocompatibilidade baseadas em cálculos de energia livre de superfície.

(FAPEMIG)

COMPOSTOS DE TRANSFERÊNCIA DE CARGA: ESTUDO TEÓRICO DE UM FIO MOLECULAR

Abdala Mohamed Saleh (PG) e Maria Cristina dos Santos (PQ)
Instituto de Física, UNICAMP
13083-970 Campinas

palavras-chaves: ESTRUTURA ELETRÔNICA, FIO MOLECULAR, MOLÉCULA CONJUGADA

Nas últimas décadas temos nos deparado com a possível utilização de materiais moleculares como dispositivos, devido às suas propriedades eletrônicas e opto-eletrônicas. Como exemplo, podemos citar o cristal líquido em display que foi patenteado há uns cinquenta anos. Para o futuro, espera-se a utilização em larga escala destes elementos moleculares como substitutos de dispositivos eletrônicos ou opto-eletrônicos. Antecipando a evolução dos dispositivos de escala molecular, podemos também verificar uma mudança na tecnologia de síntese destes dispositivos. Isto gerou nos anos 50 e 60 um estímulo ao trabalho em semicondutores orgânicos, cujo empecilho maior foi a falta de conhecimento de ferramentas teóricas e experimentais para ganhar um firme entendimento fundamental. Nos anos 70, com a descoberta de polímeros de condutividade intrínseca reanimou o interesse, pois estes poderiam ser utilizados na eletrônica como *fio molecular*. Recentemente foram sintetizados compostos que podem funcionar como fio molecular. Eles pertencem à família das poliacenoquinonas, sendo que uma dessas estruturas é que estamos estudando. Nossa metodologia utiliza técnicas de otimização de geometria (cálculo semi-empírico através dos métodos AM1, PM3), cálculo de estrutura eletrônica (V.E.H), espectro de UV (cálculos semi-empíricos pelos métodos ZINDO/S-CI e INDO/1 de excitação simples e dupla). Nosso estudo indica que a molécula apresenta uma estrutura rígida planar. Sob o ponto de vista da estrutura eletrônica, observamos a geração de altos valores de momento de dipolo nas transições eletrônicas mais baixas, devido à separação de cargas a grandes distâncias, sugerindo assim algum caráter não linear para a molécula. Do ponto de vista prático, pode-se prever o uso deste momento de dipolo para variar o índice de refração de um meio envolvendo as moléculas. Os estudos continuarão com a deposição da molécula numa superfície metálica, a fim de observar a sua conformação sobre a mesma.

(CAPES, CNPQ, FAPESP e FINEP)

DETERMINAÇÃO E ANÁLISE DO COMPORTAMENTO DOS TENSORES POLARES DE HALETOS DE CARBONILA E TIOCARBONILA.

Harley Paiva Martins Filho (PQ)

Departamento de Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Centro
Politécnico, CEP 81531-970, Curitiba, PR, Brasil

Roy Edward Bruns (PQ)

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C. P. 6154, CEP 13081-970, Campinas, SP,
Brasil

palavras-chaves: INTENSIDADES VIBRACIONAIS, TENSORES POLARES, ANÁLISE CCFO

Os tensores polares das moléculas F_2CO , F_2CS , Cl_2CO e Cl_2CS foram determinados a partir das suas intensidades vibracionais experimentais. Devido à arbitrariedade na escolha de sinais das derivadas de momento dipolar em relação a coordenadas normais obtidas a partir das intensidades, são possíveis várias soluções matemáticas da transformação de intensidades em elementos tensoriais. Os conjuntos de tensores correspondentes a cada escolha arbitrária de sinais foram comparados a estimativas teóricas em nível MP2/6-31G* para determinação da escolha mais significativa fisicamente. O problema da comparação dos tensores tem sua dimensionalidade reduzida pela transformação de elementos tensoriais em componentes principais. Os sinais escolhidos para as derivadas de momento dipolar, com uma exceção, confirmam escolhas feitas anteriormente com base em comparações com estimativas em nível CNDO. Como neste último trabalho, ficam indeterminados os sinais da 4ª derivada (simetria B_1) para todas as moléculas e o sinal da 3ª derivada (simetria A_1) para as moléculas Cl_2CO e Cl_2CS . A única escolha discordante foi a do sinal positivo para a 6ª derivada (simetria B_2) para a molécula de Cl_2CS .

Os tensores polares escolhidos são em essência os mesmos relatados no trabalho anterior de determinação, confirmando portanto a validade de relações entre invariantes tensoriais de átomos das quatro moléculas, relatadas no mesmo trabalho. Segundo estas relações, o valor do momento dipolar médio de um átomo de uma das moléculas pode ser calculado através do momento dipolar médio dos átomos equivalentes nas outras três moléculas. Para aprofundar a compreensão desta relação, realizou-se cálculos em nível MP2/6-31G* das contribuições CCFO dos tensores destas moléculas, verificando-se que a mesma relação entre momentos dipolares médios é válida para cada contribuição separadamente.

Órgão financiador: FAPESP

SOBRE O POSSÍVEL PAPEL DOS PROCEDIMENTOS DA QUÍMICA QUÂNTICA EM ESTUDOS COSMOLOGICOS.

Marçal de Oliveira Neto(PQ)
Departamento de Química
Universidade de Brasília
Brasília - D.F.

"palavras-chaves": Modelo de Bohr, Modelo Planetário, Números Inteiros

Um modelo similar ao modelo atômico de Bohr para as orbitas eletrônicas é proposto para a descrição das orbitas planetárias. As segunda e terceira lei de Kepler para o movimento planetário são verificadas. Um princípio que governa a obtenção das distâncias médias planetárias e respectivos períodos de revolução é sugerido: a razão entre as distâncias médias planetárias segue uma razão quadrática de números inteiros e para os períodos uma razão cúbica para os mesmos números inteiros.

De um modo geral o modelo apresenta uma correlação bastante satisfatória entre os resultados calculados e observados. As distâncias e períodos foram obtidos sem levar em consideração as massas planetárias, de maneira que a existência de planetas cujas massas são muitas vezes maiores que a massa da Terra foi completamente ignorada: Júpiter (318 vezes maior), Saturno (55,2), Urano (14,6) e Netuno (17,3). Devido uma maior atração gravitacional ao Sol ou mesmo atrações mútuas entre estes planetas, perturbações orbitais podem então ser geradas. Este fenômeno é realçado em relação ao planeta Júpiter que possui uma massa 318 vezes maior que a massa da Terra e tendo 16 satélites entre luas e anéis, correspondendo assim a 72% da massa total planetária. De acordo com estes dados podemos razoavelmente concluir que devido uma maior atração gravitacional entre o Sol e Júpiter, este efeito leva a aproximar a orbita deste planeta (predita como cerca de 6.2 A.U. pelo modelo) à distância observada de 5.2 A.U.. Como resultado, um menor período de revolução é observado quando comparado com aquele obtido pelo modelo.

Posteriormente é mostrado que uma única constante e um conjunto de pequenos números inteiros que descrevem cada órbita podem ser importantes para estabelecer as órbitas planetárias. O modelo também prediz a existência de um pequeno planeta ou asteróide correspondendo ao número inteiro $n = 8$ entre as orbitas de Urano e Netuno, à uma distância de aproximadamente 25 A.U. do Sol e um período de revolução 123 vezes maior que o período de revolução do planeta Terra.

Finalmente, é mostrado que as orbitas planetárias podem ser obtidas se considerarmos uma constante similar à constante de Planck, associada à constante previamente obtida através de um fator 10^{-40} , fator este obtido através da razão entre a força gravitacional e a força elétrica, devidas à interação entre um próton e um elétron.

Determinación Directa de Estados Excitados Moleculares Singletes y Tripletes con Ayuda del Modelo Hartree-Fock Semi-Proyectado (HPHF).

Yves G. Smeyers (PQ), P. Fernández-Serra (PQ) y M. Belén Ruiz (PG)
Instituto de Estructura de la Materia, C.S.I.C.. Serrano, 123, 28006 MADRID, España.

Estados Excitados. Determinación Directa. HPHF.

Hace años que el modelo Hartree-Fock Semiproyectado (Half projected Hartree-Fock) fue propuesto para introducir efectos de correlación electrónica en la función de onda de sistemas moleculares en su estado fundamental [1]. En este modelo, la función de onda se construye con sólo dos determinantes de Slater de tipo DODS. se aplicó este model con éxito al estudio del estado fundamental de pequeños sistemas, a nivel ab initio, y a sistemas moleculares mayores a nivel sem-empírico.

Esta forma sencilla de construir la función de onda sugiere utilizar dicho modelo para la determinación directa de estados excitados singletes y tripletes.

Se han adaptado los métodos y programas de cálculos existentes, para el estado fundamental, a la determinación de estados excitados en dos casos extremos:

- 1) El orbital ocupado por el electrón excitado es ortogonal (por simetría) al orbital vacío dejado por dicho electrón;
- 2) El orbital ocupado no es ortogonal. Ambos extremos presentan sus dificultades: posible división por cero en el primero y posible colapso variacional en el segundo.

Se ha aplicado el modelo con éxito a la determinación de superficies de energía potencial de moléculas de tamaños pequeño y mediano, correspondientes a estados excitados en la capa de valencia. Últimamente se extendió el uso del modelo a la determinación de energía de excitación de "core" (capas internas).

En esta comunicación, se dan varios ejemplos de la aplicación del modelo: A la determinación de todos los estados excitados de la molécula de hidruro de litio, a la determinación de la curva de energía potencial para la inversión del formaldehído, ciclobutanona y ciclopentenona, en sus primeros estados excitados singletes, y a la determinación de la superficie de energía potencial para el aleteo y la rotación interna del ácido fórmico en su primero estado excitado singlete.

[1] Y.G. Smeyers, An. Fis. (Madrid), **67**, 15-24 (1971)

ESTUDO TEÓRICO DE TESTOSTERONA E COMPOSTOS RELACIONADOS COM OS MÉTODOS MM3 E HAM/3

Yuji Takahata(PQ)

Instituto de Química, Departamento de Físico-Química
Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP

PARAVRAS-CHAVES: TESTOSTERONA, ESTRUTURA, HAM/3

A testosterona apresenta atividade androgênica, manifestada no desenvolvimento e manutenção dos caracteres sexuais secundários masculinos, e atividade anabólica ou metabólica, evidenciada no estímulo ao crescimento corporal e na edificação da musculatura. Pretendemos estudar as geometrias e estruturas eletrônicas de (I) deidroepiandrostenona, (II) androstenodiona e (III) testosterona. A estrutura eletrônica e a geometria molecular são informações fundamentais, pois as propriedades químicas, físicas e biológicas dependem da sua estrutura eletrônica e geometria molecular. A biotransformação segue as etapas de (I) para (II), e (II) para (III). Pretende-se entender por que a biotransformação prossegue no sentido de (I) para (III), e não (III) para (I) baseado nos resultados dos cálculos.

Utilizamos o método MM3 (Mecânica Molecular, versão 3) para o cálculo das geometrias moleculares e o método semi-empírico HAM/3 (Hydrogenic-Atoms-in-Molecules, versão 3) para os cálculos de energias de ionização (EI) e afinidades eletrônicas (AE). As energias de ionização são diretamente relacionadas com as energias de orbitais moleculares ocupados (ϵ_i), enquanto as afinidades eletrônicas são relacionadas com as energias de orbitais moleculares desocupados (ϵ_a).

As energias de ionização (em unidade de eV) calculadas, por exemplo, para (II) são 8,78(8,90); 9,21(9,25); 9,73(9,95); 10,83(10,17, 10,50); 11,17(11,08); 11,56, ..., 12,00(11,85); 12,23, ..., 12,99(12,70); 13,12, ..., 13,88(13,55), ... no qual os valores observados estão entre parênteses, e os pontos (...), entre dois valores calculados, representam mais que três valores calculados em proximidade. As afinidades eletrônicas calculadas para a mesma molécula (em eV) são: +2,32; +1,22; -1,83; -6,73; -7,42; ... Não dispomos de dados experimentais para comparar.

O potencial químico (μ) de uma molécula está aproximado por $\mu \approx -(EI+AE)/2$. Os potenciais químicos calculados para os compostos (I), (II) e (III) são -5,1315 eV(I),

-5,550 eV(II) e -5,588 eV(III). O potencial químico do (I) é maior do que o de (II), que é maior do que o de (III). Portanto, a reação química (a biotransformação) prossegue na direção de (I) para (II), e (II) para (III).

(CNPq/FAPESP)

Simulação do Ataque dos Semicondutores do Grupo III-V, tipo Blenda de Zinco

David Soltz (PG), Marco-A. De Paoli (PQ) e Aidan Boyle (PQ)
Instituto de Química- UNICAMP

palavras-chave: simulação, ataque, semiconductor

A anisotropia do ataque químico dos semicondutores III-V (GaAs, InP, InGaAsP, etc.) é bastante importante para o processamento dos dispositivos optoeletrônicos; tais como lasers, detectores e células solares. Esta anisotropia é devido à exposição preferencial dos planos lentos do elemento do grupo III, índio no caso do InP ou Ga no caso do GaAs. Portanto, o conhecimento deste fenômeno continua sendo empírico; até hoje não existe nenhum tratamento examinando os fatores responsáveis pelo ataque anisotrópico destes materiais.

Neste trabalho tentamos simular o processo do ataque com o objetivo de identificar os fatores principais responsáveis pela anisotropia. O programa cria uma rede dos dois tipos de átomos, cada um com quatro ligações. Coeficientes escolhidos pelo operador, são utilizados para se distinguir a reatividade dos átomos do grupo V em relação aos do grupo III e dos átomos na superfície (que tem menos ligações) e dos no interior. A simulação consiste de uma retirada seletiva dos átomos da rede dependendo do valor de disponibilidade, que é calculado baseado no número de ligações e do coeficiente de reatividade. Em casos de coincidência de valor, a seleção é feita aleatoriamente entre elas.

Os resultados destas simulações simples são surpreendentes. Os "ataques virtuais" resultam na formação de sulcos triangulares orientados ao longo do eixo $\langle 011 \rangle$ devido a exposição preferencial dos átomos do grupo III. Estes sulcos são muito parecidos com os do ataque químico, mostrando que a anisotropia pode ser explicada só em termos do número e da orientação das ligações bem como da reatividade relativa dos átomos. O próximo passo será correlacionar os coeficientes de reatividade dos átomos com propriedades físicoquímicas tabuladas disponíveis na literatura. Isso poderia ajudar na identificação das várias etapas que compõem a reação de dissolução do semiconductor.

[CNPq e FAPESP]

Conformational Analysis of Biphenylamine: Effect of Ring Substitution on Conformation.

Aidan Boyle and Marco-Aurelio De Paoli
Laboratório de Polímeros Condutores - Instituto de Química, UNICAMP.

Keywords: biphenylamine, polyaniline, conformational analysis

The processability and properties of conducting polymers are dependant on the chain packing. The large number of possible rotational and conformational isomers of polyaniline makes its structural analysis difficult and it is possible that the material is composed of a number of different conformers. This situation is further complicated by protonation, oxidation and doping of the chains. The limited structural information obtained by X-ray and neutron diffraction analysis must therefore be complemented by other methods.

In this work models for polyaniline have been developed by conformational analysis of biphenylamine using MOPAC (AM1) in order to develop a useful and practical methodology for the structural analysis of this type of material. The effect of ring substitution on the ring rotation has been investigated for models having methyl and methoxy ortho- substituents. Di-methoxy substitution permits a more planar configuration than di-methyl substitution. Both global and local minima have been determined for the models.

[CNPq, FAPESP]

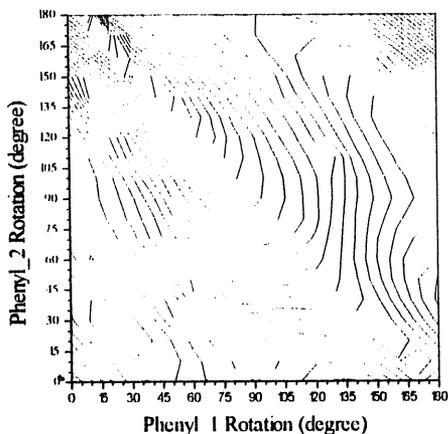


Figure 1. Conformational energy map for phenyl rotations in N-phenyl-N-(2-methyl-phenyl) amine. Each contour is 0.4kcal.

ESTADOS VIBRACIONAIS ALTAMENTE OSCILATÓRIOS PARA O ÍON H_1^+

Walton R. Lima (IC) e J.J. Soares Neto (PQ)
Departamento de Física
Universidade de Brasília - Brasil

PALAVRAS - CHAVES : REPRESENTAÇÃO DE VARIÁVEIS DISCRETAS, ESTADOS RO-VIBRACIONAIS, ESTADOS EXCITADOS

A teoria da Representação de Variáveis Discretas utiliza bases que diagonaliza o operador posição para expandir a função de onda quântica de um sistema molecular . Estas funções são bastante eficientes e permitem o cálculo de estados vibracionais altamente excitados com um número modesto de funções.

Neste trabalho usamos a Representação de Variáveis Discretas Numericamente Optimizada , recentemente desenvolvida por nosso grupo, para realizar cálculos precisos dos estados vibracionais altamente excitados para o ion H_1^+ . Serão apresentados estados vibracionais até a energia de 20.000cm^{-1} . Para realizar este cálculo , além de utilizarmos a metodologia da Representação de Variáveis Discretas , também fazemos uso de técnicas modernas de contração de matrizes.

Resultados

O estudo dos estados vibracionais do Ion H_1^+ é de muita importância em astrofísica desde que este foi detectado em nuvens interestelares. Algoritmos modernos visam calcular com grande precisão estados altamente excitados. Na tabela abaixo mostramos alguns estados excitados de simetria A_1 e no nosso painel estarão também apresentados estados de simetria A_2 e E bem como comparação com resultados experimentais.

Conclusões

Neste trabalho apresentamos um cálculo usando um algoritmo desenvolvido pelo nosso grupo baseado na teoria da representação da variável discreta. Estados altamente excitados para o ion H_1^+ foram obtidos com grande precisão. O programa pode ser imediatamente utilizado para estudar outros sistemas triatômicos.

ESPECTRO VIBRACIONAL DO ÍON H_1^+ - ESTADOS DE SIMETRIA A_1

ZERO POINT ENERGY 4363.84	
1	3178.5
10	10912.2
20	14884.6
30	17271.4
40	19095.1

Obs: Estamos usando a unidade cm^{-1}

A THEORETICAL STUDY OF THE IR AND ELECTRONIC SPECTRA OF $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{-2}$ ION

E. Hollauer (PQ)

Instituto de Química - Departamento de Físico-Química

Universidade Federal Fluminense

D. A. Estrin (PQ), L. D. Slep (PQ) and J. A. Olabe (PQ)

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química-Física and Inquimae

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Universidad de Buenos Aires

keywords: $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{-2}$, IR SPECTRA, UV-VIS SPECTRA

The chemistry of transition metal cyanide complexes containing one or several ligands has been extensively investigated in the last ten years for the series of pentacyano-L-complexes, where L denotes the substituted ligands. The case in which L is the nitrosyl ligand is very special in view of the renewed interest in its role in physiological processes. Recently work on the synthesis and spectral characterization of nitrosyl-iron cyanides was carried out, either experimentally or theoretically. The present communication studies the IR and UV-VIS spectra of $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}^{-2}$ ion with several DFT and *ab initio* based methods. The geometries and vibrational frequencies were determined with the DFT method. Gaussian basis sets of double-zeta plus polarization and the generalized gradient correction with non-local functionals were employed. The agreement with experimental results is very good.

These calculations were complemented by *ab initio* methods in order to assign the UV-VIS spectrum of this compound. The calculations employed ECP and Gaussian basis sets of double-zeta quality done at the previously determined DFT geometry as well as at HF optimized geometries using the same basis sets. Results for the low-lying states are presented at HF, GVB and CI level. These results allow the assignment of MLCT and d-d bands in the complex. Counter-intuitive orbital mixing effects were observed in some states.

(CNPq,Vitae,CONICET,UBA)

Função Energia Potencial de Muitos Corpos Aplicada a Estrutura Cristalina do Silício

I. MARONE (PG) : Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP
Campinas, SP

R.L.Johnston (PQ) : School of Chemistry -The University of Birmingham - Birmingham - UK

J.N.Murrell (PQ) : School of Chemistry and Molecular Sciences - University of Sussex
Brighton - UK

palavras-chaves: MUITOS CORPOS, ENERGIA POTENCIAL, SILÍCIO

Propoem-se, com este trabalho, obter uma função energia potencial V , dependente de muitos corpos, capaz de reproduzir propriedades da estrutura cristalina do Silício. Entre estas citam-se frequência de fonons nas principais direções de simetria, constantes elásticas e a energia de vacância.

Utilizou-se a teoria de Born-von Kármán e tomou-se a função energia potencial V , dada pela soma de três termos: o primeiro representando a energia potencial devido a interação de dois corpos, o segundo e o terceiro representando a energia potencial de interação de três e quatro corpos, respectivamente. Para descrever a interação de dois corpos, usou-se a função potencial de Rydberg e para três e quatro corpos o modelo de Murrell -Mottram [1]. Com a função energia potencial obtida, foram calculadas as constantes de força, energia de vacância e frequência de fonons nas três principais direções de simetria.

Observou-se que: (a) o termo em V - que representa a interação de quatro corpos - tem pouco efeito global, podendo ser desconsiderado; (b) as frequências dos fonons são relativamente concordantes com os valores experimentais. No entanto para os modos acústicos nas direções delta e lambda, as frequências obtidas mostram-se mais altas do que seus valores experimentais.

[1] J.N.Murrell and R.E.Mottram, Mol. Phys. **69**, 571 (1990)

Faculdades Oswaldo Cruz : R. Brigadeiro Galvão 540 - São Paulo - SP

CNPq

A NEW PETITE-LIST DESIGNED FOR POST-SCF CALCULATIONS

Eduardo Hollauer (PQ)
Instituto de Química - Departamento de Físico-Química
Universidade Federal Fluminense

keywords: SYMMETRY, PETITE-LIST, POST-SCF

The *Petite-list (Pl)* algorithm is a well-known procedure, based on point group theory, of treating spatial symmetry in *ab initio* molecular calculations. In this methodology all the redundancy due to spatial symmetry is eliminated and a unique list of elements are collected under the name of *Pl*. This list is processed as if there were no symmetry and the final quantity is then submitted to a symmetrization step. Dupuis and King proposed a *Pl* based on the procrastination of all, but the last, batch of two-electron symmetry redundant integrals. This algorithm is of wide use. Although this *Pl* definition is well-suited to performing large scale Hartree-Fock calculations, the possibility of advantageous use of other *Pl* construction criteria in performing post-SCF calculations is pointed out. This work proposes an original *Pl* and presents results for *benchmark* calculations performed at the SCF and MP2 levels for water, benzene and hexafluor-ethane with several basis sets. The results compare the computation time, memory requirements and general single-job performance. Although the CPU and elapsed times are nearly doubled at the integral and SCF step, the overall CPU and elapsed timings for a full MP2 job does not raise with such a scaling. The transformation from atomic to molecular integrals takes great advantage on the use of symmetry in all four steps, keeping constrained the overall performance. Comparing the timings restricted to the two-electron integral transformation, the results are rather favourable to our proposed *Pl*. This symmetry treatment is specially well-suited for calculations with successive, or intensive, two-electron integrals transformation such as CAS-SCF or INO-CI calculations. Work is in progress to extend this methodology to these methods.

(CNPq,Vitae,PADCT II)

PERMUTATIONAL SYMMETRY IN MATRIX MULTIPLICATIONS

Eduardo Hollauer(PQ)
Instituto de Química - Departamento de Físico-Química
Universidade Federal Fluminense

keywords: PERMUTATIONAL SYMMETRY, PETITE-LIST, TWO-INDEX TRANSFORMATION

This work presents slight modifications to algorithms dealing with *in-core* symmetric matrix multiplications in order to optimize the number of computational operations required. We extend the use of the *Petite list* (Pl) algorithm, a general procedure for treating spatial symmetry in molecular calculations, to the permutational symmetry in matrix multiplications. This implementation requires the same number of operations as a regular matrix multiplication when the dimensions of the transformed and the original matrices are the same. However, when the dimensions of the transformed space is smaller, this algorithm provides savings of up to a factor of two in the overall number of multiplications involved. Such a method can be viewed as an alternative demonstration to the Saunders and Van Lenthe two-index transformation technique, who developed similar expressions. In their work the symmetric matrix is decomposed into its upper and lower triangular parts, that then processed and "symmetrized". The final equations obtained in this work are the same as obtained by Saunders and van Lenthe. However this method is presented within a solid theoretical framework, permutational group theory, which makes it general and applicable over any permutationally symmetry available.

(CNPq,Vitae)

ESTABILIDADE DE COMPLEXOS π E σ NA REAÇÃO DE NITRAÇÃO ELETROFÍLICA AROMÁTICA

Sheila Pressentin Cardoso (PG) e José Walkimar de Mesquita Carneiro (PQ)
Instituto de Química - Departamento de Química Geral e Inorgânica
Universidade Federal Fluminense

palavras-chaves: SUBSTITUIÇÃO ELETROFÍLICA, CÁLCULOS SEMI-EMPÍRICOS, COMPLEXOS MOLECULARES

O uso de métodos teóricos, principalmente os semi-empíricos do pacote MOPAC, tornam-se a cada dia mais comuns no estudo de sistemas orgânicos. Este trabalho visa avaliar o desempenho dos métodos AM1 e PM3 no estudo do mecanismo da reação de nitração eletrofílica aromática. O mecanismo desta reação serve como modelo para outras reações de substituição eletrofílica aromática, cujos produtos são importantes intermediários em síntese orgânica. Nesta reação o eletrófilo NO_2^+ (ion nitrônio) interage com o sistema aromático formando um 1º intermediário, denominado complexo π o qual é convertido em um 2º intermediário mais estável, conhecido como complexo σ . Apesar de ser amplamente investigado, este mecanismo continua a ser assunto de discussão e controvérsia, principalmente a respeito do intermediário reativo envolvido na primeira etapa da reação. Desta forma foi dado especial destaque ao estudo destes intermediários.

Ambos os métodos (AM1 e PM3) indicaram a formação de um complexo π para os anéis ativados e desativados cuja energia de estabilização é menor do que a do complexo σ .

Com a finalidade de observar a influência de grupos substituintes no anel aromático, foram realizados cálculos com anéis aromáticos com grupos ativantes (orientadores orto e para) e desativantes (orientadores meta). A orientação encontrada está em concordância com os dados experimentais, contudo mostram uma estabilidade maior para a posição para, enquanto dados experimentais indicam que a posição orto é formada em maior quantidade.

Para simular efeitos de solvente, os cálculos foram repetidos empregando-se HNO_3 protonado (equivalente a NO_2^+ solvatado por uma molécula de água) como agente nitrante. Os resultados mostram que a solvatação estabiliza os intermediários contudo não afeta sensivelmente o ΔH da reação.

Correlação eletrônica (C.I.) estabiliza todos os estágios, exceto os complexos π .

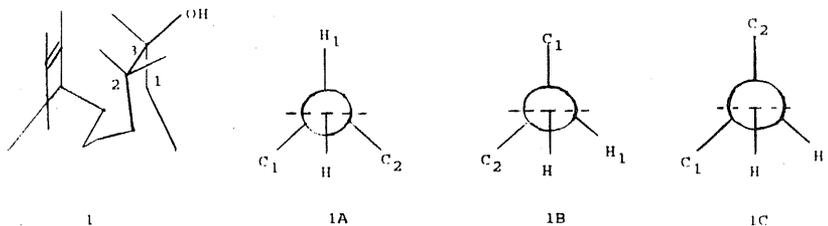
(CNPq e CAPES)

CÁLCULOS *AB INITIO* E EFEITOS DE HIPERCONJUGAÇÃO EM UMA SÉRIE REPRESENTATIVA DE ÁLCOOIS TETRACICLODODECANOS

José G. R. Tostes(PQ) - Depto de Físico-Química, José W. de M. Carneiro(PQ) - Depto de Química Geral e Inorgânica - Instituto de Química - Universidade Federal Fluminense, P. R. Seidl (PQ) - Escola de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro e Carlton. A. Taft(PQ) - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

palavras-chaves: HIPERCONJUGAÇÃO, SISTEMAS TENSIONADOS, CÁLCULOS *AB INITIO*

Cálculos *ab initio* STO-3G//STO-3G são utilizados para estudar efeitos hiperconjugativos em álcoois de uma série representativa de sistemas tetraciclododecanos. Estes sistemas exibem uma gama rica e complexa de efeitos tensionais devidos a fatores geométricos envolvendo ligações C-C e C-H. Estes efeitos podem influenciar padrões hiperconjugativos, tal como delineado em sistemas alcoólicos menores. O conceito de hiperconjugação pode ser invocado para racionalizar transferências de carga para ligações vizinhas. O sistema de interesse é X-C-O-H onde X é C ou H. A transferência de carga ocorre dos pares livres do oxigênio para ligações X-C adjacentes, desde que exista um alinhamento adequado. Abaixo é ilustrado um dos sistemas estudados, ao lado das projeções de Newman para os três mínimos obtidos por rotação em torno da ligação C-O, indicando átomos e ligações de interesse.



Como exemplo fornecemos resultados para as três conformações acima (átomo X/conformação: distância de ligação X-C₃; carga líquida em X): C₁/1A: 1,5635, -0,051; C₂/1A: 1,5681, -0,125; H₁/1A: 1,0890, +0,064; C₁/1B: 1,5566, -0,041; C₂/1B: 1,5683, -0,126; H₁/1B: 1,0932, +0,047; C₁/1C: 1,5627, -0,051; C₂/1C: 1,5627, -0,118; H₁/1C: 1,0928, +0,047. Em 1A C₁-H é a ligação não alinhada com o par livre (linha pontilhada), em 1B é C₁-C₃ e em 1C é C₂-C₃. Portanto, a menor ligação C₁-H e a carga mais positiva em H ocorrem em 1A; a menor ligação C₁-C₃ e a carga menos negativa em C₁ ocorrem em 1B; a menor ligação C₂-C₃ e a carga menos negativa em C₂ ocorrem em 1C. Este mesmo padrão de regularidade é recuperado nos sete sistemas restantes. (CNPq, PADCT).

UMA NOVA INTERPRETAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DO EFEITO DO SOLVENTE NA HARMANA

Alberto dos Santos Marques (PQ)*; Walter Mendes de Azevedo (PQ)**; Gianna de Souza Sorrentino Marques (PQ)*; João Bosco Lucena de Oliveira (PQ)*; Hermes Fernandes de Souza (PG)*

* Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Pb

† Departamento de Ciências Exatas, Centro de Formações de Professores, Universidade Federal da Paraíba, Campus V, Pb

** Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, Recife, Pe

palavras-chaves: SEMI-EMPÍRICOS; ALUCINÓGENO, EMISSÃO

O alucinógeno Harmana derivado do Indol (2,3 Benzopirrol) nas formas de base livre (B) e monoprotonada (BH⁺), foi estudado com as espectroscopias de absorção e emissão no estado estacionário e resolvida pelo tempo a 298 e 77 K. A (B) foi dissolvida em Metil Ciclo Hexano (MCH) e Etanol e a (BH⁺) em água. As análises espectrais auxiliadas pelos resultados dos cálculos de orbitais moleculares AM1 do MOPAC/6, HAM/3 e ZINDO, indicaram a existência das seguintes espécies: agregado molecular forte (AF); complexo ligado por ponte de hidrogênio (BOH) e monoprotonada (BH⁺). Os estados eletrônicos excitados de menores energias singlete, S₁, e triplete, T₁, da (BOH) são ¹(n,π)* e ³(π,π), sendo o S₁ assinalado como uma transferência de carga a longa distância, originária de uma transição entre o N do Pirrol e o N da Piridina, enquanto que da (BH⁺), ¹(π,π*) e ³(π,π*). O (BH⁺) e (B) dissolvidos em etanol e 2,2,2 trifluoroetanol respectivamente, mostraram emissões idênticas, indicando que o (BH⁺) perde o (H⁺). Concluiu-se que as espécies (AF), (BOH) e (BH⁺), têm características espectrais próprias e distintas uma das outras, a facilidade da Harmana de formar agregados, pode ter uma relação com a potência da droga; a existência de uma transição de transferência de carga em (BOH), pode ser relacionada com o modo de ação do alucinógeno.

Agradecimentos:
(CNPq)
(DQF-UFPE)
(PADCT)

EVIDÊNCIA ESPECTRAL DA ESPÉCIE EM AÇÃO DA HARMANA NUMA IMITAÇÃO DE MEMBRANA HIDROFÓBICA

Alberto dos Santos Marques (PQ)*; Walter Mendes de Azevedo (PQ)**; Gianna de Souza Sorrentino Marques (PQ)†; Hermes Fernandes de Souza (PG)*; Juracy Regis de Lucena Júnior (PG)*

* Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, Pb

† Departamento de Ciências Exatas, Centro de Formações de Professores, Universidade Federal da Paraíba, Campus V, Pb

** Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pe

palavras-chaves: SEMI-EMPÍRICOS; ALUCINÓGENO; EMISSÃO

A base livre (B) e o monócation (BH⁺) da Harmana (1-metil-9H-pirido[3,4-b] indol) foram estudados, em meios hidrofóbico e aquoso, com as espectroscopias de absorção 298K, emissão no estado estacionário e resolvida pelo tempo a 298 e 77K e cálculos de orbitais moleculares AM1 do MOPAC/6, HAM/3 e ZINDO. Através dos resultados experimentais e teóricos, foram determinados para as espécies(BH⁺) e o complexo ligado por ponte de hidrogênio, a natureza das transições, os estados emissores, a ordem relativa dos estado eletrônicos excitados e tempo de vida da fosforescência. As propriedades fotofísicas dessas espécies, indicam que elas podem ser usadas como provas fluorescentes diretas, para provar a dinâmica de desprotonação do (BH⁺) em misturas água/etanol, onde o etanol é um perturbador selecionado que representa o sítio associativo numa membrana hidrofóbica. Foi encontrado que o (BH⁺) ao entrar em contato com o álcool, desprotona-se e forma ponte de hidrogênio. A dinâmica de desprotonação tem grande importância para o entendimento do modo de ação desse tipo de alucinógeno.

Agradecimentos

(CNPq)
(PADCT)
(DQF-UFPe)

OS EFEITOS DO SUBSTITUINTES E DA TEMPERATURA NA FOTOFÍSICA DA ANILINA E ETOXI DERIVADOS.

Alberto dos Santos Marques (PQ); Margarida Carmo de Souza (IC).

Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, Campus I, João Pessoa Pb.

A anilina (A) e etoxi-derivados [orto(OD), meta(MD) e para(PD)], foram estudados com métodos semi-empíricos AM1, MOPAC e HAM/3. Os cálculos simulando a temperatura 300K para anilina em metilciclohexano, indicaram que o grupo NH_2 tem um ângulo de torção de 67° em relação ao benzeno, os estados eletrônicos excitados de menor energia singlete S_1 e triplete T_1 são (π, π^*) . Para os etoxi-derivados encontrou-se: (OD), $^1(n, \pi^*)_1$, $^3(\pi, \pi^*)_1$; (MD), $^1(\pi, \pi^*)_1$, $^3(\pi, \pi^*)_1$; e (PD), $^1(n, \pi^*)_1$, $^3(\pi, \pi^*)_1$. Os grupos NH_2 e etoxi apresentam os seguintes ângulos de torção 47° , 137° ; 21° , 20° e 60° , 30° , respectivamente. A 77K a anilina é planar e os estados S_1 e T_1 são $^1(n, \pi^*)$ e $^3(\pi, \pi^*)$. A 300K a anilina e derivados fluorescem, sendo que a inclusão dos substituintes aumenta a velocidade do cruzamento intersistema (CIS), aumentando a população do T_1 diminui o rendimento quântico da fluorescência (ϕ_F) dos derivados em relação ao (ϕ_F) da anilina devido as mudanças estruturais da molécula dos derivados, que favorecem a desativação não radiativa tipo conversão interna via T_1 . A 77K o estado S_1 da anilina é uma transição de transferência de carga de carga intramolecular envolvendo o grupo NH_2 e o benzeno, o ϕ_F é muito maior que o rendimento quântico da fosforescência. A planaridade da molécula diminui a velocidade do (CIS) e o aumento da não planaridade da molécula contribui para o aumento das transições eletrônicas proibidas por SPIN. Os Resultados teóricos estão de acordo com os resultados espectroscópicos obtidos da literatura.

AGRADECIMENTOS

CNPq - PIBIC/UFPB
PADCT.

ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DE AGLOMERADOS IÔNICOS DE $(\text{LiF})_n\text{Li}^+$ e $(\text{LiF})_n\text{F}^-$

Alexandre Braga da Rocha (IC), Elder Manhanini Fouraux(IC) e Carlos Eduardo Bielschowsky (PQ)

Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UFRJ

Cassia Ribeiro Possiano(PG) e Enio Silveira (PQ)

Departamento de Física da PUC/RJ

palavras-chaves : Aglomerados iônicos, fragmentação em superfície, cálculo Ab-Initio

Aglomerados iônicos $(\text{LiF})_n\text{Li}^+$ e $(\text{LiF})_n\text{F}^-$ são espécies químicas estáveis que podem ser produzidas pelo impacto de projéteis energéticos sobre um cristal de fluoreto de lítio. Com este objetivo fizemos incidir fragmentos de fissão (100 MeV) provenientes de uma fonte ^{252}Cf sobre um filme de LiF obtido por evaporação em vácuo. Os íons secundários emitidos após cada impacto foram analisados através de um espectrômetro de massa por tempo de voo.

Existem questões básicas relacionadas com a formação destes aglomerados. Quaisquer que sejam estes processos, como por exemplo, condensação após formação de plasma ou fragmentação de estruturas cristalinas, a estabilidade dos íons emitidos é um ponto fundamental. Neste sentido realizamos cálculos teóricos para a geometria de equilíbrio e energia total dos aglomerados em questão.

As geometrias de equilíbrio foram obtidas através de cálculos Hartree-Fock Ab-Initio (HF-SCF) com uma base de funções Gaussianas $6\text{-}31^{++}\text{G}$. Na determinação das geometrias de equilíbrio foram construídas várias superfícies de potencial partindo de hipóteses diversas. Também analisamos a dependência dos resultados com a base de funções gaussianas utilizadas, especialmente para o caso dos aglomerados iônicos negativos. Concluímos, comparando com bases maiores (onde incluímos um número apreciável de funções difusas) que a base $6\text{-}31^{++}\text{G}$ respondia bem às necessidades do problema. As energias totais na posição de equilíbrio para algumas espécies estão na tabela abaixo. No intuito de recuperar parte da correlação eletrônica, estamos realizando cálculos de Interação de Configurações com excitações simples e duplas (CI-SD).

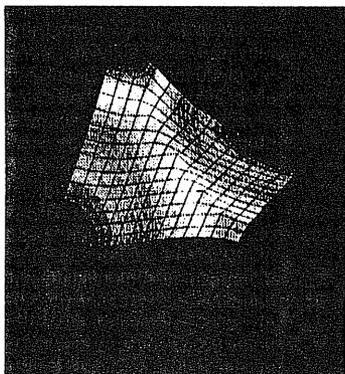
Espécie	Energia (Hartree)	Espécie	Energia (Hartree)
Li_2F^+	-114.290725908	LiF_2^-	-206.472645969
Li_3F^+	-221.321999108	Li_2F_3^-	-313.504758172

SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL PARA A DISSOCIAÇÃO DO FORMALDEÍDO NO ESTADO FUNDAMENTAL.

Leila Maria Mercê de Albuquerque(PG), Edilson Clemente da Silva(PQ),
Graciela Arbilla(PQ)
Departamento de Físico-Química. Instituto de Química. UFRJ

palavras-chaves: SUPERFÍCIE, ESTADO DE TRANSIÇÃO, FORMALDEÍDO

O estudo teórico e experimental da fotodissociação do formaldeído tem despertado crescente interesse nos últimos anos. A partir de dados espectroscópicos, C.Bradley Moore e colaboradores, determinaram a barreira de energia para dissociação ($\text{H}_2\text{CO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$) desde o estado fundamental como sendo 78,0 - 81,0 kcal/mol. , isto é muito perto do umbral de energia para o primeiro estado excitado.



Este trabalho tem como objetivo determinar a superfície de energia potencial (SEP) completa para a reação, as configurações e energias na região próxima ao ponto de sela, a configuração e energia do estado de transição e as constantes de velocidade microcanônicas $k(E)$ para a reação.

Inicialmente foi construída a SEP a nível HF, usando uma base Huzinaga-Dunning DZP. Como uma primeira aproximação ao problema foi mantida a simetria do formaldeído (C_{2v}), com o qual foi possível localizar a região do ponto de sela e determinar uma configuração próxima à do estado de transição. A partir dessa configuração foi localizado o estado de transição (C_s) usando o algoritmo de Cerjan e Miller, e foi obtida uma energia de ativação de 100 kcal/mol. Posteriormente foi levantada a SEP na região do ponto de sela e determinada a energia do estado de transição a nível CISD, resultando numa melhora de 6 kcal/mol no cálculo da barreira de energia.

Com os dados estruturais, as frequências de vibração e momentos de inércia obtidos para a molécula e o estado de transição foram calculadas as constantes de velocidade $k(E)$ usando a teoria RRKM.

Podemos concluir-se que a velocidade de dissociação é fortemente dependente da energia crítica da reação e, em muito menor medida, da configuração do estado de transição. Por sua vez a energia crítica para a reação muda até em 20 kcal/mol com o nível de cálculo o que leva a uma diferença de várias ordens de grandeza na constante de velocidade perto do umbral de dissociação.

Apoio: CNPq/FAPERJ.

COMPARAÇÃO DE MÉTODOS NUMÉRICOS PARA RESOLUÇÃO DE SISTEMAS QUÍMICOS NÃO-LINEARES NA ATMOSFERA URBANA.

André Silva Pimentel (IC) e Graciela Arbilla (PQ)
Departamento de Físico-Química. Instituto de Química.
Universidade Federal do Rio de Janeiro

palavras-chaves: TROPOSFERA, ALDEÍDOS, SIMULAÇÃO NUMÉRICA

Uma descrição apropriada da química da atmosfera urbana requer a elaboração de um modelo envolvendo um sistema de equações diferenciais ordinárias (ODE), não linear, acoplado e com um alto grau de rigidez. Assim, a natureza e implementação do método numérico, da matriz jacobiana e a escolha dos parâmetros de integração são muito críticos para atingir a convergência dos resultados em tempos de cálculo razoáveis.

Este trabalho tem como objetivo comparar as subrotinas LSODE, VODE e o pacote KINAL para resolução de ODE, e diferentes metodologias para resolver um modelo cinético para a atmosfera urbana, que inclui 32 espécies e 55 reações químicas elementares, assim como funções que descrevem as mudanças de temperatura, radiação solar e emissão de poluentes com o horário do dia.

LSODE e VODE são subrotinas abertas, escritas em FORTRAN 77, baseadas no método de Gear e no algoritmo BDF, que podem ser modificadas e incorporadas ao programa principal feito pelo próprio usuário. Já o programa KINAL é um pacote semi-fechado, escrito, também, em FORTRAN 77 e baseado no método Runge-Kutta-4-semi-implícito.

Os cálculos foram realizados num computador 486DX2, de 60 MHz. O desempenho da simulação para a evolução temporal das concentrações durante 24 horas nas condições ambientais correspondentes a uma região tropical, foi verificado através do tempo de CPU, do desvio dos resultados com relação à LSODE, considerado como padrão, e do número de entradas nas subrotinas que calculam a matriz jacobiana e as equações diferenciais ordinárias para atingir convergência em cada passo. Valores típicos para LSODE e VODE são 100 a 500 passos de integração e aproximadamente 8 segundos de CPU para a modelagem de 3600 segundos. Para KINAL esses valores ficam em torno de 200 passos e 15 segundos. O programa KINAL permitiu determinar, também, a importância relativa das etapas elementares e reduzir o modelo a um conjunto mínimo de 39 reações que reproduzem os resultados do modelo completo com um erro menor ao 1%. O modelo fornece resultados compatíveis com dados experimentais. Usando, por exemplo, valores típicos de concentração de ozônio e óxidos de nitrogênio, o modelo puramente químico fornece uma concentração de PAN de 2 ppbv para a atmosfera urbana. O modelo dinâmico fornece concentrações médias semelhantes, mas permite observar as variações com o horário do dia e as condições ambientais.

Pode-se concluir que a utilização do programa KINAL é relativamente fácil e fornece muita informação complementar, contudo mostra-se muito inflexível para o tratamento de sistemas muito complexos. Já LSODE e VODE fornecem resultados confiáveis e permitem a consideração de fenômenos físicos. Apoio: CNPq / FAPERJ

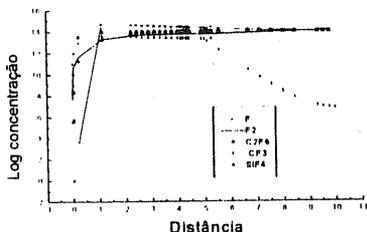
SIMULAÇÃO NUMÉRICA DAS REAÇÕES QUÍMICAS DE CORROSÃO DO SILÍCIO NUM PLASMA DE CF₄.

Glauco Favilla Bauerfeldt (IC) e Graciela Arbillia (PQ)
Departamento de Físico-Química. Instituto de Química.
Universidade Federal do Rio de Janeiro

palavras-chaves: SILÍCIO, CORROSÃO, SIMULAÇÃO NUMÉRICA

Os processos de corrosão de metais, semicondutores e isolantes são importantes nas indústrias de microeletrônica e microfabricação. Neste trabalho foi construído um modelo para descrever os processos químicos de corrosão de silício num plasma de CF₄.

O reator foi simplificado, sendo considerado um tubo cilíndrico no qual flui um pacote de gás, de forma que a distribuição radial seja uniforme. As coordenadas de espaço e tempo são trocadas, através da expressão de velocidade linear, e assim o problema é reduzido a um problema de valor inicial com equações diferenciais ordinárias dependentes do tempo. O plasma é considerado uma fonte de ionização que produz elétrons e ions. É tomado um valor médio para a energia dos elétrons, em tanto que o problema difusional é resolvido tratando o transporte de espécies ativas da fase gasosa à superfície reativa como uma média acima do volume total. O modelo químico considera 26 espécies químicas e 40 reações elementares (na fase gasosa, heterogêneas e de superfície).



Estes resultados, assim como os obtidos para outras condições, apresentam uma concordância satisfatória com os resultados experimentais e os cálculos de outros autores.

A análise de parâmetros e de importância das reações do modelo, mostra, inequivocamente, que os átomos de flúor são as espécies mais importantes na reação de corrosão, que na fase gasosa as reações das espécies neutras são as de maior peso em tanto que os fenômenos de transporte e de formação do polímero na superfície são dominantes no mecanismo global. Pode concluir-se que o modelo semi-empírico, ainda que considerando o fenômeno de fluxo em forma simplificada e parametrizando as quantidades desconhecidas, permite identificar os processos químicos dominantes e quantificar os efeitos de vários parâmetros de transporte e de reação química.

Apoio: CNPq / FAPERJ. G.Arbillia agradece ao Prof. Gerardo Gerson Bezerra de Souza (IQ/UFRJ) pelo apoio e o interesse neste trabalho.

O sistema de equações diferenciais foi resolvido, para diferentes condições de contorno, usando o método Runge-Kutta-4-semi-implícito. Na figura mostram-se, a modo de exemplo, alguns resultados para uma pressão total de 0,5 Torr, velocidade de fluxo de 24,73 cc STP/min, comprimento da região de plasma de 5,0 cm e energia média dos elétrons de 5 eV.

CÁLCULO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO VAPOR DE SOLUÇÕES AQUOSAS COM ELETRÓLITOS

Rosana Janot Martins¹(PQ), Adriana Fendt(IC), Márcio José Estillac de M. Cardoso²(PQ).

1- Departamento de Físico-Química, IQUFF, Morro do Valonguinho, 24020, Niterói-RJ.

2- Departamento de Físico-Química, IQUFRJ, Centro de Tecnologia, bloco A, sala 408, Cidade Universitária, 21949-900, Rio de Janeiro-RJ.

palavras-chaves: ELETRÓLITOS, EQUILÍBRIO LÍQUIDO-VAPOR, SOLUÇÕES AQUOSAS.

O modelo semi-empírico EUNI (Cardoso,1989) é uma combinação da expressão de Debye-Hückel com a equação UNIQUAC modificada e é utilizado para correlação e predição do efeito de eletrólitos no equilíbrio líquido-vapor de soluções eletrolíticas.

Este modelo foi usado para calcular pressões de vapor de soluções aquosas binárias de K_2SO_4 (0,0287-1,15 mol/Kg), Na_2SO_4 (0,371-3,018 mol/Kg), $MgSO_4$ (1,0-4,3 mol/Kg) e $MgCl_2$ (0,105-3,0 mol/Kg) a partir de dados experimentais de literatura, numa faixa de temperatura de 273 a 398 K.

Na equação EUNI encontram-se parâmetros de interação binária dependentes da concentração.

Estes parâmetros de interação binária foram estimados usando cerca de 220 pontos experimentais.

Os desvios obtidos entre os valores calculados e correspondentes valores experimentais, são comparáveis aos fornecidos por outros modelos existentes na literatura.

Sistema	desvio médio % EUNI	desvio médio % (Cisternas e Lam,1991)
Na_2SO_4	0.16	0.7
K_2SO_4	0.32	0.5
$MgSO_4$	0.35	0.3
$MgCl_2$	2.05	0.9

Referências Bibliográficas:

- Cardoso, M. J. E. de M.; Calculation of Phase and Chemical Equilibria in Electrolyte Systems, Tese de Doutorado, Denmark's Tekniske Højskole, 1989.
- Cisternas, L. A. e Lam, E. J.; Fluid Phase Equilibria 1991, 62, 11.

(Apoio financeiro : PIBIC/CNPq/UFRJ)

ESPECTROSCOPIA E CÁLCULOS SEMI-EMPÍRICOS DOS AMINOÁCIDOS: PROLINA, CISTEÍNA, SERINA E VALINA.

Eloi A. Silva Filho (PQ)¹ e José M. Pires (PQ)²

¹ Dep. Química - UFES, ² Dep. Física - UFES, Vitória - ES, Cep. 29060-970

palavras-chaves: AMINOÁCIDO, PROTEÍNA, CONFORMAÇÃO

Proteínas são macromoléculas ou biopolímeros, constituídas por vinte aminoácidos fundamentais, de maneira que se arranjam entre si, através de ligações covalentes (ligação peptídica ou amida) para formar a sequência de aminoácidos de uma determinada proteína, que é definida como sua estrutura primária. No presente trabalho foi feito um estudo teórico dos aminoácidos: Prolina (Pro), Cisteína (Cys), Serina (Ser) e Valina (Val) com o objetivo de verificar qual é a influência destes grupos funcionais na estrutura molecular da Tripsina. Os estudos foram realizados utilizando os dados experimentais de difração de raio-X, espectroscopia UV-VIS e infravermelho coletados da literatura e através de cálculos semi-empíricos (programa MOPAC). Os resultados mostraram que a análise da estrutura molecular destes grupos funcionais (Pro, Cys, Ser e Val) existentes na sequência primária da Tripsina é muito complexo e que dependem de outros tipos de interações, como por exemplo a ligação hidrogênio e interação hidrofóbica, que podem influenciar na estabilidade conformacional da proteína. Neste estudo observou-se que as estruturas moleculares da Pro, Cys, Ser e Val são estáveis, sendo que a prolina é a que mais influência na estabilidade conformacional da Tripsina provavelmente devido ao impedimento estérico provocado pela presença de sua estrutura cíclica.

(UFES, CAPES, CNPq)

DINÂMICA MOLECULAR DE SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS AQUOSAS: PROCESSOS DINÂMICOS NAS CAMADAS DE HIDRATAÇÃO.

Munir S. Skaf(PQ) e Léo Degreve(PQ)
Grupo de Simulação Molecular
Departamento de Química
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Universidade de São Paulo
14040-901 Ribeirão Preto, S.P., Brasil

palavras-chaves : DINÂMICA MOLECULAR, SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS, SOLVATAÇÃO

Os estudos dos processos dinâmicos que ocorrem em soluções eletrolíticas aquosas são importantes para a compreensão da estabilidade das camadas de hidratação e das propriedades de transporte iônico. Neste trabalho apresentamos resultados de simulações de Dinâmica Molecular de soluções eletrolíticas aquosas (modelos TIP4P ou SPC para a água) à diluição infinita para os íons Li^+ , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , F^- e Cl^- , com ênfase especial para os tempos de permanência das moléculas de água nas duas primeiras camadas de hidratação. Foi encontrado que as moléculas de água na primeira camada de hidratação dos íons Li^+ , Na^+ , Fe^{2+} e Fe^{3+} permanecem nesta camada por tempos superiores a 300ps, havendo raras trocas de moléculas com a segunda camada. Para íons com menor densidade de carga tais como K^+ , F^- e Cl^- , os tempos de residência são cerca de duas ordens de magnitude menores, ocorrendo troca contínua de moléculas entre a região que define a primeira camada e o seio da solução. As diferenças entre os tempos de residência nas camadas de hidratação destes íons esta relacionada à estabilidade energética e à estrutura das respectivas camadas. Estes resultados foram utilizados na interpretação das mobilidades iônicas destas soluções.

CNPq, FAPESP

MODELOS DE SPINS PARA MICROEMULSÕES

Ivana Aparecida Borin^{a,b} (PG) e Munir S. Skaf^b (PQ)

^a Instituto de Química de São Carlos
Universidade de São Paulo
13560-970 São Carlos, SP, Brasil

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

palavras-chaves: MICROEMULSÕES, MODELOS DE SPINS, FATORES DE ESTRUTURA

Microemulsão é um termo genérico que denota misturas líquidas altamente organizadas constituídas por água, óleo e agentes tensoativos, geralmente presentes em baixas frações molares (< 15%). Estes sistemas apresentam inúmeras propriedades especiais com relação à sua estrutura e estabilidade de fases devido à forte tendência das moléculas tensoativas em formar monocamadas interfaciais separando regiões predominantemente ocupadas por moléculas de água de um lado da interface e por moléculas de óleo do outro. Devido à complexidade destes sistemas do ponto de vista molecular, têm sido introduzidos modelos simplificados baseados em spins clássicos distribuídos em redes discretas, a fim de estudar as propriedades estruturais e do diagrama de fases destes sistemas a nível microscópico. Neste trabalho apresentamos os principais modelos de spins para microemulsões, bem como algumas propriedades de seus diagramas de fases e suas principais características estruturais, fornecidas pelos fatores de espalhamento, os quais são comparados com dados experimentais de difração de nêutrons.

CNPq, FAPESP

FENÔMENOS PERCOLATIVOS EM MICROEMULSÕES E SUAS RELAÇÕES COM AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Ivana Aparecida Borin^{a,b} (PG) e Munir S. Skaf^b (PQ)

^a Instituto de Química de São Carlos

Universidade de São Paulo

13560-970 São Carlos, SP, Brasil

^b Grupo de Simulação Molecular

Departamento de Química

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Universidade de São Paulo

14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brasil

palavras-chaves: MICROEMULSÕES, MODELOS DE SPINS, PERCOLAÇÃO

Sistemas de microemulsões apresentam súbitas variações em suas propriedades físico-químicas (e.g., condutividade elétrica, viscosidade) em função de parâmetros, tais como a temperatura, salinidade e a composição da mistura, dentre outros. Estas variações têm sido interpretadas experimentalmente como transições percolativas que ocorrem no sistema. Do ponto de vista teórico, tais transições podem ser estudadas através de modelos microscópicos de spins introduzidos recentemente. Neste trabalho, apresentamos um formalismo bastante abrangente que permite investigar os limiares de percolação para quaisquer dos componentes da mistura como funções dos parâmetros acima mencionados para diversos modelos de spins para microemulsões. Estudamos, em particular, os limiares de transição percolativa na fase desordenada para o modelo de Schick e suas relações com as mudanças estruturais desta fase. Nossos resultados foram comparados qualitativamente com resultados experimentais para estas transições.

CNPq, FAPESP

DINÂMICA MOLECULAR DE MISTURAS AQUOSAS DE METANOL: PROPRIEDADES DIELÉTRICAS VIA ESTRUTURA INTERMOLECULAR

Munir S. Skaf^a (PQ) e Branka M. Ladanyi^b (PQ)

^a Grupo de Simulação Molecular
Departamento de Química

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Universidade de São Paulo
14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brasil

^b Chemistry Department
Colorado State University
80523 Fort Collins, CO, E.U.A

palavras-chaves: DINÂMICA MOLECULAR, MISTURAS DE ÁGUA-METANOL, PROPRIEDADES DIELÉTRICAS

No estudo de reações químicas envolvendo processos intramoleculares de transferência eletrônica em solutos imersos em soluções polares, é comum o uso de solventes polares mistos de diferentes composições como meio de reação de polaridade, e portanto, de constante dielétrica variável. Entretanto, o comportamento dielétrico da mistura, depende dos detalhes microscópicos do solvente e da sua estrutura intermolecular. Neste aspecto, misturas de líquidos com ligações de hidrogênio são particularmente importantes devido às fortes interações intermoleculares que estes líquidos apresentam. Neste trabalho empregamos simulações de Dinâmica Molecular para estudar as propriedades dielétricas estáticas de misturas de água-metanol de diferentes composições. Introduzimos uma técnica alternativa para o cálculo destas propriedades, a qual se baseia nas projeções de simetria dipolar das funções de distribuição de pares. Esta técnica alternativa é muito econômica, requerendo simulações cerca de vinte vezes mais curtas do que aquelas necessárias para se determinar propriedades dielétricas pelo método convencional. Estudamos, entre outros, o comportamento das projeções de simetria dipolar no espaço real, os fatores de correlação de Kirkwood e os tensores de permissividade dielétrica como funções da composição.

FAPESP, National Science Foundation (E.U.A)

DINÂMICA MOLECULAR DE MISTURAS AQUOSAS DE METANOL: CORREÇÕES QUÂNTICAS AO ESPECTRO F.I.R

Munir S. Skaf^a (PQ) e Branka M. Ladanyi^b (PQ)

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

^b Chemistry Department
Colorado State University
80523 Fort Collins, CO, E.U.A

palavras-chaves: DINÂMICA MOLECULAR, MISTURAS DE ÁGUA-METANOL, ESPECTRO INFRAVERMELHO LONGÍNQUO

Nos últimos anos tem havido interesse crescente por parte de químicos teóricos e experimentais a respeito dos processos moleculares dinâmicos responsáveis pela relaxação dielétrica de solventes associativos e suas misturas. Pesquisas nesta área têm sido particularmente estimuladas devido à necessidade de se compreender a dinâmica de reorientação molecular nestes sistemas e a relação das flutuações da polarização do solvente, caracterizadas pela relaxação dielétrica, com os efeitos dinâmicos do meio em reações de transferência eletrônica foto-excitadas de cromóforas em solução polar. O espectro infravermelho longínquo é uma das medidas mais acessíveis experimentalmente que permite investigar a dinâmica da polarização nestes sistemas. Neste trabalho apresentamos resultados de simulação de Dinâmica Molecular para estes espectros em misturas de água-metanol. Determinamos a estrutura das bandas do coeficiente de absorção em função da composição da mistura à temperatura ambiente através das funções de correlação de dipolo clássicas e calculamos correções quânticas ao espectro. Encontramos que estas correções introduzem importantes mudanças na posição e no formato das bandas para frequências maiores que 200 cm^{-1} .

FAPESP, National Science Foundation (E.U.A)

CORRELAÇÕES ORIENTACIONAIS E PROPRIEDADES DIELÉTRICAS DE *DMSO* VIA SIMULAÇÕES DE DINÂMICA MOLECULAR

Munir S. Skaf (PQ)
Grupo de Simulação Molecular
Departamento de Química
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Universidade de São Paulo
14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brasil

palavras-chaves: DINÂMICA MOLECULAR, *DMSO*, CORRELAÇÕES ORIENTACIONAIS,
PROPRIEDADES DIELÉTRICAS

Dimetil-sulfóxido (*DMSO*) líquido e misturas aquosas de *DMSO* são amplamente usados como solventes em diversas áreas da química e da bioquímica devido propriedades físico-químicas únicas que estes líquidos apresentam. Tais propriedades resultam do forte caráter associativo, especialmente quando em solução aquosa, exibido pelas moléculas do *DMSO*. Vários modelos moleculares para este líquido têm sido propostos e estudados na literatura no tocante às suas propriedades termodinâmicas e estruturais. Recentemente têm havido algumas controvérsias com relação à ordem orientacional das moléculas a curto alcance. Neste trabalho, empregamos simulações de Dinâmica Molecular, juntamente com uma técnica que havíamos introduzido no contexto de misturas aquosas de metanol, a fim de estudarmos correlações orientacionais de Kirkwood de curto e longo alcances para três modelos de *DMSO*. De posse destas correlações, determinamos também suas propriedades dielétricas estáticas em função do vetor de onda. Encontramos que os três modelos de *DMSO* representam um líquido com elevado grau de correlação orientacional, mas estas correlações são ainda inferiores àquelas exibidas por líquidos com ligações de hidrogênio. Os valores das constantes dielétricas para os modelos estudados estão em bom acordo com resultados experimentais.

FAPESP

EFEITOS DO SOLVENTE EM REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA ELETRÔNICA EM MISTURAS DE ÁGUA-METANOL: DINÂMICA DE RUPTURA E FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

Munir S. Skaf^a (PQ) e Branka M. Ladanyi^b (PQ)

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

^b Chemistry Department
Colorado State University
80523 Fort Collins, CO, E.U.A

palavras-chaves: DINÂMICA MOLECULAR, MISTURAS DE ÁGUA-METANOL, DINÂMICA DE SOLVATAÇÃO

Efeitos dinâmicos do solvente em reações de transferência intramolecular de carga em cromóforas em solução tem sido objeto de intensas atividades de pesquisa no últimos anos devido aos avanços na tecnologia de lasers de pulsos ultra-rápidos. Reações adiabáticas de transferência eletrônica em moléculas foto-excitáveis são, em geral, contraladas pelos processos dinâmicos do solvente ao redor do sítio de reação. Em líquidos associativos e suas misturas, estes processos são extremamente rápidos devido à dinâmica libracional decorrente das ligações de hidrogênio e de suas rupturas após a foto-excitação da cromófora de prova. Neste trabalho, empregamos simulações de Dinâmica Molecular a fim de estudarmos em maiores detalhes a dinâmica de solvatação de misturas aquosas de metanol correspondente a um modelo de reação de transferência eletrônica, bem como sua relação com a dinâmica de ruptura e formação de ligações de hidrogênio entre soluto e solvente. Encontramos que as rupturas destas ligações após a excitação da cromófora ocorrem em escalas temporais muito curtas (< 20 fs), enquanto que a formação de novas pontes governam a dinâmica de solvatação para tempos longos (> 800 fs).

FAPESP, National Science Foundation (E.U.A)

PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE MISTURAS DE ÁGUA-METANOL AO REDOR DE UM SOLUTO DIATÔMICO

Munir S. Skaf(PQ) e Marcos R. Lourenzoni (IC)
Grupo de Simulação Molecular
Departamento de Química
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Universidade de São Paulo
14040-901 Ribeirão Preto, SP, Brasil

palavras-chaves: DINÂMICA MOLECULAR, MISTURAS DE ÁGUA-METANOL, ESTRUTURA AO REDOR DE SOLUTO

Reações adiabáticas de transferência eletrônica em moléculas foto-excitáveis em solução são, em geral, controladas pelos processos dinâmicos do solvente ao redor do sítio de reação. Estes por sua vez, dependem das características moleculares do solvente e também da maneira como suas moléculas se distribuem ao redor do soluto de prova, ou seja das propriedades estruturais do solvente ao redor do sítio de reação. Em nosso laboratório temos investigado diversas propriedades relacionadas à dinâmica de solvatação em misturas aquosas de metanol de diferentes composições. Neste trabalho calculamos por simulação de Dinâmica Molecular as diversas funções de distribuição de pares entre os sítios de um soluto diatômico de prova e os sítios das moléculas de água e metanol a fim de compreendermos a distribuição relativa do solvente ao redor deste soluto para estas misturas.

FAPESP, PIBIC/CNPq

A SEGUNDA CAMADA DE HIDRATAÇÃO DO ÍON FLUOR EM SOLUÇÃO AQUOSA

Léo Degreuve(*) (PQ), Clovis Quintale Junior(**) (PQ), Marcio Antonio Duarte(*) (IC)

(*) Grupo de Simulação Molecular
Departamento de Química

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

14040--901 Ribeirão Preto, S.P., Brasil

(**) Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnológicas
Universidade de Ribeirão Preto-UNAERP
14096--380 Ribeirão Preto, S.P., Brasil

palavras-chaves : SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS, CAMADAS DE HIDRATAÇÃO, SIMULAÇÃO MOLECULAR

As estruturas de camadas de solvatação de ânions não são bem conhecidas. Em trabalhos anteriores demonstramos que o uso de funções de distribuição multi-variáveis permite esclarecer muitas características de estruturas de hidratação. No presente trabalho aplicamos estas funções ao estudo estrutural das camadas de solvatação do íon fluoreto. Os dados foram obtidos por simulação de Monte Carlo, no ensemble NpT , em sistemas constituídos de um íon imerso em água TIP4P. A primeira camada de solvatação do íon fluoreto, até o primeiro mínimo da função de distribuição radial, apresenta na sua estrutura 6 moléculas de água com os oxigênios nos vértices de um octaedro e com as ligações OH dirigidas uma na direção do íon e a outra para o fluido exterior. A estrutura externa ao redor dessa primeira camada de solvatação, que é a região que faz a interface entre a primeira camada estruturada de forma muito diferente do líquido homogêneo e o próprio fluido homogêneo, é denominada segunda camada de solvatação. Esta segunda camada apresenta 18 moléculas de água na sua composição estrutural, sendo que cada molécula de água da primeira forma três ligações de hidrogênio com as moléculas da segunda camada, uma através do seu segundo hidrogênio e as duas outras através dos hidrogênios das águas da segunda camada.

CNPq-FAPESP

A SEGUNDA CAMADA DE HIDRATAÇÃO DO ION LÍTIO EM SOLUÇÃO AQUOSA

Léo Degreève(*) (PQ), Clovis Quintale Junior(**) (PQ),

Eliane Umeda(**) (IC), Vânia Maria de Pauli(*) (IC)

(*) Grupo de Simulação Molecular

Departamento de Química

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Universidade de São Paulo

14040-901 Ribeirão Preto, S.P., Brasil

(**) Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnológicas

Universidade de Ribeirão Preto-UNAERP

14096-380 Ribeirão Preto, S.P., Brasil

palavras-chaves : SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS, CAMADAS DE SOLVATAÇÃO, SIMULAÇÃO MOLECULAR

Foi demonstrado recentemente que o uso de funções de distribuição multivariáveis constitui um poderoso meio de estudar detalhes estruturais de camadas de hidratação de íons. Tais funções são agora aplicadas a análise de um pequeno cátion monovalente (Li^+) objetivando esclarecer o papel da segunda camada de hidratação e sua interrelação com a primeira e com o meio externo. Elas foram geradas via simulações de Monte Carlo de sistemas constituídos por um íon em água, modelada como TIP4P. As primeira e segunda camadas de solvatação são definidas, no presente trabalho, até o primeiro mínimo da função de distribuição radial íon-oxigênio, e entre o primeiro e o segundo mínimo respectivamente. Dessa forma, a primeira camada de hidratação do lítio apresenta uma estrutura octaédrica com o momento dipolar da molécula de água apontando para fora da estrutura octaédrica. A segunda camada de hidratação é constituída de 12 moléculas de água que formam ligações de hidrogênio com as moléculas da primeira camada, com uma estrutura tetraédrica truncada. Aparentemente a segunda esfera de hidratação possui uma estrutura bastante próxima da estrutura da água propriamente dita.

CNPq, FAPESP

ENERGIAS CONFIGURACIONAIS NA HIDRATAÇÃO DOS ÍONS FERROSO E FÉRRICO.

Léo Degrève(*) (PQ), Clovis Quintale Junior(**) (PQ)

(*) Grupo de Simulação Molecular

Departamento de Química

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto

Universidade de São Paulo

14040-901 Ribeirão Preto, S.P., Brasil

(**) Centro de Ciências Exatas, Naturais e Tecnológicas

Universidade de Ribeirão Preto-UNAERP

14096-380 Ribeirão Preto, S.P., Brasil

PALAVRAS CHAVES : SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS, CAMADAS DE HIDRATAÇÃO, SIMULAÇÃO MOLECULAR

Os complexos do Fe(II) apresentam uma estabilidade maior que aqueles do Fe(III) em soluções aquosas apesar de possuírem uma carga iônica menor. Este comportamento deve ser relacionado com a estabilidade das camadas de hidratação destes íons. Dados obtidos por simulações de Monte Carlo destes íons em água TIP4P mostram que eles apresentam pelo menos duas camadas de hidratação como pode ser observado das funções de distribuição radial íon-água. Os perfis da energia das moléculas de água em função da distância até o íon mostram um mínimo profundo correspondendo à primeira camada enquanto que nenhuma particularidade permite detectar a existência de uma segunda camada. Por este motivo, a energia configuracional foi desmembrada nos seus componentes água-água e água-íon. Estas energias mostram repulsões extremamente fortes entre as águas compensadas pela forte atração do íon. A conseqüente falta de estabilidade é mais pronunciada no caso do Fe(III) o que explica a menor estabilidade dos seus complexos em relação àqueles do Fe(II).

CNPq, FAPESP

ALGUMAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE POLÍMEROS FORMADOS POR DOIS TIPOS DE MONÔMEROS.

Valdir Pereira Nunes(IC), Demetrius Profeti(IC), Léo Degrève(PQ)
(*) Grupo de Simulação Molecular
Departamento de Química
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Universidade de São Paulo
14040-901 Ribeirão Preto, S.P., Brasil

palavras-chaves : ESTRUTURA DE POLÍMEROS, SIMULAÇÃO MOLECULAR

O estudo de sistemas físico-químicos por simulação computacional é crescente, permitindo uma melhor compreensão de fenômenos outrora difíceis de serem abordados. Este trabalho visa o estudo da conformação de polímeros não ramificados modelados por monômeros esféricos e rígidos em função do ângulo de ligação entre os monômeros com ângulos de ligação, θ , constantes. Diferentes classes de polímeros foram construídas usando N monômeros (N variando de 10 a 300) alternados com diâmetros unitários, $d_1=1$, e d_2 variando de 1 até 2; θ variando de 60° a 170° . As distâncias ponta-a-ponta, $S(\theta, d_2, N)$ e o raio de giração, $R(\theta, d_2, N)$ apresentam a seguinte dependência : $X=A(X, \theta, d_1/d_2) \cdot (N-1)^{-\alpha(X, \theta)}$, onde $X=R, S$. $A(S, \theta, d_1/d_2)$ e $A(R, \theta, d_1/d_2)$ com máximos em 160° e 150° respectivamente. Os $\alpha(S, \theta)$ e $\alpha(R, \theta)$, apresentam um mínimo em 130° e 120° respectivamente. $A(S, \theta, d_1/d_2)$ e $A(R, \theta, d_1/d_2)$ crescem linearmente com d_2/d_1 para cada θ . Os coeficientes angulares de $A(S, \theta, d_1/d_2)$ ou $A(R, \theta, d_1/d_2)$ em função dos ângulos tem comportamentos semelhantes. Os polímeros com ângulos θ entre 150° e 160° tem o os maiores raios de giração e maiores distâncias ponta a ponta relativos.

CNPq-FAPESP11

ESTRUTURA DE SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS EM MICROCANAIS POR MONTE CARLO

Sérgio Modesto Vechi (PG) e Léo Degrève (PQ)
Grupo de Simulação Molecular
Departamento de Química
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Universidade de São Paulo
14040-901 Ribeirão Preto, S.P., Brasil

palavras-chaves : CANAIS IÔNICOS, SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS, SIMULAÇÃO MOLECULAR.

Há um número muito grande de sistemas nos quais poros de dimensões moleculares desempenham um papel importante nas propriedades de membranas biológicas. Entre estes sistemas estão os canais iônicos que são responsáveis pelo transporte de íons através de membranas celulares. O objetivo deste trabalho é obter informações a respeito do comportamento de sistemas íon-água em microporos a fim de determinar a influência da estrutura do meio nas propriedades de transporte em canais iônicos. Para tal foi utilizado um modelo rígido para o microporo, um modelo primitivo para os íons e o modelo SP3 para a água. Os dados foram obtidos via simulação de Monte Carlo. No interior do canal, os íons se encontram o mais afastado possível uns dos outros encontrando-se dipostos preferencialmente em posições alternadas em relação ao eixo do canal. O vetor momento dipolar da água se encontra disposto paralelo ao eixo do canal e dirigido na direção do íon. Tanto a água como os íons se encontram predominantemente adsorvidos na parede do canal. Pode-se concluir que, neste sistema simples, a minimização da energia configuracional, obtida pela minimização das interações eletrostáticas resulta em propriedades importantes para o transporte de íons.

CNPq, FAPESP

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF PEPTIDES AT WATER/MEMBRANE INTERFACE.

^{1,3}Pedro G. Pascutti (PG), ²Kleber C. Mundim (PQ),
¹Amando S. Ito (PQ) and ³Paulo M. Bisch (PQ).
¹Instituto de Física - USP
²Instituto de Física - UFBA
³Instituto de Biofísica - UFRJ

KEY WORDS: MOLECULAR DYNAMICS, HYDROPHOBICITY, α -MSH

Software has been developed to simulate molecular dynamics at water/membrane interfaces based on a parameterized classical force field. The difference in the electrical polarisability between the aqueous and the hydrocarbon phases allows the water/membrane interface to be described by a discontinuity in the dielectric constant. The electrostatic intra-molecular interactions are renormalized making use of "image methods" to take into account this surface of dielectric discontinuity. A fictitious charge is placed in the opposite phase and its distance and value are determined by the electrical boundary conditions at the surface.

Results are shown for the peptides Ac-KKKK-NH₂, Ac-HFRW-NH₂, PLLKLLQKLLQKLFKQKQ (a typical amphiphilic peptide) and Ac-SYSMEHFRWGKPV-NH₂ (the α -MSH, α -melanocyte stimulating hormone). According to the hydrophobic character of each structure, its trajectories are towards the higher or the lower dielectric constant medium. Amphiphilic molecules stay at the interface. The potential energies enhanced, decreases or presents a minimum at the interface. Further, the patterns of molecular migration and partitioning depend on the initial conformation. Conformational changes when peptides crosses the interface were monitored and were attributed mainly to the displacement of local minima.

financial support: CAPES, CNPq and FUJB

MULTIPLICIDADE E INSTABILIDADES DE SOLUÇÕES HARTREE-FOCK

Dardenne, L. E. (PG)*; Makiuchi, N. (PQ)*;
Malbouisson, L. A. (PQ)*, Vianna, J. D. M. (PQ)*
* Departamento de Física, Universidade de Brasília
* Instituto de Física, Universidade Federal da Bahia

palavras-chaves : Soluções Hartree-Fock, Instabilidades, Convergência SCF

Neste trabalho apresentamos um estudo de instabilidades, multiplicidade e convergência de soluções Hartree-Fock (HF) para os sistemas diatômicos H_2 , LiH, CH, C_2 e N_2 . Foram realizados cálculos *ab initio* utilizando o procedimento SCF puro, com regras de ordenamento *aufbau* e *não-aufbau*, e Método Algébrico [1] para a resolução das equações de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) e Hartree-Fock-Pople-Nesbet (HFPN). No estudo de estabilidade das múltiplas soluções encontradas, utilizou-se como critério o método desenvolvido por Malbouisson e Vianna [2]. Restringimos nosso estudo aos tipos de instabilidades conhecidos na literatura como CDW e ASDW de acordo com a classificação de Fukutome [3].

Nossos resultados mostram que através do Método Algébrico é possível encontrar uma série de soluções HF as quais não foram possíveis de serem encontradas através do procedimento SCF usual. No que se refere à classificação destas soluções como pontos de extremo dos funcionais de HFR e HFPN verificou-se a presença de mínimos somente associados à regra de ordenamento *aufbau*. Em todos os sistemas estudados estes mínimos estão associados às soluções de mais baixa energia e de valor máximo de S^2 na assíntota de dissociação, sendo que nos sistemas H_2 , LiH e CH observou-se a presença de apenas um mínimo para cada distância interatômica, as demais soluções sendo classificadas como Pontos de Sela.

A partir dos resultados obtidos conclui-se que a convergência em cálculos HF utilizando o procedimento SCF, puro ou não, com regra de ordenamento usual *aufbau*, pode nos levar a soluções classificadas como Pontos de Sela o que contradiz a "demonstração" de Contreras e Facelli [4].

- [1]- J. Chim. Phys. 87, 2017 (1990)
- [2]- J. Math. Chem. 13, 317 (1993)
- [3]- Int. J. Quantum Chem. 20, 955 (1981)
- [4]- J. Chem. Phys. 77 (2), 1076 (1982)
J. Chem. Phys. 79 (7), 342 (1983)

(Projeto parcialmente financiado pelo CNPq)

USING QUANTUM CHEMISTRY TO PREDICT SOLUBILIZATION IN DETERGENT MICELLES

João P. S. Farah (PQ), Gilson A. R. Lima (PG) & Frank H. Quina (PQ),
Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

palavras-chaves: CÁLCULOS SEMI-EMPÍRICOS, SOLUBILIDADE, MICELAS

One of the most fundamental properties of aqueous micellar solutions is their ability to solubilize a wide variety of organic solutes with quite distinct polarities and degrees of hydrophobicity. Although incorporation coefficients (K_S) for micelle-water partitioning of solutes can be measured experimentally, very little is known about the relationship between the molecular structure of the solute and its affinity for a given detergent micelle. Recently, we have shown (Quina, Alonso & Farah, *J. Phys. Chem.*, **1995**, in press) that linear solvation free energy relationships (LSERs) of the type (Abraham, *Chem. Soc. Rev.*, **1993**, *22*, 73):

$$\log K_S = c + a \alpha_2 + b \beta_2 + p R_2 + d \pi_2^* + e V_X$$

successfully correlate K_S values for solubilization of non-ionic solutes by detergent micelles and by detergent-polymer aggregates. In all cases, incorporation is strongly favored by increasing solute molar volume (V_X) and strongly disfavored by increasing solute hydrogen bond basicity (β_2). A major limitation of this LSER is that the requisite medium-insensitive parameters for solute hydrogen bond acidity (α_2) and basicity (β_2), polarizability (R_2) and dipolarity (π_2^*) have to be determined experimentally for each solute of interest.

In this work, we show that K_S values can be estimated directly from solute molecular structure by using LSERs of the form:

$$\log K_S = c + a |q_+| + b |q_-| + h E_{\text{HOMO}} + k E_{\text{LUMO}} + d \pi_2 + e V_X$$

The quantum chemical "surrogate" parameters (Cramer et al., *Acc. Chem. Res.*, **1993**, *26*, 599), which include specific atomic charges (q_+ of the most positive hydrogen; q_- of the most negative heteroatom), polarizabilities (π_2) and HOMO/LUMO energies of the solute, are readily obtained from semi-empirical (AM1 or PM3) calculations on the solute. Solubilization in micelles and detergent-polymer aggregates is strongly favored by increasing solute molar volume (V_X) and strongly disfavored by increasing $|q_-|$. LSERs based on quantum chemical surrogate parameters thus provide a convenient tool for predicting solubilities in organized media from solute molecular structure.

(Financial support: FAPESP, PADCT-FINEP; Computational facilities: CESUP-UFRGS; CENAPAD-SP/UNICAMP; LSI-Poli-USP; CCE-USP)

Molecular Geometry Optimization with Genetic Algorithm and Simulated Annealing: a Comparative Study.

Arnaldo Dal Pino Jr., Mauricio Ruy Lemes, Carlos Renato Zacharias*
ITA - Depto. Física, São José dos Campos
(*UNESP - DFQ - Guaratinguetá

We present two methods for reliably determining the ground state geometry of molecular systems. The first method is based on a genetic algorithm, which operates on a population of candidate structures to produce new candidates with lower energies. We have developed mating and mutation procedures adequate to investigate molecular geometries. The second method is the simulated annealing which is statistically guaranteed to find the global minimum. Both procedures can be applied, in principle, to any model potential that yields the total energy of the molecular structure. In particular, we chose a Tight Binding Molecular Dynamics method, because it provides a reliable model of atomic energy, contains the quantum mechanics of bond formation, and is relatively undemanding of computing resources. We applied both optimization methods to small silicon clusters in order to compare their performance. We conclude that both approaches perform equivalently and that a mixed algorithm can perform even better.

CÁLCULO DO PARÂMETRO DE ANIQUILAÇÃO Z_{eff} E RESSONÂNCIAS DE FESHBACH NO ESPALHAMENTO DE PÓSITRON POR MOLÉCULAS

José Silvério Edmundo Germano
Dept. de Física do Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA/CTA
Euclimar Passos da Silva
Dept. de Física da Univ. Federal do Ceará - UFCe
Marco A. P. Lima
Instituto de Física Gleb-Wataghin, Unicamp.

Recentemente, implementamos uma versão do Método Multicanal de Schwinger (MMS)[1], denominada Método Multicanal de Schwinger para Pósitrons[2] (MMSP), que permite efetuar cálculos de seções de choque no problema de espalhamento de pósitrons de baixa energia por alvos moleculares que não possuam qualquer restrição com respeito a geometria molecular. Baseado no MMSP desenvolvemos uma técnica que permite usar a função de onda de $(N+1)$ partículas para calcular o parâmetro de aniquilação Z_{eff} [3], parâmetro esse que fornece o número de elétrons efetivos que participam do processo de aniquilação de pósitrons em ambientes moleculares. Foi verificado por Iwata[4] que na temperatura ambiente o valor do parâmetro de aniquilação Z_{eff} é algumas ordens de grandeza maior do que o valor clássico esperado. Só para se ter uma idéia dos números envolvidos, para a molécula de etileno que tem 16 elétrons foi medido por Iwata[4] um Z_{eff} de 1200. Na primeira parte desse trabalho, efetuaremos cálculos de Z_{eff} para vários sistemas poliatômicos, tais como CH_4 (metano), C_2H_4 (etileno) e etc. Na segunda parte, usaremos o MMSP para estudar o decaimento de ressonâncias de Feshbach no espalhamento de pósitrons pela molécula de hidrogênio. Verificando o que ocorre para simetria global Σ_g , encontramos fortes acoplamentos entre alguns dos vários estados possíveis do sistema composto ($e^+ + H_2$). Tais acoplamentos produzem em algumas situações, ressonâncias extremamente finas (da ordem de milésimos de eV). Para essas ressonâncias encontramos valores de Z_{eff} da ordem de 150, isto é, mais do que 10 vezes maior do que o valor para temperatura a ambiente[3].

[1] - K. Takatsuka and V. McKoy, Phys. Rev. A 30, 1734 (1981).

[2] - José S. E. Germano and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A 47, 3976 (1993).

[3] - Euclimar P. da Silva, José S. E. Germano and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A 49, 1527 (1994).

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

INTERPRETAÇÃO QUIMIOMÉTRICA DAS FREQUÊNCIAS HARMÔNICAS VIBRACIONAIS E INTENSIDADES DO INFRAVERMELHO RESULTANTES DE CÁLCULOS *ab initio* PARA CH_4 E SiH_4

Roy Edward Bruns (PQ) e Anselmo Elcana de Oliveira (PG)
Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP/SP

Palavras-chaves: PLANEJAMENTO FATORIAL, FREQUÊNCIAS VIBRACIONAIS, *AB INITIO*.

Utilizando-se dos métodos estatísticos de planejamento fatorial e análise de componentes principais, foram realizados cálculos *ab initio*, com o efeito de interpretar a influência de quatro fatores: o conjunto de base (6-31G e 6-311G), a inclusão de funções difusas e de polarização, e o efeito da correlação eletrônica de 2ª ordem (MP2) nos valores das intensidades no espectro de infravermelho e das frequências harmônicas vibracionais para as moléculas de $\text{CH}_4(g)$ e $\text{SiH}_4(g)$.

Com base em um planejamento fatorial em dois níveis, 32 cálculos *ab initio* foram necessários para investigar os quatro fatores. Estes cálculos foram realizados com o programa Gaussian 92 em estações de trabalho RISC 6000 no CENAPAD/SP.

A análise fatorial revelou que, de todos os fatores, a utilização de funções difusas não demonstra nenhum efeito significativo para os valores das intensidades e frequências harmônicas vibracionais das moléculas. A utilização de funções de polarização e do efeito de correlação eletrônica (MP2) apresenta o mesmo padrão para ambas as moléculas porém, com tendências opostas. Apenas um efeito significativo de segunda ordem entre correlação eletrônica/função de polarização foi verificado para as frequências vibracionais do metano. Além deste, efeitos de segunda ordem entre conjunto de base/funções de polarização e conjunto de base/correlação eletrônica foram verificados para as intensidades no espectro de infravermelho para o silano.

[CNPq/FAPESP]

Excitação Eletrônica de Polímeros na Borda 1s do Átomo de Enxofre : Estudo Comparativo entre o Polietersulfona e a Dimetilsulfona

G.G.B. de Souza(PQ), A.C.A. Souza (PQ), *P. Schilling(PQ)
Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro,
21949-900, Rio de Janeiro, Brasil

* Center for Advanced Microstructures and Devices, Louisiana State University, Baton Rouge, La
70803, USA

"palavras-chaves" : NEXAFS, Polietersulfona, Dimetilsulfona

Polímeros contendo enxofre tem sido testados recentemente como alternativas de "resists" para uso em litografia de Raió-X. Em geral, polímeros decompõe-se quando expostos ao UV e R-X, dando origem a dióxido de enxofre SO_2 e outros fragmentos. Como parte de um estudo sistemático dos processos de excitação e fotodecomposição destes polímeros medimos a espectro de excitação NEXAFS (Near Edge X-Ray Fine Structure) na borda 1s do enxofre do Polietersulfona e de um composto mais simples contendo o mesmo grupo funcional (dimetilsulfona). Os espectros (figura abaixo) apresentam forte semelhança sendo dominados por uma intensa banda centrada em 2480 eV o que demonstra que tanto na molécula quanto no polímero as transições de elétrons 1s têm caráter isolado, envolvendo estados finais semelhantes.

As amostras foram irradiadas no CAMD-LSU (Center for Advanced Microstructures and Devices - Louisiana State University) na linha de luz que utiliza o monocromador tipo Double Cristal (DCM Beamline). Este monocromador foi construído pelo Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (Campinas) e encontra-se atualmente instalado no CAMD. Para a faixa de energia que necessitamos utiliza-se o cristal de Si 111 . A técnica experimental consiste em incidir o feixe monocromático na amostra e detectar-se os elétrons que são ejetados utilizando-se para isto um coletor de elétrons acoplado a um circuito polarizado. A resolução é da ordem de 1 eV. (CNPq)

UTILIZAÇÃO DO PROGRAMA LAZY PULVERIX NA AVALIAÇÃO DA OCUPAÇÃO DOS SÍTIOS DA ESTRUTURA NASICON.

Francisco Manoel dos Santos Garrido (PQ) (Dep. Quím. Inorg. - IQ/UFRJ) e Oswaldo Luiz Alves (PQ) (Dep. Quím. Inorg. - IQ/UNICAMP)

"palavras-chaves": NASICON; DIFRAÇÃO DE RAIOS-X; FOSFATOS.

Fosfatos tridimensionais de fórmula geral $C_z A_z P_3 O_{12}$, onde z varia entre 0 e 4 e $A = Ti(IV); Zr(IV); Nb(V); Fe(III)$; etc, e que possuem estrutura tipo Nasicon, apresentam potencial como condutores iônicos, cerâmicas de baixo coeficiente de expansão térmica, estruturas para armazenamento de rejeitos radioativos, filmes finos, catalisadores ou sensores. Em termos dos sítios cristalográficos disponíveis, fases com esta estrutura apresentam a seguinte fórmula geral: $M^1_1 M^2_3 A_2 B_3 O_{12}$.

A proposta deste trabalho é a de calcular difratogramas de raios-X, através do programa computacional Lazy Pulverix, e utiliza-los para se acompanhar, semiquantitativamente, variações na estequiometria de fases com estrutura Nasicon formadas na reação entre óxidos (método cerâmico tradicional). Para isto, utilizaram-se os dados cristalográficos da fase $NaZr_2(PO_4)_3$ para se construir um modelo para estas fases e a seguir simularam-se difratogramas de fases com estrutura Nasicon e diferentes estequiometrias, sendo que $C = Na^+$ e $A = Zr(IV)$ ou $Nb(V)$, variando-se em cada caso o fator de ocupação do sítio M^1 . As intensidades dos picos dos difratogramas experimentais foram então comparadas com as intensidades calculadas pelo programa Lazy Pulverix.

Como tendência geral observou-se que as intensidades dos picos referentes aos planos [1 0 4] e [110] são as que sofrem as maiores alterações. Sendo que a intensidade do primeiro diminui e a do segundo, [110], aumenta progressivamente com o aumento na ocupação do sítio M^1 . A realização destas simulações permitiu que se acompanha-se a evolução na estequiometria das fases com estrutura Nasicon, formadas em diferentes temperaturas de reação.

(Capes)

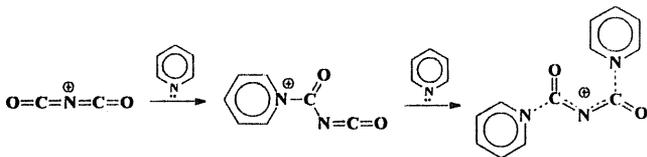
DETERMINAÇÃO POR CÁLCULOS AB INITIO DOS CENTROS NUCLEOFÍLICOS DO ÍON OCNCO^+ EM REAÇÕES DE ADIÇÃO SIMPLES E DUPLA DE PIRIDINA.

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

Palavras Chaves: CÁLCULOS AB INITIO - ELETROFILICIDADE - ESPECTROMETRIA DE MASSAS.

Nas reações íon/molécula em fase gasosa podem ocorrer reações químicas propriamente ditas, onde se observa mudança estrutural em relação aos reagentes, ou apenas a formação de complexos íon/molécula. Tais complexos podem se constituir de dímeros, onde duas moléculas neutras se ligam ao redor de um íon central que mantém o complexo estável através de interações eletrostáticas. A dissociação desses complexos por colisão com um gás neutro fornece dados com os quais é possível se calcular a afinidade das moléculas neutras pelo íon central, através do procedimento conhecido como o método cinético ("Kinetic Method").¹

Através de experimentos de espectrometria de massas de estágios múltiplos (MS^3), o método cinético foi aplicado ao sistema OCNCO^+ / piridinas, onde se mediu a afinidade deste cátion por diferentes piridinas substituídas. Porém para esse sistema existem, a princípio, três centros (O, C e N) no qual a piridina pode se adicionar. Além disso, uma vez formado o monômero piridina- OCNCO^+ , a segunda molécula de piridina dispõe outra vez de três outros centros para o ataque nucleofílico. Desse modo, cálculos ab initio ao nível RHF/6-31G(d,p) foi aplicado ao íon reagente e aos três possíveis monômeros. O monômero correspondente ao ataque no átomo de carbono se mostrou o mais estável. Os cálculos realizados com o íon OCNCO^+ mostram também que a carga positiva está localizada principalmente nos átomos de carbono. A análise de cargas no monômero mais estável revelou também a localização de uma carga positiva no segundo carbono do íon, indicando que o ataque da segunda molécula de piridina também deva ocorrer no outro átomo de carbono, levando a formação do dímero simétrico mostrado abaixo.



[FAPESP, CNPq]

¹Eberlin, M.N.; Kotiaho, T.; Shay, B.J.; Yang, S.S.; Cooks, R.G. *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 2457.

ESTUDO DA ESTABILIDADE DOS PRODUTOS DE REAÇÃO DE CICLOADIÇÃO DIELS-ALDER POLAR [4+2⁺] ATRAVÉS DE CÁLCULOS AB INITIO

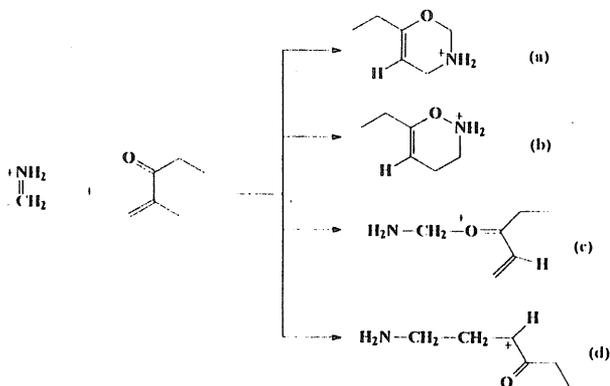
Ana Elisa P. M. Sorrilha (PG), Fábio C. Gozzo (PG) e Marcos N. Eberlin (PQ)
Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Palavras-Chave: CÁLCULOS AB INITIO, REAÇÕES DIELS-ALDER, DISTINÇÃO DE ISÔMEROS

Reações de Diels-Alder polar [4+2⁺] foram realizadas com vários dienos, tais como ions imônio (R₁R₂C=NH₂⁺), acílio (R-C=O⁺), nitrílio (R-C≡N⁺-R), e dienófilos (metacroleína, etilvinilcetona).¹ Quatro produtos podem ser obtidos através destas reações, dois de cicloadição e dois de adição simples (Esquema). Estes isômeros não podem ser distinguidos inequivocamente através dos processos de dissociação induzida por colisão (CID), onde foram observadas somente dissociações pelo processo de retro Diels-Alder. Portanto foram realizados cálculos ab initio ao nível MP2/6-31G(d,p)//6-31G(d,p) + ZPE para se obter o produto mais estável e a regioquímica mais favorecida para a reação.

Também foram realizados cálculos de coeficientes de HOMO/LUMO para se prever a regioquímica dos produtos através da teoria dos orbitais de fronteira.

No caso apresentado abaixo, os dois produtos de cicloadição a e b se apresentaram consideravelmente mais estáveis que c e d, enquanto a maior estabilidade de a indica a preferência pelos produtos de regioquímica "para".



[FAPESP, CNPq]

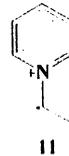
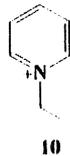
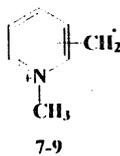
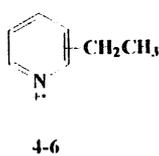
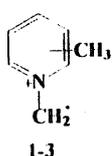
CÁLCULOS SEMIEMPÍRICOS E AB INITIO APLICADOS AO ESTUDO DAS ESTABILIDADES RELATIVAS E INTERCONVERSÕES ENTRE ISÔMEROS DE PY-C₂H₅⁺

Ana Elisa P. M. Sorriha (PG), Regina S. Pimpim (PQ) e Marcos N. Eberlin (PQ)
Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Palavras-Chave: CÁLCULOS AB INITIO, ESPECTROMETRIA DE MASSAS, DISTINÇÃO DE ISÔMEROS.

Onze isômeros de etil piridina (Esquema) foram gerados e estudados em um espectrômetro de massas pentaquadrupolar através de experimentos MS² e MS³ envolvendo reações ion/molécula e processos de dissociação induzida por colisão (CID).¹ Na tentativa de diferenciação entre os isômeros, alguns processos de interconvenção se mostram prováveis. A fim de se avaliar o favorecimento termodinâmico destes processos, as energias relativas dos isômeros foram obtidas por cálculos teóricos semiempíricos (Tabela) e ab initio ao nível MP2/6-31G(d,p)//6-31G(d,p) + ZPE. Os resultados mostram uma excelente concordância com os resultados experimentais, permitindo assim uma discussão detalhada dos processos dissociativos e da química destes ions em reações ion/molécula.

Isômero	ΔH_f (Kcal/mol)	Isômero	ΔH_f (Kcal/mol)
1	215,2	7	216,2
2	214,6	8	214,8
3	213,7	9	213,6
4	231,3	10	215,8
5	229,5	11	210,0
6	235,6		



orto (1,4,7)
meta (2,5,8)
para (3,6,9)

[FAPESP, CNPq]

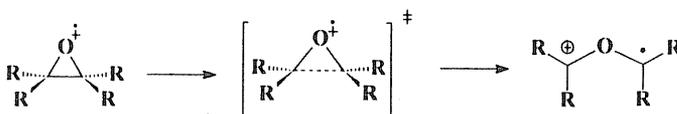
GERAÇÃO DE ILÍDIOS DE CARBONILA IONIZADOS ATRAVÉS DA ABERTURA DE ANÉIS DE EPÓXIDOS SUBSTITUÍDOS. UM ESTUDO TEÓRICO E EXPERIMENTAL

Luiz Alberto Beraldo de Moraes (PG) e Marcos N. Eberlin (PQ)
Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Palavras-Chave: CÁLCULOS SEMIEMPÍRICOS, CÁLCULOS AB INITIO, ESPECTROMETRIA DE MASSAS

Ilídios de carbonila (por exemplo $\text{H}_2\text{C}=\text{O}^+-\text{CH}_2$) são espécies relativamente instáveis, sendo observados (e algumas vezes interceptados) principalmente como intermediários bastante reactivos em reações de abertura térmica de epóxidos substituídos. A química destes compostos em solução tem sido portanto muito pouco estudada. Alguns ilídios de carbonila tem sido, porém, gerados com relativa facilidade na fase gasosa através da ionização de epóxidos seguida de rápida abertura de anel. Um exemplo típico é o óxido de etileno, o qual após ionização sofre rápida abertura do seu anel tensionado de três membros e se isomeriza para uma estrutura distônica, a qual apresenta formalmente a carga e o sítio radicalar localizados em átomos diferentes (Esquema).

Cálculos teóricos tem mostrado no caso do óxido de etileno que a estrutura distônica, a qual corresponde a estrutura ionizada do ilídeo de carbonila mais simples, $\text{H}_2\text{C}^+-\text{O}-\text{CH}_2$, é consideravelmente mais estável que a estrutura cíclica, e que o processo de abertura do anel envolve um estado de transição de baixa energia. Estes resultados mostram uma barreira de interconversão muito pequena para o processo, na ordem de algumas kcal/mol. Neste estudo, estão sendo avaliadas através de cálculos teóricos as estabilidades relativas de vários epóxidos ionizados com diferentes tipos de substituintes e de suas estruturas distônicas, além dos correspondentes estados de transição. Desta forma está sendo verificada a possibilidade da geração na fase gasosa de uma longa e diversificada série de ilídios de carbonila ionizados. Reações ion/molécula que caracterizam estruturas distônicas estão sendo realizadas em um espectrômetro de massas pentaquadrupolar a fim de se confirmar as previsões teóricas e de se estudar a química desta interessante classe de íons.



[FAPESP, CNPq]

¹Gozzo, F.C.; Eberlin, M.N. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 1995, 6, 00.

OTIMIZAÇÃO DA FUNÇÃO DE ONDA DE ESPALHAMENTO DO MÉTODO MULTICANAL DE SCHWINGER PARA O ESPALHAMENTO DE PÓSITRONS POR MOLÉCULAS.

Jorge L. S. Lino

Dept. de Física do Instituto Tecnológico de aeronáutica - ITA/CTA

Marco A. P. Lima

Instituto de Física Gleb-Wataghin, Unicamp.

Desenvolvimentos de métodos teóricos ab-initio para calcular seções de choque de moléculas por impacto de pósitrons tem sido considerado uma tarefa bastante árdua nos últimos anos. Métodos variacionais como o Método Multicanal de Schwinger (SMC) tem sido estruturado e utilizado em nosso grupo para o cálculo de seções de choque de pósitrons por moléculas de geometria arbitrária [1]. The SMC, embora seja um método geral (é aplicável para alvos poliatômicos e inclui acoplamento multicanal) é limitado no que se refere a utilização de funções de base quadraticamente integrável. A princípio isto não é problema considerando que o SMC requer uma boa descrição da função de onda de espalhamento somente na região onde o potencial for diferente zero. No entanto, para potenciais de longo alcance (moléculas polares ou cálculos de excitações eletrônicas permitidas por dipolo) o SMC proporciona resultados imprecisos. No presente trabalho, apresentamos um novo procedimento para a otimização do SMC. Este procedimento, que foi originalmente formulado e testado para o espalhamento de elétrons por alvos lineares [2,3], consiste em escrever a função de onda de espalhamento como uma soma de uma onda plana mais uma combinação de funções teste. A diferença básica entre o SMC otimizado e a forma original está é na presença dos dois primeiros termos da série de Born. Para a construção dos códigos computacionais referentes aos novos termos do SMC nós temos preservado importantes características do SMC tais como a aplicabilidade para alvos em geral e o acoplamento multicanal. Para testar o SMC otimizado, que chamamos aqui de Funcional-C (FC), apresentaremos seções de choque elásticas para os átomos de Hélio, Neônio e as moléculas de Hidrogênio e Metano a nível de primeiro e segundo termo de Born isoladamente e, para o Funcional-C, mostraremos seções de choque também elásticas para o átomo de Hélio e a molécula de Hidrogênio para várias energias do pósitron incidente.

[1]- J. S. Germano and M. A. P. Lima, Phys. Rev. A 47, 3976 (1993).

[2]- K. Takatsuka and V. McKoy, Phys. Rev. A 30, 1734 (1981).

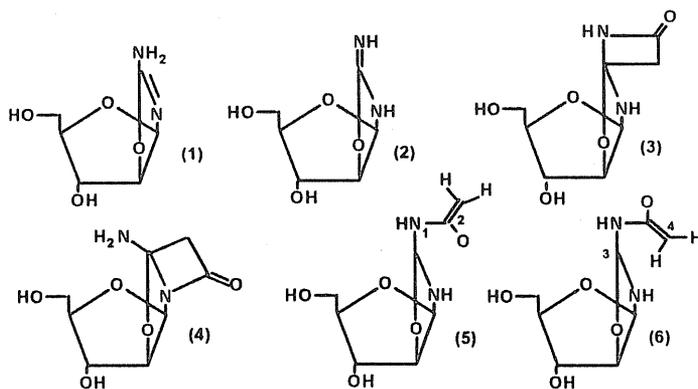
[3]- Lee M. Tao, K. Takatsuka and V. McKoy, J. Phys. B 14, 4115(1981).

ESTUDO SEMI-EMPÍRICO DA REAÇÃO DE CICLOADIÇÃO PARA FORMAÇÃO DE β -LACTAMAS A PARTIR DE 2-AMINO- β -D-ARABINO[1',2':4,5] OXAZOLINA (UREÍDO) E CETENOS

Marcos V. Barcza(PQ), Antônio A. Serra(PQ) Jayne C. de S. Barboza(PQ)-Depto de Engenharia Química-Faculdade de Engenharia Química de Lorena e José W. M. Carneiro(PQ)-Depto de Química Inorgânica-Universidade Federal Fluminense

palavras-chaves: CICLOADIÇÃO, AM1, NUCLEOSÍDEOS

Nucleosídeos são substâncias constituídas por carboidratos e uma base nitrogenada ligados por uma ligação peptídica estereosseletiva. Geralmente possuem atividades biológicas que atuam tanto nas viroses do ácido ribonucleico (RNA) como do ácido desoxirribonucleico (DNA) sendo empregadas no combate a doenças tais como bronquite, hepatite, AIDS, etc. Neste trabalho foi estudado o sistema ureído que contém um esqueleto tipo imina, com uma dupla ligação que pode ser endo-(1) ou exocíclica(2). Esta dupla ligação, por reação de cicloadição do tipo [2+2] com cetenos, leva à formação de derivados de β -lactamas com anel espiro(3) ou conjugado(4). O método semi-empírico AM1 foi empregado para calcular o mecanismo da reação de cicloadição. Geometrias de reagentes, estados de transição, intermediários e produtos foram completamente otimizadas e caracterizadas quanto ao seu caráter de mínimo ou máximo na curva de energia potencial. A reação de cicloadição ocorre por um processo não concertado com formação inicial de um intermediário zwitterionico(5). Este, por rotação em torno da ligação N1-C2, leva a um segundo intermediário(6), o qual, por formação da ligação C3-C4, leva ao produto cíclico(3). A segunda etapa da reação é a etapa determinante da velocidade, com energia de ativação em torno 29-33 kcal/mol. As reações envolvendo as ligações endocíclicas, para formação do produto conjugado, ou exocíclicas, para formação do produto espiro, apresentam basicamente a mesma superfície de energia, com leve (1-2 kcal/mol) preferência pelo produto espiro(3). (CNPq)



APLICAÇÃO DE ESTATÍSTICA MULTIVARIADA NO ESTUDO DOS EFEITOS DE CORRELAÇÃO E CONJUNTO DE BASE NO CÁLCULO DE FREQUÊNCIAS E INTENSIDADES VIBRACIONAIS DOS FLUORMETANOS

Roy E. Bruns (PQ) e Paulo H. Guadagnini (PG)

Departamento de Físico Química, Instituto de Química, UNICAMP, Campinas, SP
Ieda S. Scarminio (PQ)

Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR
Benício B. Neto (PQ)

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

Palavras-chaves: ESPECTROSCOPIA, QUIMIOMETRIA, ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS

O problema de calcular-se frequências e intensidades vibracionais com exatidão utilizando uma função de onda obtida através de cálculos de orbitais moleculares pode ser tratado pelas técnicas de otimização da estatística multivariada. Neste trabalho, foram utilizadas as técnicas de planejamento fatorial e análise de componentes principais para avaliar os efeitos de modificações na função de onda no cálculo *ab initio* de frequências e intensidades vibracionais do CH_3F e CH_2F_2 .

Foram avaliados os efeitos de modificação do conjunto de base de *double zeta* para *triple zeta*, de inclusão de funções difusas e de polarização e da consideração de correção para correlação eletrônica através do procedimento MP2. Os cálculos foram efetuados com o programa Gaussian 92.

Foi determinado que para o CH_3F o uso do método de perturbação MP2 reduz as frequências vibracionais em cerca de 100 cm^{-1} quando comparado aos resultados a nível Hartree Fock. Para o CH_2F_2 , esta redução também foi observada para as frequências correspondentes à deformação CH_2 , mas para as outras frequências esta redução é menor. Um fator de interação importante foi observado envolvendo a presença de funções de polarização e utilização do procedimento MP2. As projeções de componentes principais dos resultados relativos às frequências e intensidades teóricas fornecem representações gráficas precisas sobre a concordância destes resultados com os valores experimentais.

MODELANDO A REGIOQUÍMICA DE ATAQUES NUCLEOFÍLICOS E ELETROFÍLICOS: UMA ABORDAGEM DA TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

Paulo H. Guadagnini (PG) e Roy E. Bruns (PQ)
Departamento de Físico Química, Instituto de Química, UNICAMP,
Campinas, SP

Palavras-chaves: REATIVIDADE, REGIOQUÍMICA, FUNCIONAL DE DENSIDADE

Parr e Yang¹ propuseram uma generalização da teoria dos orbitais de fronteira de Fukui através da aplicação da teoria do funcional de densidade. Segundo esta abordagem, os sítios de reação preferenciais serão aqueles em que ocorrem as maiores variações no potencial químico devido à aproximação do reagente. A propriedade que mede a sensibilidade do potencial químico do sistema em sofrer uma perturbação é a função de Fukui, definida como a derivada da densidade eletrônica em relação ao número de elétrons a um potencial externo constante $f(r) = (\partial \rho(r) / \partial N)_\lambda$. Utilizando o conceito de cargas atômicas pontuais pode-se definir dois índices de Fukui condensados nos átomos, $f_i^+ = q_i(N+1) - q_i(N)$ para ataques nucleofílicos, e $f_i^- = q_i(N) - q_i(N-1)$ para ataques eletrofílicos, onde $q_i(N)$ é a carga atômica bruta do i -ésimo átomo numa molécula contendo N elétrons. No presente trabalho, os índices de Fukui condensados, f_i^+ e f_i^- , foram utilizados para prever a regioquímica de ataques nucleofílicos e eletrofílicos para um conjunto de 15 moléculas orgânicas. Para as moléculas de água e pirrol foram efetuados estudos do efeito do conjunto de base e tipo de análise populacional no cálculo dos índices de Fukui condensados.

Foi determinado que o conjunto de base 3-21G produz resultados satisfatórios a um custo computacional reduzido. A análise populacional CHELPG mostrou-se mais adequada do que a de Mulliken devido à menor dependência do conjunto de base da primeira. Foram previstos os sítios de maior reatividade frente a nucleófilos e eletrófilos. Para as moléculas estudadas, estas previsões concordam com os resultados experimentais disponíveis. Os cálculos foram efetuados com o programa Gaussian 92 a nível 3-21G//3-21G utilizando cargas atômicas obtidas segundo o método CHELPG.

Conclui-se que as preferências regioquímicas podem ser adequadamente racionalizadas através das funções de Fukui condensadas nos átomos.

[1] R. G. Parr e W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4049 (1984).

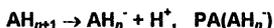
[2] K. Fukui, *Science* **218**, 747 (1982).

CORRELAÇÃO ENTRE PRÓTON AFINIDADE, CARGAS ATÔMICAS E ELETRONEGATIVIDADES PARA HIDRETOS DO GRUPO 14 ATÉ 17

Paulo H. Guadagnini(PG) e Rogério Custodio(PQ)
Instituto de Química, Depto.de Físico-Química, Unicamp

Palavras-chaves: PRÓTON AFINIDADE, ELETRONEGATIVIDADE, CARGAS ATÔMICAS

A importância da determinação de próton afinidades está na possibilidade de elucidação das interações ácido-base em fase gasosa ou sistemas em solução, catalise homogênea ou heterogênea, reações em espectrômetros de massa, em processos atmosféricos ou ainda, em reações no espaço interestelar. A quase inexistência de informações teóricas sobre próton afinidades para sistemas contendo elementos mais pesados da tabela periódica ocorre devido a necessidade de funções de base adequadas e inclusão de efeitos de correlação eletrônica. Entretanto, considerando-se que esta propriedade depende essencialmente de uma descrição razoável da região de valência, uma das maneiras mais econômicas de calcular-se esta propriedade seria através da substituição dos elétrons mais internos por pseudopotenciais. O objetivo deste trabalho é avaliar a precisão de cálculos de próton afinidades empregando método *ab initio* utilizando pseudopotenciais para hidretos do tipo AH_n , contendo elementos do segundo ao quinto período da tabela periódica e grupos 14 ao 17 empregando-se o método direto de cálculo, ou seja, através da reação:



Os cálculos foram realizados empregando-se base para cálculo de todos os elétrons do tipo 3-21++G** e com pseudopotenciais do tipo CEP-31++G** e HW-21++G**. Os cálculos foram realizados em nível Hartree-Fock e incluindo correlação através de teoria de perturbação MP2. As geometrias de todas as espécies foram completamente otimizadas nos dois níveis de teoria. Cargas atômicas foram obtidas através da média do traço dos tensores polares de cada átomo em seus respectivos ambientes moleculares. Cálculo empregando pseudopotenciais mostraram-se mais precisos do que o cálculo de todos os elétrons. Em geral, observou-se para hidretos contendo elementos do grupo 15 e 16, uma precisão de $\pm 4,4$ kcal/mol em relação a dados experimentais. Para hidretos do grupo 14 e 17 observou-se um desvio duas vezes maior. Uma correlação quase linear pode ser estabelecida entre próton afinidades e cargas atômicas para o átomo central da espécie AH_{n+1} . Comparações com eletronegatividades de grupo de Iczkowski e Margrave mostram que esta correlação pode ser associada ao conceito de eletronegatividade.

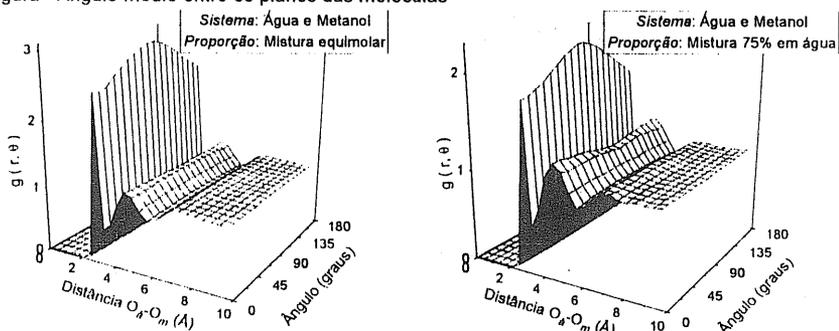
ESTUDO DE DÍMEROS FORMADOS NA MISTURA BINÁRIA ÁGUA-METANOL ATRAVÉS DE SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Fábio Luiz Laurenti Garbujo¹ (PG) e Luiz Carlos Gomide Freitas¹ (PQ)

¹ Instituto de Química, UNICAMP

PALAVRAS-CHAVES: SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL, MISTURA BINÁRIA, MONTE CARLO.

Estudamos a formação de estruturas de dímeros na mistura binária água-metanol através da análise das distribuições radiais e angulares para as misturas equimolar e a 75% de água. Utilizamos o programa *RADF* para analisar as coordenadas moleculares geradas a partir do algoritmo de Metropolis implementado no programa *DIADORIM*. Realizamos os cálculos através de simulações de Monte Carlo no *ensemble* NpT à T=298,15K e p= 1,0atm. Obtivemos que a forma dos gráficos da distribuição radial e angular de pares é independente da fração molar dos solventes, figuras 1a e 1b. A partir da análise dos resultados, observamos que diminuindo-se a concentração de água, a molécula de metanol substitui uma molécula de água, mantendo a mesma estrutura da água pura. Figura - Ângulo médio entre os planos das moléculas



1a) Fração 50% água e 50% metanol

1b) Fração 75% água e 25% metanol

Alguns resultados termodinâmicos decorrentes dos modelos utilizados, Tabela 1.

Tabela 1 - Resultados, p= 1,0 atm, T= 298,15 K.

Sistemas	$-U_i^*$	d / g.cm ⁻³	ΔH_{vap}^*	C_p #	α_p / K^{-1}	κ_T / atm^{-1}
50%	9,4266	0,8600	10,012	15,879	$9,35 \times 10^{-4}$	$6,30 \times 10^{-5}$
75%	9,8022	0,9231	10,395	17,020	$10,9 \times 10^{-4}$	$6,37 \times 10^{-5}$

* kcal.mol⁻¹, # (configuracional) cal.K⁻¹.mol⁻¹.

(CAPES, CNPq, FAPESP)

TERMODINÂMICA E ESTRUTURA DO LÍQUIDO CLOROFÓRMIO. UM ESTUDO DE EFEITO DE SOLVENTE

Vania E. Barlette*(PG) e Luiz Carlos Gomide Freitas* (PQ)

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

*Departamento de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP

Palavras-chaves: CLOROFÓRMIO, EFEITO DE SOLVENTE, MONTE CARLO

Dentre os líquidos orgânicos usualmente estudados, o clorofórmio constitui um meio reacional modelo para processos físico-químicos que ocorrem a baixa constante dielétrica, ao contrário da água que é comumente representativa de meio reacional de alta constante dielétrica. A estabilização de uma molécula de soluto em solventes de constante dielétrica distinta pode ser descrita através da teoria de campo de reação de Onsager para dipolos moleculares em fase condensada. Neste estudo desenvolvemos um modelo de potencial intermolecular sítio-sítio para o clorofórmio combinando um potencial Lennard-Jones mais um potencial de cargas atômicas pontuais com o objetivo de investigar as relações existentes entre estrutura, em especial de ligações de hidrogênio, e comportamento termodinâmico de sistemas de misturas binárias e soluções diluídas em que o clorofórmio está presente. Com este modelo de solvente, mais o modelo para a água existente na literatura, foi possível fazer uma descrição quantitativa de efeitos de solvente sobre o equilíbrio conformacional *cis/trans* para uma molécula hipotética e avaliar a capacidade da metodologia usada. Tais estudos tem importância para o desenvolvimento de drogas e equilíbrios tautoméricos e conformacionais.

O tratamento teórico correntemente usado em estudos de líquidos e efeitos de solvente tem sido o de simulação computacional de Dinâmica Molecular e Monte Carlo. Neste trabalho, usamos a abordagem de Mecânica Estatística no método de Monte Carlo implementado com o algoritmo de Metropolis, condições de contorno periódicas e convenção de imagem mínima. Para calcular as mudanças relativas em energia livre de Gibbs entre os conformêros da molécula hipotética nas soluções diluídas, usamos a Teoria de Perturbação Termodinâmica e amostragem preferencial implementada no método de Monte Carlo. Para modelar o clorofórmio puro, um sistema de 256 moléculas encerradas em uma célula cúbica foi preparado a temperatura de 298 K e a pressão de 1 atm onde o volume da célula foi permitido variar. Os parâmetros Lennard-Jones foram obtidos através de simulações interativas de Monte Carlo. As cargas atômicas foram obtidas segundo o procedimento CHELPG, implementado no programa GAUSSIAN 92, com funções de onda calculadas a nível MP2/MC-311G(d,p) para a geometria experimental da molécula.

As funções de distribuições radiais sítio-sítio e os números de coordenação em função da distância sítio-sítio, para o presente modelo, revelam um líquido menos estruturado quando comparado aos resultados obtidos por simulação de Dinâmica Molecular a volume constante disponíveis na literatura. As mudanças relativas em energia livre obtidas para os conformêros em clorofórmio e em água concordam qualitativamente com o que seria esperado pela teoria de contínuo de Onsager. As propriedades termodinâmicas para o clorofórmio foram obtidas em boa concordância com os resultados experimentais.

CNPq, FAPESP

CÁLCULOS SEMI-EMPÍRICOS DE ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE AZO-CORANTES

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

Palavras-Chaves: AZO-CORANTES, ESPECTRO DE ABSORÇÃO, MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS

Azo-compostos são uma classe de substâncias com uma vasta gama de aplicações. Uma de suas aplicações envolvem sua utilização em mecanismos de *ótica não-linear* e como cromóforos para polímeros *photoresponsive*. Neste sentido, um estudo das características espectroscópicas desta classe de substâncias torna-se crucial para avaliar a natureza das transições eletrônicas (energia e força do oscilador) e da polarizabilidade destas moléculas. O objetivo da primeira fase deste trabalho consiste em avaliar teoricamente através de métodos semi-empíricos (Ham/3, Indo/S e Argus) a natureza dos espectros de absorção na região UV-vis do azobenzeno e azobenzenos substituídos em comparação com seus espectros experimentais. As geometrias dos azo-compostos foram obtidas através de otimização completa empregando-se o método AM1 e as energias de transição e força do oscilador foram obtidas através dos três métodos acima, incluindo efeitos de correlação eletrônica através do método interação de configurações (CI) com excitações simples.

Para o azobenzeno observou-se que a transição de maior intensidade pode ser caracterizada como sendo do tipo $n-\pi^*$ com comprimentos de onda iguais a: $\lambda_{+HAM/3}=340\text{nm}(f=1,2)$, $\lambda_{Indo/S}=296\text{nm}(f=1,2)$, $\lambda_{Argus}=300\text{nm}(f=1,1)$ e $\lambda_{exp}=443\text{nm}$. A segunda transição de maior intensidade pode ser caracterizada como sendo do tipo $\pi-\pi^*$ apresentando boa concordância entre os valores calculados com o segundo máximo de absorção experimental ($\lambda_{+HAM/3}=200\text{nm}(f=1,2)$, $\lambda_{Indo/S}=220\text{nm}(f=0,6)$, $\lambda_{Argus}=250\text{nm}(f=0,7)$ e $\lambda_{exp}=320\text{nm}$). Outros picos de intensidade muito menor puderam ser observados nesta região. Observou-se que, em geral, os máximos de absorção diferem em média 100\AA .

Para os azobenzenos substituídos (vermelho de metila, amarelo de metila, amarelo de alizarina R e amarelo de alizarina GG), notou-se uma tendência de deslocamento dos λ_{max} das transições $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$ para maiores ou menores comprimentos de onda em função do caráter retirador ou doador de elétrons dos substituintes utilizados. Os máximos associados a estes espectros poderão ser corrigidos por um fator de 100\AA para maior semelhança com os experimentais.

[FAPESP, PADCT/CNPq e FINEP]

Influência multicanal em Seções de Choque de espalhamento de elétrons pela molécula de H₂ utilizando o método multicanal de Schwinger

Cláudio S. Sartori e Marco A. P. Lima
Instituto de Física Gleb Watagnin - Universidade Estadual de Campinas

A compreensão dos processos químicos e físicos que envolvem excitação de moléculas por impacto de elétrons é de fundamental interesse nos estudos de plasmas frios, modelamento atmosférico planetário e lasers moleculares. Para auxílio nesse estudo, a obtenção de seções de choque de espalhamento é de considerável importância. Citamos alguns métodos, como a Matriz-R [1] e a forma Complexa do Método Variacional de Kohn [2] (que exploram a solução da equação de Schrödinger na forma diferencial) e o método multicanal de Schwinger [3,4], este tratando a equação de Schrödinger na sua forma integral; a equação de Lippmann-Schwinger.

O estudo da convergência desses métodos ainda é incipiente, motivando-nos a analisar a influência multicanal sobre alguns estados da molécula de H₂: $b^3\Sigma_u^{(+)}$, $a^3\Sigma_g^{(+)}$, $c^3\Pi_u$. Esta influência é pesquisada inserindo outros estados permitidos como canais abertos, cujas características estão indicadas na tabela 1.

Tabela 1 : Estados da molécula de H₂ utilizados em nossos estudos de convergência.

OOM(*)	Estados Triplete	EEV(**) (Triplete) (eV)	Estados Singlete	Singlete EEV(**) (eV)
$1\sigma_g^2$		0,0	$X^1\Sigma_g^{(+)}$	0,0
$1\sigma_g 1\sigma_u$	$b^3\Sigma_u^{(+)}$	9,978	$B^1\Sigma_u^{(+)}$	14,576
$1\sigma_g 2\sigma_g$	$a^3\Sigma_g^{(+)}$	12,029	$F, F^1\Sigma_g^{(+)}$	13,606
$1\sigma_g 1\pi_u$	$c^3\Pi_u$	12,310	$C^1\Pi_u$	13,534
$1\sigma_g 2\sigma_u$	$e^3\Sigma_u^{(+)}$	14,156	$B^3\Sigma_u^{(+)}$	14,592
$1\sigma_g 3\sigma_g$	$h^3\Sigma_g^{(+)}$	14,499	$H^1\Sigma_g^{(+)}$	14,792
$1\sigma_g 2\pi_u$	$d^3\Pi_u$	14,551	$D^1\Pi_u$	14,813
$1\sigma_g 1\pi_g$	$i^3\Pi_g$	14,654	$I^1\Pi_g$	14,666

(**) EEV: Energia de Excitação Vertical

(*) OOM: Ocupação Orbital Molecular

Foram realizados estudos a 2,3,5,6 e 7 canais comparativamente ao método de Kohn e Matriz R a 5 canais, bem como a influência nas seções de choque devido ao uso de diferentes bases. Um estudo das seções de choque diferenciais foi feito para as energias incidentes de 15,18,20,25 e 30eV. Comparamos nos nossos resultados com dados disponíveis na literatura

Referências:

- [1] Susan E. Branchett and Jonathan Tennyson, Phys. Rev. L., **64** 24 , 2889-2892, (1990).
- [2] Steven D. Parker, C. William McCurdy, Thomas N. Rescigno and Byron H. Lengsfeld III, Phys. Rev. A **43** 7 , 3514-3521, (1991).
- [3] K. Takatsuka and V. McKoy, Phys. Rev. A, **24**, 2473 (1981).
- [4] M. A. P. Lima and V. McKoy, Phys. Rev. A, **38** 1, (1988).

DIFFERENTIAL CROSS SECTIONS FOR THE EXCITATION OF SOME HIGHER LYING $\text{Ne}^*(3P)$ STATES BY ELECTRON IMPACT*

G. D. Meneses(PQ)**, G. Csanak(PQ)*, R. E. H. Clark(PQ)* and J. Abdallah(PQ)*

**Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, Campinas, SP

*LANL, Los Alamos, NM, USA

palavras-chaves: ELECTRON-ATOM COLLISION, INELASTIC COLLISION, CROSS SECTION

The excitation of the first excited states of noble gases has been studied extensively, both, experimental and theoretically. Theoretical investigation of the inelastic processes in terms of the excitation amplitudes and their interference have been reported, and comparison with experimental and calculated results has proved to be a stringent test of theoretical predictions. For neon, measurements and calculations of the lowest lying $\text{Ne}^*(2p^53s)$ excited states were reported by several groups; a review of them was given in Ref. 1. Non-relativistic first order theories such distorted wave approximations (DWA) and first order many-body theory (MB) were shown to generally give good results in the case of intermediate energies. In this work we present the results of a calculation of differential cross sections (DCS) of some of the higher-lying Neon excited states in the configuration $\text{Ne}^*(2p^53p)$. Specifically, we have studied the excitation of $3p[5/6]_2$, $3p[3/2]_2$, $3p[5/2]_1$ and $3p[5/2]_2$ states by electron impact at intermediate incident energies (from ~ 30 eV to 100 eV), where our results can be compared with the experimental data of Register *et al.*² in order to get the scattering amplitudes we have used both distorted wave approximation (DWA) and first-order many-body theory (MB) methods³. The considered bound states were described in the intermediate j -coupling scheme. The same Hartree-Fock wavefunctions, taken as a composition of LS-coupled terms were used in both calculations. Single and multiple configurations were used for the description of the bound states, and also effect of unitarization is being considered. We found that MB and DWA calculations give similar results for DCS's, and are in general good agreement with experimental data. (This work was partially supported by CNPq, U. S. Department of Energy and NSF)

REFERENCES

1. K. Becker, A. Crewe, J. C. McConkey, J. Phys. B: At. Mol. Phys. **25** 3385 (1992)
2. D. F. Register, S. Trajmar and G. Steffensen Phys. Rev A **29**, 1793 (1984)
3. R. E. H. Clark, J. Abdallah, G. Csanak, S. P. Cramer, Phys. Rev. A **40**, 2935 (1989); Phys Rev A **44**, 2874 (1991)

CÁLCULO TEÓRICO DE PARÂMETROS DE INTENSIDADE DE TRANSIÇÕES $4F \rightarrow 4F$ NO COMPLEXO ESQUARATO DE EURÓPIO(III) USANDO O MODELO DE RECOBRIMENTO SIMPLES.

¹Rogéria R. Gonçalves (PG); ¹Sidney J. L. Ribeiro (PQ); ¹Ana Maria G. Massabni(PQ) e ²Oscar M. L. Malta(PQ).

¹ Instituto de Química de Araraquara-UNESP e ² Departamento de Química Fundamental-UFPE

palavras-chaves : CAMPO LIGANTE, INTENSIDADE DE TRANSIÇÕES, EURÓPIO(III).

A descrição adequada do campo ligante é imprescindível para a obtenção de resultados teóricos próximos aos resultados experimentais de parâmetros de intensidade de transições $f \rightarrow f$.

A base do cálculo teórico envolve a contribuição de dois mecanismos, dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico, somados ao modelo de recobrimento simples para descrição do campo ligante.

Alto valor de polarizabilidade (α) do ânion esquarato foi requerido, sugerindo um aumento do grau de covalência da ligação metal- ligante que, em consequência, gera uma diminuição significativa da blindagem dos orbitais $4f$.

Resultados bastante interessantes de parâmetros de intensidade teóricos (Ω_2 , Ω_4 , $\Delta E_{\text{máx}}$, $R_{0,2}$) foram obtidos em decorrência da diminuição dos fatores de blindagem do orbitais $4f$ do íon európio(III) (σ_2 e σ_4).

A abordagem teórica permite, além da avaliação do mecanismo dominante, verificar a aplicabilidade do modelo de recobrimento simples na descrição do campo ligante, especificamente para o sistema em estudo.

TABELA: Parâmetros de intensidade teóricos e experimentais.

	Ω_2 (cm ²)	Ω_4 (cm ²)	$\Delta E_{\text{máx}}$ (cm ⁻¹)	$R_{0,2}$
TEÓRICOS	$17 \cdot 10^{20}$	$12 \cdot 10^{20}$	158	$7 \cdot 10^{-1}$
EXPERIMENTAIS	$18 \cdot 10^{20}$	$12 \cdot 10^{20}$	157	$5,6 \cdot 10^{-1}$

CNPq

THEORETICAL STUDY OF THE SiN ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) BAND SYSTEM: TRANSITION MOMENT FUNCTION AND RADIATIVE LIFETIMES

ANTONIO CARLOS BORIN (PQ)
INSTITUTO DE QUÍMICA - UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - SP

palavras-chaves: SiN, TRANSITION MOMENT FUNCTION, RADIATIVE LIFETIMES

The SiN molecule was observed for the first time in a laboratory experiment in 1913, and by astrophysical sources in 1992. Its ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) band system is probably the most extensively studied, but a detailed description of the dipole moment function (DMF), electronic transition moment function (ETMF), and radiative lifetimes (RL) is not available yet. The most recent analysis of ETMF was done through an experimental investigation, using the available theoretical information for the isovalent CN ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) transition. Since ab initio methods are particularly useful for studying these properties, we decided to carry out such an analysis.

Potential energy curves were determined using the ANO basis set (Si/5s4p3d2f; N/4s3p2d1f), and a large CASSCF/MRCI wave function. The equilibrium internuclear distances for the ground and excited states were computed to be 1.593 Å (exp: 1.572 Å) and 1.612 Å (exp: 1.580 Å), respectively; the calculations also predict that T_e is 24122 cm⁻¹ (exp: 24299 cm⁻¹). The theoretical ETMF is found to agree with the experimental one, but the changes in the dominant electronic configurations do not. The theoretical RL are computed to be 155, 164, 172, and 180 ns for the $v=0-4$ levels of the $B^2\Sigma^+$ state, respectively.

FUNÇÃO DE BASE GAUSSIANA UNIVERSAL PARA CÁLCULOS EMPREGANDO PSEUDOPOTENCIAIS

Rogério Custodio¹(PQ), Marcelo Giordan¹(PG) e Nelson H.Morgon²(PQ)

1.Instituto de Química, Depto.de Físico-Química, Unicamp e 2. Instituto de Química, Depto.de Química Fundamental, USP/SP.

Palavra chave: base universal, *ab initio*, pseudopotencial

A função de base universal constitui-se em um único conjunto de base capaz de representar adequadamente, dentro de pré-determinado nível de precisão em relação a propriedades físicas em um nível de cálculo, um conjunto de átomos em diferentes ambientes (atômico, molecular, etc). Estas bases devem incluir funções de diferentes simetrias (s, p, d, f, ...) e possuírem um elevado número de primitivas de tal maneira que a precisão, por exemplo, em termos de energia eletrônica ou total, seja elevada. Observa-se ainda que, quanto maior o número de átomos a serem representados por esta base, maior o número de primitivas a serem incluídas. A justificativa teórica que torna possível a existência de bases universais pode ser encontrada no Método da Coordenada Geradora (MCG). Este método tem possibilitado através da análise dos coeficientes de combinação linear dos orbitais atômicos, o desenvolvimento ou modificação de diversos tipos de funções de base. Uma das mais recentes sugestões foi a possibilidade de detectar-se precisamente em qual região do espaço de expoentes é necessário desenvolver-se uma função de base em cálculos utilizando pseudopotenciais. Nosso objetivo neste trabalho é apresentar uma base gaussiana universal para ser utilizada com pseudopotenciais obtida com o MCG.

Partindo-se de uma base gaussiana universal (32s29p20d17f) para cálculos relativísticos incluindo todos os elétrons disponível na literatura abrangendo os átomos de He(Z=2) até No(Z=102), empregou-se o MCG em cálculos atômicos com diferentes pseudopotenciais e reduziu-se a mesma base para 11s11p11d11f. A base universal obtida pode ser representada pela série geométrica: $\alpha_i(k) = a(k) \cdot b(k)^{i-1}$, onde $i=1, \dots, 12$, $a=0,02149$ e $b=2,0544$, $k=s,p,d,f$. Embora esta base possa ser utilizada para representar qualquer dos átomos indicados, pode-se ainda utilizar o MCG e reduzir-se esta malha única de expoentes para cada átomo específico através da aplicação do MCG. Testes realizados para átomos e moléculas contendo átomos de Si, Ge e La em comparação com resultados originais de HW, obviamente são melhores em termos de energias totais. Frequências vibracionais harmônicas para GeH₄ em nível MP2 diferiram em 10cm⁻¹ das frequências harmônicas obtidas experimentalmente. (CNPq)

UMA ANÁLISE DA NATUREZA DOS ESPECTROS UV-VISÍVEL DE ISÔMEROS GEOMÉTRICOS FOTOINDUZIDOS EM UM ÉTER COROA

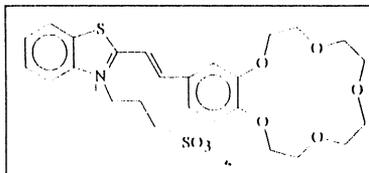
Rogério Custodio(PQ)¹ e Nelson H.Morgon(PQ)²

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

2. Instituto de Química, Depto. de Química Fundamental, USP/SP.

Palavras Chave: espectro UV-visível, éter coroa, isômeros fotoinduzidos

Éteres coroa, como o apresentado abaixo são extremamente importantes na identificação e determinação quantitativa de cátions metálicos. Para este composto em particular, uma cadeia aniônica age de maneira cooperativa com o éter coroa alterando suas características *fotoreponsivas*, em outras palavras, a maior ou menor proximidade deste grupo em relação a um cátion complexado no éter coroa altera significativamente os espectros eletrônicos deste composto.



O objetivo deste trabalho consiste em avaliar a natureza das alterações espectroscópicas deste composto através da análise da estrutura molecular e de espectros UV-visível calculados através de método semi-empírico.

Duas estruturas foram completamente otimizadas empregando-se o método semi-empírico AM1, a estrutura *trans* apresentada acima e a estrutura *cis* em relação a dupla ligação. Para avaliar a importância do grupo SO_3^- , substituiu-se

o grupo $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ por H e o S presente no anel de 5 membros por O. Estas alterações tornaram-se necessárias para o posterior cálculo dos espectros UV-visível através do método HAM/3, uma vez que o mesmo não possui parâmetros para átomos de S. A diferença mais significativa entre as duas estruturas está na completa planaridade dos carbonos insaturados quando na conformação *trans*, enquanto que na conformação *cis*, uma distorção significativa da planaridade pode ser observada na região da dupla ligação. A forma *trans* é $\approx 8,5\text{kcal/mol}$ mais estável do que a forma *cis*. Os espectros das estruturas não-complexadas apresentaram a mesma tendência dos espectros experimentais em termos de frequência e intensidades, ou seja, intensidades elevadas para a estrutura *trans* e baixas intensidades para a estrutura *cis*. A inclusão de um cátion metálico no éter coroa, não proporcionou alterações significativas, nem na estrutura molecular, nem na eletrônica. Desta forma, pode-se sugerir que a presença do grupo $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ altera mais significativamente o espectro da estrutura complexada *cis* por propiciar uma maior distorção da geometria molecular, localizando a nuvem eletrônica e conseqüentemente aumentando a sua energia. (CNPq)

ASPECTOS COMPUTACIONAIS NO CÁLCULO DE ÁTOMOS COM CARGA NUCLEAR FRACIONÁRIA: O EXEMPLO DO Na

Rogério Custodio(PQ)¹ e Antônio Carlos Pavão(PQ)²
1.Instituto de Química, Depto.de Físico-Química, Unicamp
2.Depto.de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco

Palavras Chave: átomos, quarks, método computacional

A hipótese de que existem quarks livres no universo implica na busca dos locais onde os mesmos podem ser encontrados. Uma das possibilidades sugeridas está na absorção dessas partículas por núcleos atômicos. Uma consequência imediata está no fato de que átomos com quarks adicionais teriam cargas nucleares fracionárias. Esta alteração nas características nucleares são certamente acompanhadas por modificações na distribuição eletrônica. Desta forma, o cálculo de propriedades atômicas ou moleculares contendo núcleos com cargas fracionárias torna-se uma informação extremamente valiosa no sentido de permitir comparações com informações experimentais. Neste trabalho tomou-se como objetivo efetuar uma análise sistemática das condições em que cálculos envolvendo átomos com carga nuclear fracionária devam ser realizados. Para esta finalidade escolheu-se o átomo de Na ($Z=11$) e com cargas fracionárias $Z\pm 1/3$ e $Z\pm 2/3$. Inicialmente foram efetuados cálculos em nível Hartree-Fock com funções de base triplo zeta de Maclean e Chandler, MC-311G. Esta base foi desconstruída e os expoentes das primitivas foram analisados para o Na no sentido de verificar se estes expoentes seguiam uma tendência geométrica, que geralmente é observada em funções de base de boa qualidade. Diferentes conjuntos de funções de polarização foram otimizados. Empregou-se séries de 5 funções d e procurou-se otimizar conjuntos de 1, 2, 3 e 4 séries de funções d. A otimização dos expoentes desses conjuntos foi efetuada em nível MP2. Tomando-se o átomo de Na($Z=11$) com uma função de polarização como referência verificou-se que aumentando-se o número de funções a energia total era diminuída em: 20,75kcal/mol (2d), 26,85kcal/mol (3d) e 29,65kcal/mol (4d). Além da necessidade de um número significativo de funções de polarização, verificou-se que átomos de Na com carga nuclear fracionária menor do que a do átomo neutro devem ser tratados como ânions, ou seja, torna-se imperativo a inclusão de funções difusas sobre esses átomos. Cálculo das energias totais e polarizabilidade das diferentes espécies de Na com base MC-311G + 3 funções difusas sp + 3 funções de polarização incluindo-se correlação eletrônica em nível CI(excitações simples e duplas) + correção de Davidson, mostraram que as energias totais seguem um padrão linear com a carga nuclear, enquanto que a polarizabilidade da espécie com menor carga nuclear apresenta tendência distinta das demais espécies.

AÇÃO CARCINOGENICA DO 2-ACETILAMINOFLUORENO

Marcelo B. C. Leão (PQ)¹ e Antonio C. Pavão (PQ)²

¹ Departamento de Química, UFRPE, Recife - PE

² Departamento de Química Fundamental, UFPE, Recife - PE

palavras-chaves : CARCINOGENESE, 2-ACETILAMINOFLUORENO, FMO

O 2-acetilaminofluoreno (AAF) é um carcinógeno bastante conhecido. Quando administrado em ratos é metabolizado no retículo endoplasmático em N-hidroxi-2-acetilaminofluoreno (N-hidroxi-AAF), consumindo NADPH e oxigênio. O N-hidroxi-AAF transforma-se facilmente, desde que em presença do chamado "sulfato ativo" (3'-fosfoadenosina-5'-fosfosulfato), em N-sulfonoxi-2-acetilaminofluoreno (AAF-N-sulfato), sendo este metabólito identificado como o carcinógeno efetivo. De fato, observações experimentais demonstraram a incorporação de AAF-N-sulfato no DNA. A teoria da ressonância não-sincronizada proposta por L. Pauling permite uma descrição desta interação. A transferência de elétron do HOMO do DNA para o LUMO do carcinógeno é tratada como uma ressonância não-sincronizada envolvendo átomos dos sítios nucleofílicos do DNA com os dos sítios eletrofílicos dos carcinógenos. A transferência de elétrons será tanto mais efetiva quanto mais próximos estiverem o HOMO(DNA) e o LUMO(carcinógeno). Realizamos cálculos semi-empíricos (AM1) para o 2-acetilaminofluoreno e seus metabólitos e alguns destes resultados estão listados na tabela abaixo :

Calor de formação e energia do LUMO do AAF e seus metabólitos

	Hf (Kcal/mol)	LUMO (eV)
AAF	17.52	-0.26
N-hidroxi AAF	20.79	-0.35
AAF-N-sulfato	-69.47	-5.16*

* SOMO

Análise das energias dos LUMOs (SOMO) destas substâncias evidenciam o maior caráter eletrofílico do AAF-N-sulfato, que possui um SOMO com uma energia bem mais baixa, o que está em concordância com a sua identificação de carcinógeno efetivo.

ESTUDO TEÓRICO DA TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRONS EM SISTEMAS PORFIRINA-PONTE-PORFIRINA E PORFIRINA-PONTE-QUINONA

Silmar A. do Monte(IC), Emerson Lima(IC) e Manuel Braga(PQ)
Departamento de Química Fundamental - Universidade Federal de Pernambuco - 50739
Recife - PE

Palavras-chave: Transferência de elétrons, fator eletrônico, cálculos químico-quânticos

O estudo de sistemas modelo do tipo *D*-ponte-*A* (*D*=doador eletrônico, *A*=acceptor eletrônico) nos quais a ponte é constituída por moléculas inertes e rígidas, capazes de manter o doador e acceptor eletrônicos a uma distância fixa e com uma orientação perfeitamente definida é de grande importância no estudo de processos de transferência de carga. No presente trabalho estudamos diversos sistemas constituídos por duas moléculas de porfirina ou uma molécula de porfirina e uma de quinona:

- I) porfirina -(benzeno)_n- porfirina (n=1-3)
- II) porfirina -(benzeno-piperazina-benzeno)- porfirina
- III) porfirina -(benzeno)_n- quinona (n=1-3)
- IV) porfirina -(benzeno)_m-(bicyclooctano)_n- quinona (m=1-2, n=1-2, m+n=3).

O estudo dos presentes sistemas é de particular relevância para uma melhor compreensão dos processos de separação de carga no centro de reação da fotossíntese, de importância fundamental na conversão da energia luminosa em energia química. O nosso estudo consiste na obtenção da geometria, estrutura eletrônica e espectro dos sistemas indicados mediante a realização de cálculos químico-quânticos (AM1 para a obtenção das geometrias moleculares e INDO-CI para a estrutura eletrônica e espectro). A partir destes resultados calculamos o "fator eletrônico" Δ que mede o grau de acoplamento eletrônico entre doador e acceptor e tem papel fundamental na equação de velocidade de reação.

Nossos resultados indicam uma forte dependência dos valores de Δ com a orientação relativa das moléculas de porfirina e destas com a ponte. As pontes totalmente aromáticas são mais eficientes na propagação da interação *D-A* que as pontes saturadas ou constituídas por uma combinação de unidades saturadas e não saturadas. Cálculos *ab initio* realizados em sistemas modelo, nos quais a porfirina foi substituída por um grupo $-CH_2$, mantendo-se a mesma geometria, confirmam a importância fundamental da conformação molecular, assim como da estrutura eletrônica, na magnitude do acoplamento *D-A*.

ESTUDO DA SEPARAÇÃO DE CARGA NO CENTRO DE REAÇÃO DA FOTOSSÍNTESE

Manuel Braga (PQ)

Departamento de Química Fundamental - Universidade Federal de Pernambuco - 50739

Recife -PE

PALAVRAS-CHAVE: FOTOSSÍNTESE, CENTRO DE REAÇÃO, FATOR ELETRÔNICO.

O processo de separação de carga no centro de reação da fotossíntese, é estudado usando cálculos químico-quânticos nos quais se inclui o campo de reação da proteína. Devido ao tamanho do sistema considerado, no qual incluímos duas moléculas de clorofila, uma molécula de feofitina, uma molécula de quinona, mais distintas porções da molécula de proteína, os cálculos são feitos a nível semiempírico usando o método CNDO/S-CI. A geometria utilizada corresponde a estrutura do centro de reação da bactéria *Rhodospseudomonas viridis*, obtida mediante cristalografia de Raios-X.

Na primeira etapa do processo (transferência de elétron fotoexcitada desde um dímero de clorofila, SP, até uma molécula de feofitina, H), o fator eletrônico calculado para o processo de transferência direta $SP^* \rightarrow H$ é muito pequeno para explicar a velocidade de reação observada experimentalmente. Nosso resultado dá apoio (indireto) ao mecanismo sequencial de transferência de carga, via uma molécula de clorofila, localizada entre o SP e H. Os cálculos também mostram que a principal contribuição para o acoplamento eletrônico direto $SP - H$ é devida a um grupo aromático lateral da proteína que pertence a um resíduo de tirosina, M208.

A segunda etapa do processo, acontece entre a molécula de feofitina e uma molécula de quinona: $F \rightarrow Q$. Nesta etapa, a participação da proteína na qual estão localizados os distintos cromóforos é de grande importância. O fator eletrônico é calculado para diferentes caminhos (pathways) que incluem só resíduos aromáticos, ou só alifáticos ou a totalidade dos aminoácidos próximos aos grupos considerados. Os resultados obtidos, são discutidos em relação ao problema da existência de caminhos específicos nas proteínas para a transferência de elétron e ao problema da determinação da distância efetiva através da qual o elétron é transferido.

O MECANISMO DA REAÇÃO DE DIELS-ALDER DE ACORDO COM O MÉTODO AM1

Ricardo L. Longo (PQ)
Departamento de Química Fundamental - UFPE
Cidade Universitária - 50.590-470 - Recife, PE - Brasil

palavras-chaves: DIELS-ALDER, MECANISMO, AM1

A reação de cicloadição de Diels-Alder é uma das ferramentas mais poderosas em síntese orgânica, e portanto é possivelmente uma das reações mais largamente utilizadas, versáteis e estudadas em química orgânica. Sendo assim, predições confiáveis da estereo- e regio-seletividades são muito importantes. Como estas reações envolvem um número razoável de átomos os métodos semi-empíricos são possivelmente as únicas alternativas para o estudo destas reações de maneira rotineira e prática. Contudo, um dos métodos semi-empíricos mais utilizados em química orgânica, o método AM1 ("Austin Model 1"), apresenta alguns resultados que merecem considerações quanto à sua aplicabilidade nas reações de Diels-Alder. Por exemplo, a nível AM1-RHF ("Restricted Hartree-Fock") estas reações são síncronas com um estado de transição quase simétrico, mas a níveis AM1-UHF ("Unrestricted Hartree-Fock") ou AM1-CI ("Configuration Interaction") elas são não-sincronizadas e apresentam estado de transição com caráter biradicalar. Portanto, a aplicabilidade do modelo AM1 à cicloadições [4+2] precisa ser investigada atentamente e comparações com os resultados experimentais precisam ser realizadas para se decidir qual o tipo de função de onda é a mais adequada.

Reações de cicloadição [4+2] de vários dienos rígidos simétricos com tetracianoetene foram estudadas com o método AM1 usando suas versões RHF, UHF e 2x2 CI implementadas no programa AMPAC 2.1. Todos os cálculos foram realizados em estações de trabalho IBM RS/6000. Os calores de ativação calculados com as funções de onda AM1 (RHF, UHF e CI) estão altamente correlacionados com as constantes de velocidade de reação obtidas experimentalmente. Isto é, os coeficientes de correlação linear de $(\log k_{\text{exp}} + 6)$ vs. $(\Delta H'_{\text{calc}})$ estão no intervalo de 0,97 a 0,99.

Sendo assim, a distinção entre mecanismos sincronizados (AM1-RHF) e não-sincronos (AM1-UHF ou AM1-CI) para a reação de Diels-Alder baseada apenas nas velocidades de reação continua incerta. Resultados preliminares envolvendo efeito isotópico cinético (KIE) para várias reações de Diels-Alder também serão apresentados com o objetivo de elucidar os efeitos da função de onda sobre o mecanismo de reação. Além disso, uma possível explicação para a falha do método AM1-RHF na descrição qualitativa e quantitativa da cicloadição do 1,3-butadieno com eteno e cianoeteno será proposta.

[FINEP/PADCT]

EFEITO DE MODIFICAÇÕES NA FUNÇÃO DE ONDA NA PREVISÃO DE FREQUÊNCIAS E INTENSIDADES NO I.V. PARA OSCILADORES C-F E C-Cl EM DIHALOETILENOS

João Bosco P. da Silva (PG)¹, Mozart N. Ramos (PQ)¹ e Roy E. Bruns (PQ)²

¹ Departamento de Química Fundamental - UFPE - Recife - (PE),

² Centro de Biotecnologia, Faculdade de Eng. Química de Lorena - Lorena - (SP)

palavras-chaves: INFRAVERMELHO AB INITIO QUIMIOMETRIA

Atualmente é bem conhecida a dependência das previsões de frequências e intensidades no I.V. em função do conjunto de base e do nível de cálculo empregados.

Neste trabalho, o efeito de mudanças na função de onda como o uso de bases 6-31G ou 6-311G (Val), o uso (ou não) de funções difusas (Dif) e de polarização (Pol) em cálculos HF ou MP2 (Corr) são avaliados através das técnicas quimiométricas de Planejamento Fatorial de Dois Níveis (PFDN) e de Análise de Componentes Principais (ACP), para as frequências e intensidades dos osciladores C-F e C-Cl de dihaloetilenos, calculados através do programa Gaussian 92.

Os resultados de PFDN indicam que as frequências de estiramento e de deformação no plano apresentam modelos fatoriais diferentes. As primeiras apresentam os efeitos principais Corr, Dif, Pol e o efeito de interação Pol/Corr como os efeitos dominantes. Enquanto os efeitos Corr e Dif possuem valores negativos, os efeitos Pol e Pol/Corr possuem valores positivos. As frequências de deformação apresentam os efeitos Pol e Corr como os dominantes, e com os mesmos sinais apresentados para as frequências de estiramento.

Para as intensidades, a análise de PFDN indica uma maior particularidade de efeitos na mudança da função de onda, para as bandas de estiramento e de deformação no plano dos osciladores C-F e C-Cl.

A ACP foi usada na tentativa de visualizar figuras de baixas dimensões (gráficos de escores) para as frequências e intensidades dos modos de estiramento e de deformação, originalmente definidos num espaço de dimensão 6. Os pontos experimentais foram projetados nos gráficos de escores a fim de discriminar a qualidade dos cálculos na descrição do perfil do espectro de I.V. dos dihaloetilenos.

Para as frequências de estiramento e deformação, gráficos de escores bidimensionais (com 99.8 e 94.0% da variância) revelam que as funções de onda que mais se aproximam dos pontos experimentais são HF/6-311++G e MP2/6-311++G(d,p), respectivamente. Para as intensidades, os gráficos de escores, também bidimensionais (com 96.4 e 98.5% da variância), apontam as funções de onda MP2/6-311++G(d,p) e MP2/6-31G(d,p) como as que resultam nas melhores descrições para as intensidades de estiramento e de deformação, respectivamente.

(CNPq - CAPES-PADCT - FINEP - FACEPE e FAPESP)

COMPLEXOS DOADOR-RECEPTOR E A AÇÃO CATALÍTICA DE ÁCIDOS DE LEWIS

Santana, S. R. de (IC); Longo, R. L. (PQ)
Departamento de Química Fundamental - UFPE
Cidade Universitaria - 50590-470 - Recife - PE - Brasil
e-mail: MACLAUD@NPD.UFPE.BR

PALAVRAS-CHAVE: DIELS-ALDER, CATÁLISE, DOADOR-RECEPTOR

Desde meados deste século, os ácidos de Lewis vêm sendo amplamente usados em reações químicas devido à sua ação catalítica em algumas reações, e devido à formação de complexos doador-receptor. Em particular os ácidos, BF_3 , BH_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , SbCl_5 , têm sido utilizados como catalisadores de reações de Diels-Alder, cicloadição [4+2], sendo que, em geral, o dienófilo contém grupos carbonila. Estes catalisadores afetam tanto a reatividade quanto a seletividade da reação, como por exemplo, na cicloadição de 1-metil butadieno e 2-metil *p*-quinona. Esta reação foi estudada pelos métodos semi-empíricos AM1 e MNDO tanto em condições térmicas quanto catalíticas (BF_3 e BH_3).

Os resultados mostram que o método AM1 apresenta certa deficiência na descrição da interação do ácido de Lewis com a carbonila da quinona. Sendo assim, um estudo sistemático foi realizado com o objetivo de validar métodos semi-empíricos (MNDO, AM1, PM3) e *ab initio* (LDS-DFT) para o estudo de complexos doador-receptor. Os sistemas estudados incluem ácidos de Lewis como: BF_3 , BH_3 , AlCl_3 , SnCl_4 , SbCl_5 e bases como CO , NH_3 , PH_3 , CH_3CHO , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$. Os resultados mostram que o método MNDO apresenta resultados mais consistentes com os dados experimentais dentre os métodos semi-empíricos. Resultados preliminares para LDS-DFT indicam que este método é viável para a descrição de tais complexos (energia e estrutura).

[CNPQ, PADCT, FINEP]

EFEITOS DAS MUDANÇAS NAS FUNÇÕES DE ONDA SOBRE AS CONSTANTES ROTACIONAIS *AB INITIO* DOS FLUOROCIANOPOLIACETILENOS ($FC_{2n+1}N$)

João Bosco P. da Silva (PG)¹, Benício B. Neto (PQ)¹, Mozart N. Ramos (PQ)¹ e Roy E. Bruns (PQ)²

¹ Departamento de Química Fundamental - UFPE - Recife - (PE),

² Centro de Biotecnologia, Faculdade de Eng. Química de Lorena - Lorena - (SP)

palavras-chaves: CONSTANTES ROTACIONAIS *AB INITIO* QUIMIOMETRIA

Nos últimos anos, vários esforços experimentais vêm sendo desenvolvidos na síntese e caracterização por microondas das espécies instáveis $FC_{2n+1}N$. Com o objetivo de auxiliar estas pesquisas, resolvemos utilizar cálculos de orbitais moleculares *ab initio* com dois objetivos: (1) Compreender os efeitos das mudanças nas funções de onda sobre as constantes rotacionais (B_n) de $FC_{2n+1}N$ usando as técnicas multivariadas de Planejamento Fatorial de Dois Níveis (PFDN) e de Análise de Componentes Principais (ACP), (2) Utilizar, a partir de (1), um procedimento de calibração na previsão das constantes rotacionais das espécies FC_5N e FC_7N , usando um conjunto de treinamento constituído por moléculas com características estruturais e eletrônicas similares às dos fluorocianopoliacetenos. Os efeitos considerados foram: aumento da camada de valência (Val), inclusão ou não de funções difusas (Dif) e de polarização (Pol), e introdução ou não de correções perturbativas (Corr) de 2ª ordem (MP2) nos cálculos a nível Hartre-Fock (HF).

Os estudos ACP mostram a existência de 3 grupos distintos de funções de onda no cálculo de B_n nas moléculas de treinamento: (A) Funções a nível MP2, sem incluir funções de polarização (ex.: MP2/6-31G), (B) Funções que contêm simultaneamente ambos MP2 e polarização ou sem tê-los (ex.: MP2/6-31G** ou 6-31G) e (C) Funções HF com funções de polarização (ex.: 6-31G**). Destes, as funções do grupo B são as que produzem os melhores valores de B_n .

Os estudos de PFDN, por sua vez, mostram que os efeitos mais significativos para B_n são provenientes dos efeitos principais Val, Pol, Corr, e do efeito de interação Pol-Corr, sendo que Pol e Corr são os dominantes, possuindo magnitudes similares mas de sinais contrários; daí porque o cálculo 6-31G é tão bom quanto o cálculo MP2/6-31G** para B_n . Assim, torna-se possível compreender os resultados obtidos da análise ACP.

Usando as informações combinadas das análises PFDN-ACP, cálculos *ab initio* MP2/6-311G** foram realizados para FC_5N e FC_7N . Estes cálculos juntamente com aqueles para as moléculas de treinamento revelam que os valores calculados de B_n são sempre menores que os correspondentes experimentais. Desta forma, foi possível adequadamente corrigir os valores calculados por um procedimento de calibração. O valor calculado de B_n para FC_5N passou de 744.5 MHz para 754.1 MHz, em excelente concordância com o valor experimental de 755.4 MHz. Por sua vez, o valor calculado de B_n para FC_7N passou de 355.5 MHz para 360.1 MHz após a calibração. Este procedimento reduz o desvio médio absoluto de 63.7 MHz para 14.2 MHz.

(CNPq, CAPES-PADCT, FINEP, FACEPE E FAPESP)

EFEITOS DAS MUDANÇAS NAS FUNÇÕES DE ONDA *AB INITIO* SOBRE AS ENERGIAS DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO DOS COMPLEXOS LINEARES DO TIPO $\text{HCN}^{\text{X}}\text{HX}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{CN} \text{ E } \text{NC}$).

Regiane C.M.U.*Araújo (PG)^{1,2}, B. de Barros Neto (PQ)² e Mozart N.Ramos (PQ)²,

¹Departamento de Química, CCEN, UFPB, João Pessoa - PB

²Departamento de Química Fundamental, CCEN, UFPE, Recife - PE

palavras-chaves: *AB INITIO*, LIGAÇÃO - H E QUIMIOMETRIA

Neste trabalho nós apresentamos uma análise dos efeitos das mudanças nas funções de onda *ab initio* sobre as energias das ligações de hidrogênio (ΔE) dos complexos lineares do tipo HCN HX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{CN} \text{ e } \text{NC}$) usando as técnicas multivariadas de Análise de Componentes Principais (ACP) e de Planejamento Fatorial de Dois Níveis (PFDN). Os efeitos considerados foram: aumento da camada de valência (Val), inclusão ou não de funções difusas (Dif), inclusão ou não de funções de polarização (Pol) e introdução ou não de correções perturbativas (Corr) de 2ª ordem (MP2) nos cálculos a nível Hartree-Fock (HF). A combinação destes fatores resultou em 16 diferentes cálculos para cada complexo proposto para estudo.

Os estudos ACP mostraram, essencialmente, a existência de quatro (4) grupos distintos de funções de onda no cálculo da energia-H dos complexos lineares HCN HX : (i) Funções HF sem Pol (Ex.: 6-31G ou 6-311++G), (ii) Funções HF com Pol (Ex.: 6-31G.. ou 6-31++G..), (iii) Funções a nível MP2 sem Pol (Ex.: MP2/6-31G ou MP2/6-31++G) e (iv) Funções a nível MP2 com Pol (Ex.: MP2/6-311G..). A ordem de magnitude de ΔE é a seguinte: (iii) > (i) > (iv) > (ii) para $\text{X} = \text{F}, \text{Cl} \text{ e } \text{CN}$, enquanto para $\text{X} = \text{NC}$ a ordem é a mesma exceto que (iv) > (i).

Os estudos PFDN, por sua vez, mostraram que os efeitos mais significativos para ΔE são provenientes dos efeitos principais Pol, Corr, Dif e Val e dos efeitos de interação Dif-Pol e Val-Pol-Corr. Os efeitos dominantes são Pol e Corr, e de sinais contrários; Pol tende a diminuir ΔE , enquanto Corr tende a aumentar, daí porque na ordem de ΔE funções do tipo (iii) dão os maiores valores e as do tipo (ii) os menores valores.

(CNPq, CAPES-PADCT, FINEP e FACEPE)

MODELAGEM DA ATIVIDADE CATALÍTICA DO ÓXIDO DE ZINCO

Vivianni M. Leite (IC) & Ricardo L. Longo (PQ)
Departamento de Química Fundamental
UFPE - Cidade Universitária - 50670-901 - Recife - PE.
e - mail: VIVIANNI@NPD.UFPE.BR

palavras-chaves: ÓXIDO DE ZINCO - CATÁLISE - AM1

Mais de 80% dos processos industriais petroquímicos e químicos modernos envolvem catalisadores em pelo menos uma etapa. Os interesses econômicos e fatores geo-políticos combinados estimulam o desenvolvimento de novos catalisadores que atendam as necessidades nacionais. Nas últimas décadas, a evolução computacional (programas e máquinas) tornou as modelagens teóricas via métodos de química-quântica viáveis. Em particular, a modelagem teórica de processos catalíticos tem se mostrado muito promissora.

O óxido de zinco (ZnO) tem estrutura hexagonal wurtzita com 4 superfícies quimicamente distintas: duas polares e duas apolares. Uma das principais reações em que o ZnO atua como catalisador, é a hidrogenação envolvida na síntese do metanol. Os intermediários desta reação ainda não estão completamente caracterizados. Neste estudo procuramos então, avaliar a adsorção de CO, H₂, CO₂ e H₂O nestas diferentes superfícies, pois pode representar uma boa oportunidade na direção de um entendimento da natureza peculiar da atividade catalítica do ZnO à nível molecular e eletrônico. O modelo utilizado é o de agregado (ou cluster) de átomos, levando ainda em consideração os dois problemas inerentes a este modelo, a saturação das ligações químicas nas fronteiras do cluster e os efeitos de longo alcance (campo eletrostático) gerados pelo cristal na superfície. O método semi-empírico AM1 está sendo empregado através do programa MOPAC93 numa estação de trabalho IBM-RS/6000. Um programa em Fortran foi desenvolvido para a construção de clusters maiores e mais realísticos simulando também o efeito eletrostático na superfície.

O primeiro cluster construído contém 48 átomos (Zn₂₄O₂₄) e uma simulação preliminar indica que o CO se adsorve através do carbono de maneira estável. Já a adsorção através do oxigênio é desfavorável, visto que as energias de adsorção são próximas de zero (estado não ligado). No processo de quimiossorção do H₂, os efeitos de tamanho e forma do cluster também foram examinados.

[CNPq, PADCT, FINEP]

ANÁLISE TEÓRICA DA AÇÃO PROTETORA DA VITAMINA C EM RELAÇÃO AO CÂNCER

*Marcelo B. C. Leão (PQ)¹, Francislé N. de Souza (IC)¹
e A. C. Pavão (PQ)²*

¹ Departamento de Química, UFRPE, Recife - PE

² Departamento de Química Fundamental, UFPE, Recife - PE.

palavras-chaves : CARCINOGENESE, VITAMINA C, FMO

Quase que a totalidade dos estudos sobre o câncer tem como tema o combate ao câncer já instalado e pouca atenção é dada à análise de processos que evitam o surgimento deste mal. Baseado em um modelo de interação HOMO(DNA) - LUMO(Carcinógeno) onde ocorre uma transferência de elétrons (transferência de ligação química) do DNA para o carcinógeno, imaginamos a ação protetora de uma substância em um processo de competição com o DNA para a doação do elétron ao carcinógeno. Assim, uma substância para ter ação protetora deverá possuir um HOMO mais próximo do LUMO do agente carcinógeno, que o HOMO do DNA. Neste trabalho a preocupação maior foi a de tentar identificar uma possível ação protetora da vitamina C utilizando-se da análise dos orbitais de fronteira. Para isso foram realizados cálculos ab initio e semi-empírico para o ácido ascórbico e o ânion ascorbato, sendo alguns destes resultados listados na tabela abaixo :

Energia do HOMO (eV)		
	AM1	6-31G opt
Ácido ascórbico	-9,88	-10,28
Ânion ascorbato	-3,42	-3,19

Observamos pelos resultados que o HOMO do ascorbato encontra-se bem mais próximo ao LUMO do carcinógeno do que o HOMO do DNA (Nucleotídeo G, em torno de -6,0 eV), favorecendo a reação de transferência de elétrons do ion ascorbato para o carcinógeno em detrimento da reação envolvendo o DNA. Considerando a atividade protetora da vitamina C devida ao ânion ascorbato, pode-se supor uma capacidade protetora das substâncias que possuam um HOMO alto (~ -5 a -1 eV) capazes de competir favoravelmente com o DNA na doação do elétron para o carcinógeno. Observamos que os ânions possuem um HOMO na faixa apropriada a esta atividade protetora. É interessante observar que o crescente aumento das doenças degenerativas nas últimas décadas é acompanhado por uma grande diminuição do número de ions negativos do ar.

PARÂMETROS ELETRÔNICOS DE NOVOS DERIVADOS DE FTALIMIDA COM POSSÍVEIS ATIVIDADES HIPOLIPIDÊMICAS.

Roberto Antunes (PG) e R.M. Srivastava (PQ)

Departamento de Química Fundamental - CCEN - UFPE - Recife - PE - Brasil

PALAVRAS-CHAVE: AM1, ATIVIDADE HIPOLIPIDÊMICA, FTALIMIDA.

Novos derivados de ftalimida contendo 1,2,4 oxadiazóis foram sintetizados em laboratório e suas geometrias foram completamente otimizadas por meio de cálculos semi-empíricos AM1, utilizando-se o programa MOPAC/6.0. Desses cálculos nós selecionamos as energias dos orbitais de fronteira (ϵ_{LUMO} , ϵ_{HOMO}), momento dipolo (μ), calor de formação (ΔH) e carga total no grupo carbonila ($q_{\text{C=O}}$).

Entre esses parâmetros eletrônicos, destacamos os valores de ϵ_{LUMO} e $q_{\text{C=O}}$ para uma prévia comparação com os valores obtidos por Ramos e Neto¹, uma vez que estes autores desenvolveram um modelo mostrando que quanto menor é a energia do LUMO e maior é a carga da carbonila, maior deve ser a atividade hipolipidêmica. Dessa comparação, especulamos que os novos derivados de ftalimida poderão apresentar melhores atividades, já que as energias do LUMO (ϵ_{LUMO}) são mais baixas e as cargas totais nos grupos carbonila ($q_{\text{C=O}}$) são mais positivas que aquelas dos compostos propostos com maiores atividades pelos autores supramencionados.

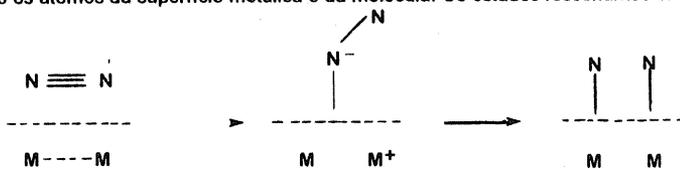
1) Ramos, M.N.; Neto, B.B.; *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 569

CÁLCULOS AB INITIO PARA A INTERAÇÃO DE N₂ COM METAIS DE TRANSIÇÃO 3d

T.C.F. Guimarães (PG), A.C.Pavão (PQ) e C.A.Taft(PQ)*
Departamento de Química Fundamental, UFPE, *CBPF-RJ

palavras-chaves: METAL DE TRANSIÇÃO - RESSÔNANCIA NÃO SINCRONIZADA

Cálculos ab initio ECP para os sistemas M-N₂ (M=Sc ao Cu) combinados com a teoria de ressonância não-sincronizada das ligações covalentes permitem determinar se a adsorção de N₂ é dissociativa ou molecular nas superfícies de metais de transição 3d. A análise da transferência de carga metal → N₂ e da energia de adsorção indica que do Sc até o Co a dissociação ocorre em qualquer tipo de superfície, mas a dissociação em Ni e Cu requer superfícies em degraus (stepped). Neste estudo consideramos o mecanismo de dissociação do N₂ como um processo de transferência de elétron metal → N₂ e N₂ → metal, com a ressonância não-sincronizada de ligações químicas envolvendo os átomos da superfície metálica e da molécula. Os estados ressonantes são :



Na primeira etapa a superfície interage com o orbital molecular (N₂) 1p_σ que está desocupado e disponível para receber o elétron. Na segunda etapa o elétron retorna para a superfície, quebrando a ligação N-N e formando a ligação N-superfície. Assim a eletroneutralidade da superfície é restaurada, como deve acontecer num processo catalítico. Neste mecanismo se prevê que o estado inclinado da molécula em relação à superfície deve ser necessariamente o estado precursor da dissociação, em concordância com os cálculos ECP e com as observações experimentais.

DESENVOLVIMENTO DE NOVAS ESCALAS DE ELETRONEGATIVIDADE

Angela F. Campos¹ (PG), Vânia M. de Medeiros² (PG) e N. Subramanian² (PQ)

¹Departamento de Química Fundamental (DQF)-UFPE

²Departamento de Química-UFPB

palavras-chaves: ELETRONEGATIVIDADE, ORBITAIS DO TIPO SLATER, CAMPO AUTO-CONSISTENTE.

As escalas de eletronegatividade (EN) de Gordy (Z^*/r) e Allred-Rochow (Z^*/r^2) baseadas nos modelos eletrostáticos são consideradas conceitualmente as mais simples e fáceis na determinação dos valores de EN's. A carga nuclear efetiva (Z^*) e o raio (r) podem ser estimados por diferentes métodos: empíricos e não-empíricos. Sabe-se da literatura que não há uma única definição para raio finito (atômico, covalente, metálico, univalente, relativo, etc.). Logo, a dificuldade no cálculo das EN's por essas escalas está em saber qual melhor conjunto de valores de raio deve ser utilizado.

Diante disto, decidimos modificar as escalas de Gordy e Allred-Rochow a fim de eliminar o uso do parâmetro r . Efetuamos a modificação substituindo r por $r_{\text{máx}}$. Uma vez que, para "Orbitais do tipo Slater (STO's)", $r_{\text{máx}}$ é proporcional a n^2/Z^* , duas novas escalas de EN foram obtidas: Z^{*2}/n^{*2} e Z^{*3}/n^{*4} . Os valores de Z^* foram determinados pelas regras de Slater e pelo método do campo auto-consistente (SCF) de Clementi e Raimondi. Os valores de EN assim calculados, mostraram estarem de acordo com o comportamento químico esperado.

Finalmente, estudos de correlação foram realizados entre as escalas propostas e: as escalas originais de Gordy (coeficiente de correlação (c.c) = 0.947; desvio padrão (d.p) = 0.472) e Allred-Rochow (c.c = 0.911; d.p = 0.689); as escalas clássicas de Pauling (c.c = 0.926; d.p = 0.361) e Mulliken (c.c = 0.956; d.p = 0.583); as escalas modernas de Allen (c.c = 0.969; d.p = 0.211) e Teoria Funcional de Densidade (c.c = 0.951; d.p = 0.640). Uma análise desses resultados, revelou boas correlações entre as escalas propostas e as escalas acima citadas.

(CNPQ)

INTERAÇÃO DE TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRON INTRAMOLECULAR EM SISTEMAS DOADOR-ACEPTOR COM PONTE RÍGIDA

Ana E. de A. Machado (AM/CNPQ) e Manuel Braga(PQ)
Departamento de Química Fundamental - UFPE - Recife-PE

PALAVRAS-CHAVE: ELETRÔNICA MOLECULAR, TRANSFERÊNCIA DE ELÉTRON,
FATOR ELETRÔNICO

Tradicionalmente, sistemas que apresentam propriedades ópticas não lineares analisados teórica e experimentalmente, caracterizam-se por apresentarem um grupo doador(D) e um grupo aceptor(A) ligados por uma estrutura insaturada denominada ponte. Neste trabalho, uma nova classe de materiais ópticos não lineares em que a ligação entre D e A é realizada por uma estrutura saturada do tipo N-arilapiperidina e N-arilatropanona é investigada teoricamente. Verificamos que estas espécies apresentam uma grande diferença entre o momento dipolo no estado fundamental e no estado excitado, superior a 20 Debyes, sendo portanto espécies de potencial interesse para aplicação em engenharia molecular. O cálculo do espectro foi realizada através do CNDO/S-CI, o qual reproduziu com boa concordância as bandas de transferência de carga observadas experimentalmente. O fator eletrônico Δ , uma medida da interação eletrônica entre os grupos D e A é determinado pela estrutura eletrônica dos distintos D/A assim como a da ponte. A geometria dos sistemas estudados foi calculado com o método *ab initio* HF usando uma base STO-3G. O fator eletrônico Δ foi obtido ao mesmo nível da teoria utilizando-se bases STO-3G e 6-31G. Conformeremos com D(axial)/ A(equatorial) apresenta um Δ com valor reduzido em relação ao conformero com D(axial) /A(axial). De modo que Δ para a transferência a longa distância é dependente da estereoeletrônica do composto, indicando forte interação entre D e A via ligações σ da ponte.

Estruturas de ressonância no íon ciclopropenil e derivados mono, di e tri-substituídos

Carolina Bosch Cabral (IC) e A.C.Pavão (PQ)
Departamento de Química Fundamental, UFPE, Recife

Palavras chave : ressonância, ciclopropenil

Cálculos *ab initio* foram utilizados para investigar o efeito de substituintes eletronegativos na estabilização das estruturas de ressonância do íon ciclopropenil (o menor sistema aromático conhecido) e de seus derivados mono, di e tri-substituídos. Foram realizadas otimizações de geometria, utilizando-se o programa Gaussian 92, com a base 6-31G** e correlação eletrônica a nível MP2. A teoria de ressonância não sincronizada foi empregada para interpretar a distribuição de cargas no anel do ciclopropenil e de seus derivados através das estruturas :



Os cálculos mostraram que nos íons mono-substituídos ocorre uma diminuição da carga σ e um aumento da nuvem p no anel, conforme ilustra a tabela abaixo para o ciclopropenil e fluoroderivados.

Cargas σ e p no ciclopropenil e fluoroderivados

	$C_3H_1^+$		$C_3H_2F^+$		$C_3HF_2^+$		$C_3F_1^+$	
	σ	π	σ	π	σ	π	σ	π
C(H)	-0.23	0.34	-0.20	0.31	-0.01	0.12	---	---
C(F)	---	---	0.17	0.25	0.19	0.22	0.22	0.19
H	0.22	-0.00(2)	0.23	-0.00(3)	0.24	-0.00(3)	---	---
F	---	---	0.76	-0.85	0.77	-0.85	0.78	-0.86

No monofluorociclopropenil observou-se que a diminuição da carga σ é pequena comparada ao aumento da nuvem p . Conforme a previsão da teoria de ressonância não sincronizada o aumento da nuvem p ocorre entre os dois carbonos opostos ao carbono substituído do anel. Também se observa que a substituição de um H por um grupo mais eletronegativo irá estabilizar as estruturas ressonantes. Neste trabalho ainda foi investigada a influência da diferença de eletronegatividade dos grupos substituintes na variação da nuvem p no anel aromático.

[PET/CAPES]

CÁLCULO TEÓRICO DE ESTADOS EXCITADOS EM COMPLEXOS DE Eu (III)

Antônio V. M. de Andrade (PG)^a, Nivan B. da Costa Jr. (PG)^b,
Ricardo L. Longo (PQ)^b, Alfredo M. Simas (PQ)^b e Gilberto F. de Sá (PQ)^b

^aDepartamento de Engenharia Química

^bDepartamento de Química Fundamental

UFPE - Cidade Universitária - 50.590-470 - Recife - PE

palavras-chaves: SPARKLES, COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS, ESPECTROS ELETRÔNICOS

Recentemente desenvolvemos uma metodologia teórica para auxiliar o projeto de conversores moleculares de luz [Andrade et al., 18^a Reunião da Sociedade Brasileira de Química] como segue: (i) utilizar o nosso modelo de "Sparkles", SMLC/AM1 [Andrade et al., *Chem. Phys. Lett.* **227** (1994) 349-353] para calcular a geometria do estado fundamental de complexos de Eu(III) e (ii) com os ligantes mantidos nas posições calculadas pelo SMLC/AM1 e substituindo o íon lantanídeo por uma carga pontual +3e, usar o método espectroscópico INDO/S, implementado no programa ZINDO. Para o caso do complexo tris (picolinato-N-óxido)(2,2':6',2''-terpiridina) de Eu(III), por exemplo, o espectro de absorção calculado por esta metodologia apresentou boa concordância com o espectro de absorção experimental, tanto em relação ao número de bandas quanto às posições e intensidades das mesmas. Os estados tripletos calculados possibilitaram identificar aqueles em condições de ressonância com o nível emissor do metal [Andrade et al., *Chem. Phys. Lett.* (1995) submetido para publicação].

Experimentalmente sabemos que os complexos: tris (3-aminopirazina-2-carboxilato) (2,2'-bipiridina) e tris (3-aminopirazina-2-carboxilato) (1,10-fenantrolina) de Eu(III), ambos sintetizados e caracterizados em nosso laboratório [Sá et al., *J. Alloys Comp.*, **196** (1993) 17-23], são compostos luminescentes apresentando um rendimento quântico em torno de 28%. Portanto, decidimos calcular, usando nossa metodologia, os estados excitados tripletos destes dois complexos e dos ligantes livres, visando constatar a existência de condições de ressonância com os estados excitados ⁵D₂ (460nm) e ⁵D₀ (580nm) do Eu(III).

De fato, o cálculo para o 3-aminopirazina-2-carboxilato livre revelou um estado tripleto a 450nm, estando principalmente localizado nos dois nitrogênios do anel de seis membros. Para o complexo tris (3-aminopirazina-2-carboxilato) (2,2'-bipiridina) de Eu(III), identificamos três estados tripletos a 481nm, 500nm e 553nm, respectivamente associados a cada ânion 3-aminopirazina-2-carboxilato, estando também localizados nos nitrogênios do anel, porém com uma predominância no nitrogênio do sítio de coordenação. Notamos que a complexação deslocou o tripleto do 3-aminopirazina-2-carboxilato livre (450nm) para maiores comprimentos de onda, aproximando-o do nível ⁵D₀ (580nm) do Eu(III), o que deve favorecer a transferência de energia para o metal, justificando, em parte, o elevado rendimento quântico deste complexo. Os resultados obtidos para o tris (3-aminopirazina-2-carboxilato) (1,10-fenantrolina) de Eu(III) foram inteiramente semelhantes, com três estados tripletos a 498nm, 509nm e 530nm. (CNPq, FINEP, FACEPE, PADCT)

UMA NOVA CLASSE DE PONTES ASSIMÉTRICAS PARA UTILIZAÇÃO EM MOLÉCULAS PARA ÓPTICA NÃO-LINEAR

Gustavo L. C. de Moura¹ (PG), Alfredo M. Simas¹ (PQ) e Joseph Miller² (PQ).

¹Departamento de Química Fundamental - UFPE, Recife, PE

²Laboratório de Tecnologia Farmacêutica - UFPB, João Pessoa, PB

Palavras-chave: compostos mesoiônicos, óptica não-linear, arquitetura molecular

No momento existe uma intensa procura por novos materiais que apresentem propriedades ópticas não-lineares para utilização em tecnologia de lasers, espectroscopia de alta resolução, geração de pulsos na faixa de picossegundos, conversão de imagens no infravermelho, telecomunicações, etc.

Neste trabalho utilizamos o método semi-empírico AM1, juntamente com a metodologia CPHF ("Coupled Perturbed Hartree-Fock") para estimar os valores das hiperpolarizabilidades estáticas dos compostos orgânicos no sentido de projetar moléculas que pudessem vir a apresentar altos valores de resposta a perturbações produzidas por campos elétricos externos.

Inicialmente, objetivando avaliar o quanto o método AM1-CPHF é confiável para a predição das hiperpolarizabilidades estáticas, realizamos uma calibração dos resultados calculados frente a resultados experimentais de EFISH ("Electric Field Induced Second Harmonic Generation") para uma série de moléculas sintetizadas e medidas por Marder et al (1994). Uma regressão log-log de nossos resultados teóricos com as medidas experimentais forneceu-nos a equação de calibração

$$\beta_{Exp}^{lst} = 0.03 \beta_{AM1}^2$$

cuja forma é coerente com o relatório de forma qualitativa na literatura recente.

Via de regra, a estratégia utilizada para aumentar os valores das propriedades ópticas não-lineares das moléculas orgânicas consiste em ajustar os efeitos dos grupos doador e aceitador sobre a ponte poliênica, mantendo-a inalterada. Contrariamente à abordagem tradicional, optamos neste trabalho por utilizar pontes assimétricas formadas por heterocíclicos em substituição às pontes insaturadas lineares: os compostos mesoiônicos. Estes possuem um anel pentatômico plano conectado a um grupamento exocíclico e pertencem à classe das betainas mesoméricas heterocíclicas conjugadas que são isoconjugadas com diânicos de hidrocarbonetos pares não-alternantes.

Utilizando o método de orbitais moleculares AM1-CPHF, calculamos a hiperpolarizabilidade estática de compostos contendo 36 diferentes anéis mesoiônicos para os quais utilizamos a p-NH₂-fenil e p-NO₂-fenil, respectivamente, como grupos doador e aceitador. Nossos resultados apresentaram os maiores valores calculados para hiperpolarizabilidades estáticas até o presente:

$$\beta_{AM1} = 221 \text{ esu} \text{ que leva a } \beta_{Exp}^{lst} = 1465 \text{ esu.}$$

Otimizando agora os grupos doador e aceitador, obtivemos várias estruturas moleculares com pontes mesoiônicas cujos β_{AM1} chegam a um máximo de 939 esu (ou $\beta_{Exp}^{lst} = 26500 \text{ esu}$). No momento algumas destas moléculas projetadas estão sendo sintetizadas em nosso laboratório. (CNPq, FACEPE, FINEP, PADCT)

ESTABILIDADE EM ESTRUTURAS SECUNDÁRIAS DE PROTEÍNAS CONTENDO RESÍDUOS L e D.

Thereza Amélia Soares(PG), Roberto Dias Lins(PG) e Ricardo Ferreira(PQ)
Departamento de Química Fundamental - CCEN
Universidade Federal de Pernambuco
50.670-901, Cidade Universitária, Recife-PE E-mail: tas@npd.ufpe.br

palavras-chaves: ESTABILIDADE - MONOQUIRALIDADE - PROTEÍNAS

Cadeias polipeptídicas em proteínas naturais são todas formadas por resíduos de L-aminoácidos. Contudo uma incidência significativa de D-aminoácidos é encontrada em peptídeos de organismos inferiores. A origem e evolução da homoquiralidade em sistemas biológicos apresenta-se aqui como tema central deste trabalho. Como estruturas secundárias mais comuns em proteínas e peptídeos temos as hélices- α as fitas- β . Foram construídos fragmentos de poli-L-alanina, tanto em conformação de hélices- α , como de fitas- β , os quais sofreram uma mudança gradual da quiralidade dos resíduos de L para D aminoácidos, e suas estabilidades calculadas utilizando-se o AMBER (Wiener et al, 1984 e 1986). Este tipo de estudo já havia sido realizado de maneira apenas qualitativa, (Wald, 1957 e 1964) (Lins, et al 1995) em hélices- α . A análise dos nossos resultados demonstra que o grau de compactação das estruturas está intrinsecamente relacionado com a quiralidade dos monômeros constituintes, pois as diferenças de estabilidade se mostram mais acentuadas para hélices- α que para fitas- β . Porém essas diferenças são menos importantes ($\Delta E_{\text{médio}} = 0.0$ Kcal para fitas- β), e $\Delta E_{\text{médio}} = +2.7$ Kcal para hélices- α) quando comparadas às estabilidades relativas, para trechos monoquirais e mistos, de ácidos nucleicos ($\Delta E_{\text{médio}} = +6.8$) (Soares et al, 1995). Isto constitui-se em um forte indicio de que a monoquiralidade das proteínas é secundária em relação a monoquiralidade dos ácidos nucleicos, e portanto mais um ponto a favor da teoria do "RNA World" (Gilbert, 1986).
(CNPq - FINEPE/PADCT)

CONSIDERAÇÕES SOBRE UM MODELO DE OLIGOMERIZAÇÃO DE CADEIAS NUCLEOTÍDICAS MISTAS

Roberto Dias Lins (PG) Thereza Amélia Soares (PG), Paulo Neilson M. dos Anjos (PG) e Ricardo Ferreira (PQ)

Departamento de Química Fundamental - CCEN
Universidade Federal de Pernambuco

50.670-901, Cidade Universitária, Recife-PE E-mail: tas@npd.ufpe.br

palavras-chaves: QUIRALIDADE, ESTABILIDADE, OLIGOMERIZAÇÃO

A evolução biológica ocorreu de modo a conferir aos ácidos nucléicos os D-nucleotídeos. Este tipo de problema tem sido alvo de inúmeras pesquisas (Wald, 1957 e 1964; Gol'danskii, 1986 e 1989; Orgel, 1994) Contudo a oligomerização monoquiral de nucleotídeos enfrenta um problema crucial, o fenômeno de inibição enantiomérica cruzada, onde a entrada de um resíduo de quiralidade oposta numa cadeia crescente reduziria a constante de velocidade de polimerização (Joyce et al, 1984). Estudos por simulação computacional foram realizados com o objetivo de entender a dinâmica de oligomerização nucleotídica (em DNA e RNA). Considerando-se uma fita molde monoquiral simulamos a polimerização de ribotídeos e deoxirribotídeos analisando as diferenças de estabilidade das cadeias. Observamos que embora um L-nucleotídeo possa parear com o molde homoquiral, sua ligação com resíduos adjacentes causa uma instabilidade de +2.9 a +3.9 Kcal por par de base. Esta desestabilização é reduzida quando o L-nucleotídeo é inserido na extremidade da cadeia (posição 5' = +1.5 Kcal, e posição 3' = +4.5 Kcal por fita). Nossos resultados concordam com a observação experimental da inibição cruzada, na qual há predominância de cadeias ribotídicas contendo L-nucleotídeos na extremidade 5'. Entretanto uma análise estrutural do L-nucleotídeo demonstrou que o ângulo torsional χ adota uma conformação anti (clinal), contrária à proposta por Joyce (Joyce et al, 1987) para a explicação da inibição cruzada. Estes propõem que o ângulo torsional χ de um L-nucleotídeo somente numa conformação syn, poderiam mimetizar um D-nucleotídeo.

Diante destes resultados estamos apresentando um modelo cinético, que descreva o crescimento monoquiral dos oligômeros, a partir de uma mistura racêmica de monômeros e envolvendo a inibição cruzada. Sem a influência da inibição cruzada, nosso modelo indica um crescimento dos oligômeros dependente da relação entre as constantes de dimerização e daquela de inserção do monômero no oligômero. Quando ocorre a inibição cruzada, o crescimento dos oligômeros passa a ser dependente também da constante de inserção do monômero de quiralidade oposta, de maneira a reduzir o crescimento monoquiral dos oligômeros. Neste modelo temos considerado apenas os processos de oligomerização entre monômeros quirais e partindo de equações cinéticas de segunda ordem.

(CNPq - PADCT/FINEP)

DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE FUNCIONAL DA MATRIZ DENSIDADE REDUZIDA DE ORDEM 1 PARA CÁLCULOS ATÔMICOS E MOLECULARES

Nivan Bezerra da Costa Jr. (PG) e Alfredo Mayall Simas (PQ)

Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco
Recife - PE

Palavras-chave: funcional da densidade, matriz densidade, orbitais naturais

Em 1951, Slater apresentou uma metodologia que simplificava o método de Hartree-Fock ao aproximar a energia de troca por um funcional da densidade eletrônica. Com base na justificativa oferecida pelo teorema de Hohenberg e Kohn (1964), Kohn e Sham (1965) acrescentaram um potencial de correlação a estas equações de Hartree-Fock-Slater. Cada vez mais se nota um crescente aumento no uso de métodos de cálculo químico-quânticos baseados na teoria do funcional da densidade e que utilizam o formalismo de Kohn-Sham. Sua grande vantagem vem do fato de que não utilizam como variável básica a função de onda que depende das coordenadas de todos os elétrons, mas sim a densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, apresentando, desta forma, um custo computacional mais reduzido.

Alguns formalismos teóricos foram apresentados para uma teoria do funcional da matriz densidade reduzida de ordem 1 (matriz 1) pois sempre houve a esperança de que estes fossem mais simples do que os funcionais da densidade. De fato, o único funcional da matriz 1 que não se conhece é o da correlação eletrônica, enquanto que se desconhece os funcionais da densidade correspondentes às energias de troca, correlação eletrônica e cinética. Entretanto, os formalismos baseados em funcionais da matriz 1 não foram ou não puderam ser implementados computacionalmente.

Neste trabalho mostramos, para o caso do átomo de hélio, que é possível reproduzir exatamente a matriz 1 de um cálculo CI completo, acrescentando-se um potencial às equações de Hartree-Fock-Roothaan na mesma base, para cada estado eletrônico e permitindo que os números de ocupação se tornem fracionários no intervalo [0,1]. Introduzimos, para isso, o conceito auxiliar de energia do orbital natural. Mostramos que: uma vez conhecido o potencial (que é função dos autovalores da matriz 1: os números de ocupação), com o mesmo esforço computacional necessário para resolver as equações de Hartree-Fock é possível obter, de forma auto-consistente, a energia total, os orbitais naturais e, consequentemente, todas as propriedades de um elétron rigorosamente idênticas às do cálculo CI completo.

A busca da forma funcional deste potencial (cujos valores numéricos exatos apresentamos neste trabalho para vários casos) e das condições que levam aos números de ocupação exatos, está sendo permanentemente realizada em nosso laboratório. (CNPq, FINEP, FACEPE, PADCT).

EVIDÊNCIA ESPECTRAL DA ESPÉCIE EM AÇÃO DA HARMANA NUMA IMITAÇÃO DE MEMBRANA HIDROFÓBICA

Alberto dos Santos Marque (PQ)*; Walter Mendes de Azevedo (PQ)**; Gianna de Souza Sorrentino Marques (PQ)*; Hermes Fernandes de Souza (PG)*; Juracy Regis de Lucena Júnior (PG)*.

* Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade da Paraíba, João Pessoa, PB.

* Departamento de Ciências Exatas, CFP, Universidade Federal da Paraíba, Campus V, PB.

** Departamento de Química Fundamental, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE.

palavras-chaves: SEMI-EMPÍRICOS; ALUCINÓGENO; EMISSÃO

A base livre (B) e o monócation (BH^+) da Harmana (1-metil-9H-pirido[3,4-b] indol) foram estudados, em meios hidrofóbico e aquoso, com as espectroscopias de absorção 298K, emissão no estado estacionário e resolvida pelo tempo a 298 e 77K e cálculos de orbitais moleculares AM1 do MOPAC/6, HAM/3 e ZINDO.

Através dos resultados experimentais e teóricos, foram determinados para as espécies (BH^+) e o complexo ligado por ponte de hidrogênio, a natureza das transições, os estados emissores, a ordem relativa dos estados eletrônicos excitados e tempo de vida da fosforescência. As propriedades fotofísicas dessas espécies, indicam que elas podem ser usadas como provas fluorescentes diretas, para provar a dinâmica de desprotonação do (BH^+) em misturas água/etanol, onde o etanol é um perturbador selecionado que representa o sítio associativo numa membrana hidrofóbica. Foi encontrado que o (BH^+) ao entrar em contato com o álcool, desprotona-se e forma ponte de hidrogênio. A dinâmica de desprotonação tem grande importância para o entendimento do modo de ação desse tipo de alucinógeno.

Agradecimentos

(CNPq)
(PADCT)
(DQF-UFPe)

**ESTUDIO MECANICO CUANTICO POR METODO DE
FUNCIONALES DENSIDAD DE LA ESTRUCTURA ELECTRONICA
Y PROPIEDADES DE COMPUESTOS DEL TIPO
 M_nCH_2 (M=Cu,Ni,Fe; n=1,5).**

Ramón M. Sosa (PQ) y Patricia Gardiol (TC)
Grupo de Teoría Cuántica de Moléculas. Instituto de Física, Facultad de Ciencias,
Universidad de la República, Tristán Narvaja 1674, CC 10773, Montevideo, Uruguay.

Palabras claves: DERIVADOS CH₂ DE ELEMENTOS DE TRANSICION,
FUNCIONALES DENSIDAD, ESTRUCTURA ELECTRONICA.

Se estudia, usando el método de funcionales densidad (FD) y en particular la metodología y programa ADF de Baerends y col. ,el grupo CH₂ en el campo de clusters de los elementos de transición Cu, Ni y Fe .

El interés de este tema radica en que en la síntesis de Fischer-Tropsch se ha supuesto que se generan radicales CH₂ , por reducción del CO por el H₂ , los que quedan unidos al metal del catalizador usado como precursor de la síntesis de hidrocarburos [1].

Un compuesto de este tipo es el CuCH₂ que se ha aislado en una matriz de Ar y del cual se han determinado las frecuencias vibracionales por FTIR[2].

Ha resultado de interés comparar el método ADF con otros estudiados en este compuesto (tales como el CASSCF-MRSDCI[3]) dado la gran economía de tiempo computacional que ello supone .

El presente estudio es similar al que hemos hecho sobre carbonilos de elementos de transición[4]); los buenos resultados obtenidos en aquel caso nos han llevado a este estudio en el cual consideramos como componente metálica átomos de Cu , Ni y Fe y clusters de Cu₅ y Ni₅ (planar y no planar) y Fe₅ no planar. Se han considerado como geometrías de estos clusters tanto las experimentales como las optimizadas .

Se han determinado, entre otras propiedades, las geometrías moleculares de equilibrio, frecuencias vibracionales , energías de disociación del grupo CH₂, distribución de las cargas eléctricas intramoleculares y momentos dipolares y todos los cálculos se han hecho con una base triple zeta con orbitales de core congelados y con correcciones de gradiente de Becke y de correlación electrónica de Perdew.

Referencias:

- [1] R.C.Brady y R.Pettit, J. Am. Chem. Soc. 102(1980) 6181
- [2] S.C.Chang,Z.H.Kafafi,R.H.Hauge,W.E.Billups y J.L.Margrave, J.Am.Chem.Soc. 109(1987)4508.
- [3]Y.Mochizuki,K.Tanaka,K.Ohno,H.Tatewaki y S. Yamamoto,Chem. Phys. Letters, 152(6) (1988) 457.
- [4] R.Sosa y P.Gardiol en preparación.

APLICAÇÃO DO MÉTODO DA COORDENADA GERADORA NO APERFEIÇOAMENTO DE FUNÇÕES DE BASE

Trevas dos Santos, Julio Murilo (PG) e Custodio, Rogério (PQ)
Depto. Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP

palavras-chaves : MCG, FUNÇÃO PESO, 3-21G

Uma nova metodologia, baseada no Método da Coordenada Geradora (MCG), foi aperfeiçoada para modificação de conjuntos de funções de base conhecidos. Neste trabalho aplicou-se esta nova metodologia no melhoramento de bases 3-21G sobre os hidretos OH, FH, SH, CIH, SeH, BrH. Os critérios adotados foram a correção da descrição das funções peso, minimização de energia total e do campo elétrico sobre os núcleos, e escalonamento parcial das malhas de expoentes.

Abaixo exemplos de resultados para o radical SeH

Figura . Funções peso para o orbital $4p\sigma$ sobre Selênio. (a) resultado obtido com as bases 3-21G descontraídas; (b) bases 3-21G modificadas

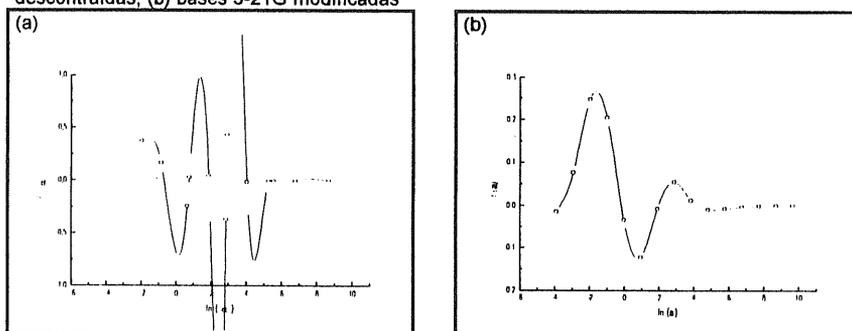


Tabela . Energia Total e Campo Elétrico para o radical SeH no estado fundamental. Cálculos em nível Hartree-Fock.

BASE	Energia Total (ua)	Campo Elétrico (ua)
3-21G descontraída ^(a)	-2391.064858	0.060155/Se 0.126990/H
3-21G modificada ^(b)	-2398.869573	0.019219/Se 0.016725/H

(a) base (12s,9p,3d)/Se e (3s)/H;

(b) base (15s,12p,6d)/Se e (5s,1p)/H

A nova metodologia foi capaz de melhorar, significativamente, as bases 3-21G para todos os radicais estudados.

(Apoio CNPq e FAEP/UNICAMP)

DETERMINAÇÃO DE RAIOS DE CAVIDADE NO MODELO SCRF

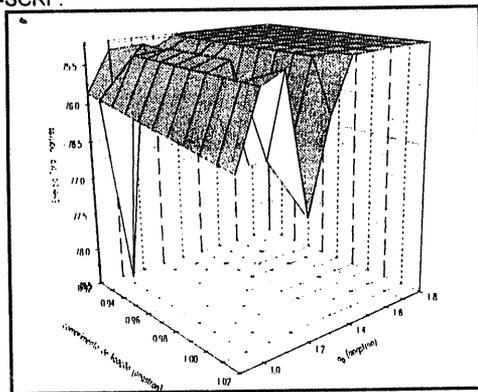
Trevas dos Santos, Julio Murilo (PG) e Custodio, Rogério (PQ)
 Depto. Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP

palavras-chaves : SCRF, RAIOS DE CAVIDADE, MCG

A determinação de raio de cavidade, a_0 , para utilização em cálculos ab initio que incluem o efeito de solvente através do modelo de Campo de Reação Auto Consistente (SCRF), é muito difícil na falta de parâmetros experimentais.

Estudando, em nível Hartree-Fock, os compostos OH, FH, SH, ClH, SeH e BrH; com bases adaptadas com o MCG (Método da Coordenada Geradora) a partir de funções 3-21G, verificou-se a aplicação de duas diferentes metodologias na determinação de raios de cavidade: (a) construção de superfícies de potencial, em relação ao comprimento de ligação e raio de cavidade; (b) sugestão de um valor de envelope de densidade eletrônica, para posterior determinação de volumes moleculares através de método de Monte Carlo. Na primeira metodologia buscou-se a presença de um mínimo nas superfícies. Resultado satisfatório apenas para os hidretos OH (exemplo na Figura) e FH.

Figura . Superfície de potencial, Energia Total X comprimento de ligação X a_0 , obtida para o radical OH em cálculo UHF-SCRF.



Na segunda metodologia conseguiu-se determinar um vínculo entre a_0 e o envelope de densidade eletrônica. A partir deste vínculo sugeriu-se a utilização do valor de envelope de densidade eletrônica de 0.008 e/bohr^3 na determinação de raios de cavidade.

(Apoio CNPq e FAEP/UNICAMP)

ESTUDOS DA DISSOCIAÇÃO DE POLIÁCIDOS COM GRUPOS IONIZÁVEIS FORTES E FRACOS SEGUNDO OS MODELOS DE CONDENSAÇÃO DE CONTRAÍONS, MODELO DE CELA E SIMULAÇÕES DE MONTE CARLO

J. Chahine (PQ); C.C. Marques dos Santos (PG); M.A. Fossey (PQ) e J. Ruggiero Neto (PQ)
Departamento de Física, IBILCE, UNESP - São José do Rio Preto

Key words: Simulação Monte Carlo, Condroitin-Sulfato, Condutimetria

A simulação computacional, usando o método de Monte Carlo, é usada para estudar um modelo de rede para polieletrólitos. O objetivo é obter um gráfico da densidade de carga ξ em função do grau de ionização α dos monômeros que constituem a cadeia. Um "self avoiding walk" é usado como modelo para o polieletrólito cujos monômeros estão situados nos sítios de uma rede cúbica. A interação entre eles é dado pelo potencial de Coulomb blindado na aproximação de Debye-Hückel. Esse é modificado para $\xi > 1$, de acordo com o modelo sugerido por Manning, que consiste em usar uma carga eletrônica q efetiva igual a q/ξ , e uma constante de Debye κ_D , também modificada e igual

a $\sqrt{\frac{\alpha}{\xi}} \kappa_D$. Segundo esse modelo quando $\xi < 1$, o potencial é o de Debye-Hückel usual. Nas

simulações realizadas, para um dado valor de ξ pesquisa-se, em algumas poucas simulações, qual deve ser a ionização α da cadeia que fornece a distância entre grupos carregados correspondentes ao ξ dado. Assim é obtido um ponto no diagrama ξ vs α . Construído dessa forma, o diagrama é comparado com dados experimentais obtidos para o Condroitin-Sulfato A. Esse polissacarídeo é formado por dois tipos diferentes de grupos ácidos, um forte (sulfato) e um fraco (carboxila). O fator de transporte f é obtido em função do grau de ionização α e da concentração C_p de grupos ionizados do poliácido na solução. O valor de f , que está relacionado com a condutividade molar da solução (Λ), foi determinado a partir de titulações potenciométricas e condutimétricas realizadas simultaneamente. Os resultados obtidos foram analisados segundo o modelo de condensação de contraíons (CC) e o modelo de cela (EPB), que envolve a solução da equação de Poisson-Boltzmann. A determinação de f permite obter a densidade de carga ξ do polieletrólito usando o modelo de Manning (CC). As medidas experimentais dessa grandeza concordam com os resultados obtidos com o modelo de cela (EPB) e aqueles oriundos das simulações computacionais. Esses resultados nos permitem concluir que as interações eletrostáticas são predominantes na descrição das propriedades de transporte elétrico de soluções polieletrólíticas na ausência de sal suporte. Permitem também observar que tais propriedades são fracamente dependentes da concentração de polímero, na faixa de valores utilizadas nos experimentos e nas simulações computacionais.

Apoio: FAPESP, FUNDUNESP e CNPq

A STUDY OF META STABLE STATES OF MOLECULES.

LUÍS SILVA DA COSTA (PG) AND JOAQUIM JOSÉ SOARES NETO(PQ)
DEPARTAMENTO DE FÍSICA - UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
70910-900 - BRASÍLIA - DF - BRAZIL

palavras-chaves: DISCRETE VARIABLE REPRESENTATION, META STABLE MOLECULES, COMPLEX POTENTIAL

We utilize the discrete variable representation method (DVR) and complex L^2 functions to calculate resonant states for diatomic and tri-atomic meta stable molecules in the present work. The complex L^2 functions are eigenfunctions of a complex Hamiltonian containing a negative imaginary potential. This Hamiltonian is given by: $H'=H-iV$ where H is the actual Hamiltonian and V is the absorbing potential which is defined only in the asymptotic region. The procedure leads to a diagonalization of complex and non-Hermitian matrix, H' . We obtain resonant states (associated with the real eigenvalues), and lifetimes of these states (associated with the imaginary eigenvalues) of diatomic and tri-atomic meta stable molecules.

NUMERICAL RESULTS: We investigate a problem studied by Bowman *et al.* For the is a one-dimensional system exhibiting one resonance state, which is given by:
 $V(R) = 7.5 R^{-2} e^{-R}$. This results is shown in Table 1.

Table (1): A shape resonance energy for the analytical potential			
	Exact	Bowman	Present Work
E_r	3.42662	3.4266	3.426627
###	2.5737×10^{-2}	2.574×10^{-2}	2.5169×10^{-2}

We consider a model for a triatomic system with consist of three atoms A, B and C on a line. A and B are bound together by a harmonic potential; atom C interacts with the diatom AB through a Morse potential. For this bidimensional potential we calculated the resonant states (table 2) and the wave functions.

Table (2): Feschbach resonance energies and their lifetimes				
E_r (Present Work)	Γ (Present Work)	E_r (C-B) ^[1]	Γ (C-B) ^[1]	E_r (E-M) ^[2]
1.635837907	-1.35×10^{-3}	1.639010	-1.54×10^{-7}	-
1.864374488	-4.66×10^{-4}	1.887026	-1.36×10^{-5}	-
3.635636673	-7.36×10^{-6}	3.642629	-1.06×10^{-7}	3.6426
3.863720393	1.09×10^{-5}	3.890344	-1.05×10^{-6}	3.8903
4.056896655	-2.41×10^{-5}	-	-	4.1131
4.288309599	2.66×10^{-3}	-	-	4.3110
4.461534500	1.24×10^{-2}	-	-	4.4840
5.635405209	1.28×10^{-6}	5.648223	-4.88×10^{-7}	-
5.863035730	4.59×10^{-6}	5.893637	-1.51×10^{-5}	-

[1] - Kurt M. Christoffell and Joel Bowman

[2] - Walter Eastes and R. A. Marcus

(CNPq)

PHOTODISSOCIATION PROCESS USING A NEGATIVE COMPLEX POTENTIAL. APPLICATION TO DIATOMIC AND TRIATOMIC MOLECULES

Frederico Vasconcellos Prudente(PG) and Joaquim José Soares Neto(PQ)
Departamento de Física - Universidade de Brasília- -Brasília - D.F. - Brasil

palavras-chaves: DISCRETE VARIABLE REPRESENTATION, NUCLEAR MOTION, HALF COLLISION

Introduction: We develop here a numerically optimized Discrete Variable Representation and use it in the calculation of the photodissociation process of HCl^+ and other diatomic molecules as well as for the photodissociation of a triatomic system using a reduced dimensional model. There are two methodologies to calculate photodissociation: scattering theory and a negative complex potential formulation. The second methodology utilizes a complex barrier in the asymptotic region of the potential given rise to a complex bound state problem. We show here that this procedure is simpler than the one using scattering theory and produce results of the same accuracy.

Numerical Results: We calculate here the photodissociation cross section from ground vibrational states ($X^2\Pi$) of the molecule HCl^+ via the $(2)^2\Pi$ and the $(2)^2\Sigma^+$ excited states. For this system, the excited electronic states are uncoupled so that each states can be treated separately, i.e., we have separate photodissociation cross section for each potential curves. Fig. 1 shows the results for the HCl^+ molecule. We study a problem whose excited states contains one resonance. The potential curve for the ground state is the harmonic-oscillator function and the potential curve for the excited state is a curve studied by Bowman *et al.*, which is given by: $V(R) = 7.5R^2e^{-R}$. The result for the photodissociation cross section of this problem is show in the Fig. 2, where we use arbitrary units in the result.

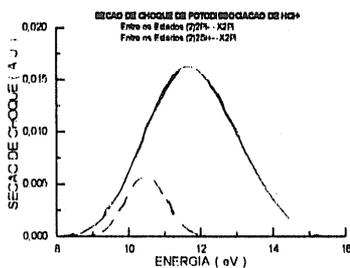


Fig.1

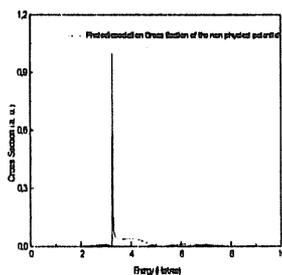


Fig.2

In this work we show that the negative imaginary potential methods is very efficient for the calculation of the photodissociation cross section of diatomic and triatomic molecules using a reduced dimensional model.

(CNPq)

FOTODISOCIAÇÃO IÔNICA DA MOLÉCULA DE HEXAMETILDISILOXANO USANDO LUZ SÍNCROTRON (PROCESSO UNIFOTÔNICO) E LUZ DE LASER (PROCESSO MULTIFOTÔNICO)

Cristina da Mata. Quintella¹ (PQ) (cristina@ufba.br), G. Gerson B. Souza² (PQ)
M. Suely P. Mundim³ (PG), Hart Mihill⁴ (PQ), Joselito Maciel² (PG)

¹ Departamento de Química Geral e Inorgânica, Instituto de Química, UFBA, Brasil

² Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UFRJ, Brasil

³ Departamento de Física do Estado Sólido, Instituto de Física, UFBA, Brasil

⁴ Center for Advanced Microstruct. and Devices (CAMD), Louisiana State Univ., EUA

PALAVRAS-CHAVE: FOTODISSOCIAÇÃO, SÍNCROTRON, LASER

Diversos processos de fragmentação podem ser observados a partir da fotodissociação iônica de moléculas poliatômicas tanto pela absorção de um como de vários fótons. Via de regra, o processo multifotônico conduz a uma maior "atomização", isto é, à quebra de um maior número de ligações. Em ambos casos os mecanismos de fragmentação podem ser sensivelmente modificados fazendo a energia do fóton coincidir com estados específicos da molécula.

No presente estudo foram obtidos espectros de fragmentação iônica da molécula do hexametildissiloxano, $\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$, em feixe molecular, usando-se a técnica de espectrometria de massas por tempo-de-vôo (PEPICO E PIPICO). Foram utilizadas como fontes de excitação a luz de síncrotron (12-310 eV) e lasers de Nd:YAG e de corante (532 a 560 nm). Benzeno foi escolhido para calibração e aferição da técnica experimental. Os dados foram adquiridos no CAMD, utilizando a linha de luz e o monocromador TGM projetados e construídos no Laboratório Nacional de Luz de Síncrotron (Campinas).

No caso do laser observou-se a formação abundante de íons C^+ e Si^+ , o que praticamente não ocorre quando a excitação é feita pela luz de síncrotron. A dependência com a densidade de energia absorvida (potência, grau de focalização) é pequena, o que sugere saturação do processo.

No caso da luz de síncrotron o padrão depende da ionização se processar via estados de valência ou de camadas internas. Observa-se também, particularmente na região de camadas internas, a formação de íons de carga dupla bastante estáveis e que não são observados quando se utilizam lasers.

Para cada molécula foram realizados cálculos preliminares da conformação de equilíbrio e das constantes de força (método MM+) assim da estrutura eletrônica e densidade espacial de carga para cada nível molecular (método PM3).

Se concluiu que os padrões de fragmentação são extremamente dependentes das estruturas espaciais e energéticas da radiação incidente tendo diferentes caminhos de ionização e de fragmentação.

Este trabalho suscita a necessidade de cálculos mais elaborados tendo por objetivo a análise de estados moleculares excitados virtuais e reais e de seus respectivos tempos de vida.

(LNLS, CAMD)

CÁLCULO DA SEÇÃO DE CHOQUE DE DISSOCIAÇÃO DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS POR IMPACTO DE ELÉTRONS

Itamar Borges Junior (PG), Ginette Jalbert de Castro Faria(PQ)
Instituto de Física, Departamento de Física Nuclear, UFRJ
Carlos Eduardo Bielschowsky (PQ)
Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, UFRJ

palavras-chaves: Moléculas diatômicas, dissociação, primeira aproximação de Born.

Recentemente novas experiências foram realizadas para determinar seções de choque de dissociação de moléculas diatômicas neutras induzida por impacto de elétrons de alta energia [1]. Entretanto, do ponto de vista teórico, pouco vem sendo realizado nesta direção [2]. No presente trabalho estão sendo determinadas as seções de choque para produção de átomos neutros a partir da dissociação do H_2 e N_2 por impacto de elétrons de alta energia.

As seções de choque para excitações aos estados eletrônicos de maior contribuição para os canais de dissociação em átomos neutros (excitados ou não) são obtidas no contexto da primeira aproximação de Born. São utilizadas funções de onda Hartree-Fock *ab-Initio* seguido de interação de configurações com excitações simples e duplas (SD-CI). Os estados excitados de interesse são calculados de forma independente do estado fundamental e os elementos de matriz necessários à obtenção das seções de choque calculados utilizando a técnica de biortogonalização [3]. Neste contexto estão sendo considerados tanto efeitos de correlação eletrônica quanto de relaxamento. No congresso serão apresentadas as seções de choque obtidas.

As superfícies de potencial destes estados, necessárias aos cálculos das seções de choque de dissociação, estão sendo determinadas em nível HF-CI, segundo a descrição anterior. Para o N_2 são apresentadas as curvas em nível Hartree-Fock da energia total em função da distância internuclear.

Este trabalho se insere em um contexto mais amplo onde pretendemos determinar teórica e experimentalmente a seção de choque de dissociação de moléculas diatômicas por impacto de prótons.

Agradecemos ao prof. Robert J. Le Roy (universidade de Waterloo, Canada) a gentileza do envio dos programas de cálculo das funções de onda vibracionais numéricas ligadas e do contínuo.

Referências:

- [1] - P. C. Cosby, J. Chem. Phys. **98**, 7894 (1993); P. C. Cosby, *ibid.*, **98**, 9544 (1993).
- [2] - J. W. Liu, Phys. Rev. **A50**, 3181 (1994).
- [3] - M. P. de Miranda, C. E. Bielschowsky, H. M. Boechat Roberty e G. G. B. de Souza, Phys. Rev. **A49**, 2399 (1994).

Apoio: CNPq

ANÁLISE TEÓRICA DA ESTRUTURA DE POLÍMEROS USANDO MODELAGEM MOLECULAR

Aidan Boyle¹, Marco-A. De Paoli¹ e Nelson Henrique Morgon (PQ)²

¹Departamento de Química Inorgânica. Instituto de Química, UNICAMP-SP

²Departamento de Química Fundamental. Instituto de Química, USP-SP

Palavras-chaves: ESTRUTURAS, POLÍMEROS, MODELAGEM.

O número de reflexões observadas na análise estrutural de polímeros por difração é frequentemente insuficiente para determinar de modo adequado estruturas de cristais. O principal objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia que seja simples de aplicar e que possa fornecer resultados úteis para análise estrutural, sem necessitar de grandes recursos computacionais. Os resultados obtidos usando os métodos teóricos de cálculos: AM1, PM3 e MM2 (*Chem-X*) foram comparados. A fim de ganhar mais conhecimento nas possíveis variações sobre os parâmetros da cela (a , b e ϕ - ângulo definido a partir do eixo do esqueleto do polímero), cálculos de energia foram feitos para modelos contendo um número limitado de cadeias de oligômeros empacotadas (5). Dois exemplos de empacotamento similar cristalino foram escolhidos para este estudo: (1) Polietileno (PE) - esqueleto não conjugado e (2) *trans*-poliacetileno (PA) - esqueleto conjugado. Ambos polímeros têm um grupo planar *pgg* com a projeção ao longo do eixo da cadeia. As cadeias modelos continham 8 carbonos e foram empacotadas juntas em uma cela unitária de acordo com o grupo espacial cristalográfico correspondente. Os seguintes parâmetros foram investigados para cada modelo: (i) otimização de ϕ , para dimensões fixas da cela (valores experimentais de Raios-X) para cadeias empacotadas ao longo do eixo-c; (ii) otimização dos comprimentos das celas (a e b) para a estrutura empacotada de menor energia, obtida pela variação de a , b e ϕ . Alguns dos resultados obtidos para ϕ (em graus) são dados a seguir:

Método	PE	PA
AM1	39	38
PM3	40	35
MM2	48	90
RX	41	54
DE	47	55

Análise das variações de energia para diferentes combinações de a e b revelaram uma superfície de energia potencial com perfil bastante alongado para ambos polímeros. O estudo com AM1 e PM3 forneceram resultados mais realísticos quando comparados com resultados experimentais de Raios-X (RX) e difração de elétrons (DE). No caso de MM2 para PA, a discrepância com os resultados experimentais pode ser atribuída a não consideração do efeito das interações causadas pelas ligações π . [CNPq/FAPESP].

ANÁLISE TEÓRICA DE ESTRUTURAS E REATIVIDADE DE REAÇÕES EM FASE GASOSA DE FLUORETO COM $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$,

Nelson Henrique Morgon (PQ) e José M. Riveros (PQ)
Departamento de Química Fundamental
Instituto de Química, USP-SP

Palavras-chaves: ESTRUTURAS E REATIVIDADE, SILANOS, *AB INITIO*.

Estudos experimentais em andamento no Laboratório de Dinâmica Química do IQ-USP sobre a química de íons negativos e positivos do ortossilcato de metila, (TMOS - *tetramethoxysilane* - $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$), revelam uma química muito rica na formação de íons e de neutros. A análise estrutural de tais sistemas não é trivial, já que a termoquímica não é conhecida e nem o produto estável tem sido caracterizado. Estes sistemas são particularmente importantes por encontrarem aplicação em processos de deposição química enriquecida em materiais de interesse em microeletrônica. Deste modo, fez-se a caracterização estrutural e termodinâmica das espécies envolvidas neste estudo a partir de cálculos teóricos a nível MP2//HF, usando-se o Método da Coordenada Geradora (MCG) e pseudopotencial na construção dos conjuntos de base, em função da natureza dos sistemas estudados.

Reações entre o F e TMOS apresentam diferentes canais de reação, cujos aspectos estruturais são em certos casos de difícil compreensão. Os principais produtos destas reações que foram estudados são os ânions: $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{FOCH}_2^-$ (estrutura tetraédrica - I), $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{CH}_2\text{FO}^-$ (II), $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2\text{FCH}_2\text{O}^-$ (III), além dos neutros TMOS e $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{F}$ (IV). Através dos cálculos teóricos observou-se que a espécie mais estável é dada pela estrutura I, porém o C do grupo CH_2 ataca o Si formando um anel de três membros numa estrutura bi-piramidal e um composto de silício pentacoordenado. Esta sistema corresponde ao íon de m/e 139 observado experimentalmente. Isto mostra que o TMOS tem maior habilidade para a formação de ligação com F, liberando CH_3OH , diferentemente do composto II, além do fato de ter esta espécie (I), caráter mais ácido que o próprio metanol (reação com a ocorrência de IV).

O estudo teórico só foi possível graças a modelagem do conjunto de base feita pelo MCG. As bases utilizadas foram testadas em sistemas simples (SiH_4 , SiF_3 e $\text{SiH}_2(\text{CH}_2)_2$) e forneceram resultados de estruturas muito próximos a valores experimentais e de outros cálculos mais refinados. [CNPq/FAPESP].

Estrutura Eletrônica da Policarbonitrila e aspectos conformacionais.

Jordan Del Nero(PG) and B.Laks (PQ)
Instituto de Física, UNICAMP
13081-970 Campinas SP

Palavras-chaves: estrutura eletrônica , policarbonitrila, cálculo semi-empírico

Polímeros conjugados tem merecido forte atenção dos pesquisadores teóricos e experimentais dada a possibilidade de torná-los condutores quando da presença de dopagem nestes materiais. Um possível candidato a esta transição é a policarbonitrila , polímero bastante semelhante ao poliacetileno. A policarbonitrila é um polímero isoeletrônico ao poliacetileno em que uma unidade CH é substituída por um átomo de nitrogênio.

Neste trabalho investigamos a estrutura configuracional mais estável da policarbonitrila. Apresentamos ainda os efeitos sobre a estrutura eletrônica induzidos por uma rede protônica e por uma rede polarônica ordenadas e desordenadas em função da concentração de defeitos.

Apoio Financeiro: CNPq.

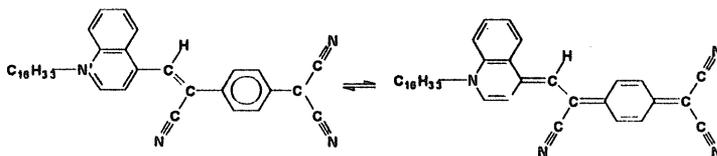
ESTUDO TEÓRICO DE UM RETIFICADOR MOLECULAR

M.A. Pickholz (PG) e M.C. dos Santos (PQ)
 Instituto de Física, UNICAMP
 13081-970 Campinas SP

palavras-chaves: ELETRÔNICA MOLECULAR, ESTADOS EXCITADOS, CÁLCULO SEMI-EMPÍRICO

Por quase duas décadas tem-se tentado demonstrar que uma molécula orgânica especialmente desenhada e depositada em camadas entre dois eletrodos deveria apresentar propriedades retificadoras análogas às de uma junção p-n. Esta demonstração constitui um grande avanço em eletrônica molecular e estabelece uma ponte entre o comportamento macroscópico e microscópico de um dispositivo eletrônico.

A primeira demonstração experimental dessa propriedade foi realizada recentemente por Martin e colaboradores [*Phys. Rev. Lett.* **70**, 218 (1993)]. Multicamadas de Langmuir-Blodgett da molécula mostrada na figura abaixo foram arranjadas entre eletrodos de magnésio e prata, e a curva característica de corrente x voltagem obtida para esse dispositivo mostrou o comportamento típico de uma junção p-n. Os autores demonstraram ainda que *o efeito é produzido nas moléculas orgânicas*.



Dados de difração de raios X de cristais da estrutura acima indicam que o estado fundamental da molécula apresenta separação de carga (estado *zwitteriônico*). Realizamos cálculos semi-empíricos através da técnica AM1, para estudar as conformações do estado fundamental e do primeiro estado excitado dessa molécula. Os resultados mostraram que a estrutura mais estável da molécula isolada é *neutra*, e que o primeiro estado excitado é *zwitteriônico*. Realizamos ainda otimizações de geometria em presença de um campo elétrico estático, e obtivemos que a carga transferida por efeito do campo segue uma lei cúbica idêntica à observada no retificador. Propusemos então um mecanismo alternativo para o funcionamento do dispositivo.

(CNPq, FINEP, FAPESP)

ESTUDO FEMTOQUÍMICO DA PREDISSOCIAÇÃO DA MOLÉCULA DO BROMO

Patrícia M. A. de Farias(PG) e Isaac M. Xavier Jr.(PQ)
Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50670-901 Recife, PE

palavras-chaves: FOTODISSOCIAÇÃO, FEMTOQUÍMICA, PROPAGAÇÃO TEMPORAL

A Femtoquímica estuda a evolução temporal das reações químicas elementares a nível atômico numa escala de tempo de frações do período de vibração molecular, ou seja, femtossegundos [J. Manz & L. Woste, "Femtosecond Chemistry", VCH, Weinheim (1995)]. Neste trabalho, a predissociação do estado eletrônico ligado $B^1\Pi_{3/2}$ da molécula do bromo, excitada por intermédio de um pulso de laser monocromático ultracurto, é simulada através da propagação temporal dos pacotes de onda utilizando o método de Fourier [ver Chem. Phys. Lett., 227, 676 (1994)]. Partindo-se dos pacotes de onda inicialmente nos estados vibracionais $v=0, 1, 2, 3e4$ do estado eletrônico fundamental, foi feito o cálculo da taxa Γ/B de fluxo dos produtos dos estados eletrônicos excitados $\Gamma^1\Pi_{3/2}$ repulsivo e $B^1\Pi_{3/2}$, nas regiões de Franck-Condon e assintótica. O cruzamento das curvas de energia potencial dos estados excitados, induz transições diabáticas que estabelecem a distribuição eletrônica dos átomos de bromo nos canais de saída. A energia de excitação do laser foi variada de 15364 cm^{-1} a 215088 cm^{-1} . Na região de Franck-Condon, a taxa Γ/B apresenta um pico largo com máximo constante que se desloca uniformemente de 26300 cm^{-1} a 30700 cm^{-1} quando o nível vibracional inicial varia de $v=0$ a $v=4$. Na região assintótica, a taxa Γ/B apresenta pequenas oscilações como função da frequência do laser, devido ao efeito de interferência quântica entre os canais de saída [D. M. Hirst, "A Computational Approach to Chemistry", Blackwell, Oxford (1990)].

ESTUDO DE HIDROCARBONETOS DENDRÍTICOS VIA MODELAGEM HIPERBÓLICA

Isaac M. Xavier Jr.(PQ), Patrícia M. A. de Farias(PG) e Antônio de Pádua (IC)
Departamento de Química Fundamental, UFPE, 50670-901, Recife, PE
Fernando Moraes(PQ)
Institute for Advanced Study, Princeton, NJ 08540 EUA

palavras-chaves: DENDRÍMEROS, GEOMETRIA MOLECULAR, MODELAGEM HIPERBÓLICA

Recentemente, hidrocarbonetos macromoleculares com estrutura dendrítica têm sido sintetizados com controle da topologia e da flexibilidade [T. Kawaguchi, K. L. Walker, C. L. Wilkins e J. S. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 2159 (1995)]. Estas macromoléculas emanam de um ponto central e têm um número definido de grupos terminais e gerações. Neste trabalho, utilizamos o modelo hiperbólico para rede de Bethe [A. Pádua, J. A. Miranda-Neto, F. Moraes e I. M. Xavier Jr., *Chem. Phys. Lett.* (1995)] no estudo das propriedades do hidrocarboneto $C_{1134}H_{1146}$, que consiste de 94 unidades de fenilacetileno dispostas num esqueleto bidimensional isomorfo à rede de Bethe tricoordenada. Com este modelo encontramos que a estrutura do dendrímero tem uma curvatura constante de $-0,025 \text{ \AA}^{-2}$ e um diâmetro molecular de 58 Å. Obtivemos um perfil de densidade com um máximo local na região central, conforme previsto pelo modelo de crescimento cinético [R. L. Lescanec e M. Muthukumar, *Macromolecules*, 23, 2280 (1990)]. Este máximo é seguido de um crescimento exponencial em direção aos grupos terminais, o que está de acordo com o modelo de campo auto-consistente [P. G. de Gennes e H. Hevert, *J. Phys. Lett.*, 44, 351, (1983)].

EXCITAÇÃO ROTACIONAL NO ESPALHAMENTO Xe-CO₂ : UM ESTUDO QUÂNTICO E CLÁSSICO DO EFEITO *RAINBOW* DE COLISÕES MÚLTIPLAS.

J. R. Pliego Jr. e J. P. Braga

Departamento de Química, ICEX, UFMG, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brasil.

Da observação da seção de choque diferencial (SCD) de colisões átomo-molécula, notou-se a presença de certos máximos que foram denominados *rainbows* rotacionais (os quais classicamente correspondem a singularidades na seção de choque diferencial). Eles são causados por colisões frontais (baixo momento angular orbital), as quais levam a uma grande transferência de energia através de um único encontro átomo-molécula. Em situações onde quase toda a energia é transferida, as espécies se afastam lentamente após o primeiro encontro, o que leva à possibilidade de uma segunda colisão com o outro lado da molécula. Isto gera novos picos na SCD, e é denominado efeito *rainbow* rotacional de colisões múltiplas.

Neste trabalho, fizemos um estudo bidimensional da colisão Xe-CO₂, onde este efeito de colisões múltiplas aparece. As respectivas equações dos canais acoplados foram desenvolvidas e implementadas em linguagem Fortran, e os cálculos foram realizados a uma energia de 0,2 eV. Cálculos de trajetórias clássicas também foram feitos para auxiliar na interpretação das estruturas das seções de choque diferenciais. A utilização da parte repulsiva do potencial leva somente a pseudo-*rainbows* de colisões múltiplas¹ (situações onde a SCD é quase singular). Com a introdução da parte atrativa, quatro *rainbows* de colisões múltiplas são observados², e suas trajetórias no plano *momento angular rotacional x ângulo de espalhamento* foram obtidas.

1 - J. R. Pliego Jr., J. P. Braga, S. D. Bosanac, *Phys. Rev. A*, **52**, 342 (1995).

2 - J. R. Pliego Jr., J. P. Braga, S. D. Bosanac, *trabalho a ser submetido*.

AB INITIO MP2 STUDY OF THE HF...ClF COMPLEX USING VARIOUS EXTENDED BASIS SETS AND BOND FUNCTIONS

Josefredo R. Pliego Jr, Stella M. Resende and Wagner B. De Almeida
Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular
Departamento de Química, ICEX, UFMG, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brasil.

The stationary points on the intermolecular potential energy surface (PES) for the HF...ClF complex have been investigated at the second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2) level using various extended basis sets, including diffuse functions, and also bond functions. The last ones were placed at different intermolecular positions, for distinct stationary points¹. The basis set superposition errors (BSSE) were accounted for using the counterpoise method. Besides the anti H-bonded and H-bonded minimum energy structures, four transition state structures were also located on the PES. It was shown that higher polarization functions are required for the description of the anti H-bonded isomer and diffuse functions had to be included for the H-bonded isomer. The bond functions are able to replace the f (Cl,F) and d (H) polarization functions at a lower computational cost. However, for the H-bonded isomer intramolecular electron correlation also plays an important role. So we have to use diffuse nucleus centered polarization functions for an adequate description of inter and intramolecular correlation.

1 - J. R. Pliego Jr., S. M. Resende and W. B. De Almeida, submitted for publication.

Support: CNPq

A THEORETICAL STUDY OF TUNNELING MOTION IN THE (HCCH)₂ COMPLEX

Stella M. Resende and Wagner B. De Almeida
Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular
Depto. Química, ICEx, UFMG, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brasil

The internal motion in the acetylene dimer has been theoretically investigated¹. A two-dimensional (2D) Hamiltonian for the tunneling motion, considering the two bending modes in the dimer plane was solved variationally, using as the potential energy function a two-dimensional intermolecular potential energy surface, obtained from pointwise *ab initio* calculations employing a double-zeta plus polarization (DZP) basis set at the MP2 level, including basis set superposition errors (BSSE) corrections. Coupling of the intramolecular vibration and dimer internal rotation has been neglected. Also, the synchronized one-dimensional (1D) tunneling motion was obtained through a change of variables which allowed the separation of the motion along the minimum energy path and the one perpendicular to it. Anharmonicity corrections were also added to the 1D procedure to reach the 2D results. The calculated splittings of the transition frequencies are compared with the experimental data. The 1D Hamiltonian including anharmonicity corrections is shown to be a very efficient and computationally inexpensive procedure for treating the tunneling motion.

1- S. M. Resende and W. B. De Almeida, accepted for publication in *Chemical Physics*.

Support: CNPq

AB INITIO INVESTIGATION OF INTERNAL ROTATION IN THE ETHYLENE-SULFUR DIOXIDE DIMER

Stella M. Resende and Wagner B. De Almeida
Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular
Departamento de Química, ICEX, UFMG, Belo Horizonte, MG, 31270-901, Brasil

The phenomenon of tunneling motion in $C_2H_4 \cdots SO_2$ has been studied at the *ab initio* Hartree-Fock and MP2 correlation levels employing the DZP basis set. Basis set superposition errors (BSSE) were accounted for using the counterpoise correction method¹. A simple model for treating the problem in one dimension was utilized, where coupling of intramolecular vibration and dimer internal rotation have been neglected. A comparative study between two potentials was carried out. The first potential is based on pointwise *ab initio* calculations of the intermolecular potential energy surface (PES) including BSSE correction, and the second is based on the expression: $V_N = V_0 [1 - \cos(N\alpha)] / 2$, where V_0 was obtained from the *ab initio* fully optimized equilibrium and transition state structures. The resultant hamiltonian was solved using the variational method, and the calculated splitting of transition frequencies compared with experimental data.

1 - Stella M. Resende and Wagner B. De Almeida, *J. Chem. Phys.*, **102**, 4184 (1995).

Support: CNPq

ANÁLISE CONFORMACIONAL DO 1,5-CICLOOCTADIENO VIA MÉTODOS QUANTUM-MECÂNICOS E MECÂNICA MOLECULAR

Willian R Rocha e Wagner B. De Almeida
 Laboratório de Química Computacional e Modelagem Molecular(LQC-MM)
 Depto. Química-ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais
 Belo Horizonte- MG, CEP 31270-901, Brasil

O composto 1,5-Ciclooctadieno(COD) prontamente forma complexos com metais de transição. O fato de formar complexos estáveis possuindo ligações lábeis Metal-COD, faz com que este ligante seja muito importante em sínteses inorgânicas e em catálise, como por exemplo a hidrogenação e hidroformilação de Olefinas. As estruturas de um número destes complexos possuindo o COD como ligante foi e tem sido estudadas por métodos de difração de raios-x.

A estrutura molecular destes complexos contendo ligação Metal-COD lança várias dúvidas acêrca da conformação deste ligante, pois, nestes complexos o COD pode estar ligado em ponte, assumindo assim, a conformação em cadeira, ou pode estar ligado a dois sítios de coordenação do metal, possuindo assim a conformação em bote.

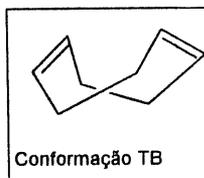
No presente trabalho, cálculos a nível *ab-initio* (HF/MINI, HF/3-21G* e HF/6-31G), semi-empírico(AM1 e PM3) e Mecânica Molecular (MM), foram feitos e utilizados na análise conformacional do COD. O objetivo é o de fazer um estudo comparativo entre estes diferentes níveis de cálculo, visando a determinação do grau de confiabilidade dos mesmos.

Os cálculos realizados mostraram a presença de três conformações em mínimo de energia denominadas TB(fig 1), C e SKEW; a ordem de estabilidade relativa para estas conformações é mostrada na tabela I.

Tabela I: Energias relativas(kcal/mol)
para as conformações do COD

	TB	C	SKEW
HF/MINI	0,000	2,008	3,106
HF/3-21G*	0,000	2,015	3,495
HF/6-31G	0,000	2,015	3,743
MM	0,000	0,500	1,490
PM3	0,817	0,000	2,217
AM1	1,875	0,000	1,537

Figura 1



Pode ser visto que as energias relativas previstas pelos métodos semi-empíricos estão em contradição com os resultados *ab-initio* e MM. Um estudo de difração de elétrons, apontou a conformação TB como sendo a conformação observada experimentalmente, em acordo com as previsões dos cálculos *ab-initio* e MM. Este resultado sugere que os métodos AM1 e PM3 aparentemente falharam na previsão da estabilidade relativa deste Hidrocarboneto Cíclico. Numa tentativa de se compreender estas discrepâncias uma partição da energia total em contribuições de termos de um centro e dois centros foi feita. Visamos assim determinar se o problema reside nas funções de repulsão nucleares, como tem sido proposto em outros estudos, ou nos termos de origem puramente eletrônica. Suporte: CNPq

ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL PARA BIFURANO, BIPIRROL E BITIOFENO: ESTUDO COMPARATIVO ENTRE MÉTODOS *QUANTUM-MECÂNICOS*

Willian R. Rocha, Hélio F. Dos Santos, Stella M. Resende, Josefredo R. Pliego Jr. e Wagner B. De Almeida

Lab. Química Computacional e Modelagem Molecular (LQC-MM)
Depto. Química - ICEx-UFMG, Belo Horizonte, MG, 31270-901, BRASIL

Unidades poliméricas constituídas de moléculas orgânicas conjugadas, tem sido objeto de intenso estudo na ciência dos materiais *eleto*-condutores. Recentemente, métodos de cálculo de orbitais moleculares *ab initio* e semi-empírico tem sido aplicado na determinação da estrutura e propriedades elétricas e espectroscópicas destes compostos. Muitos dos trabalhos desenvolvidos tem como objetivo maior a determinação de propriedades relacionadas a condução elétrica dos polímeros conjugados, e pouco tem sido feito com o intuito de se avaliar a confiabilidade e deficiência dos diferentes métodos aplicados.

No presente trabalho, métodos *quantum-mecânicos ab initio* (nível Hartree-Fock) e semi-empíricos (AM1 e PM3) foram utilizados no cálculo da superfície de energia potencial (PES) para unidades diméricas de sistemas *penta*-heterocíclicos conjugados contendo O, N e S. O objetivo deste estudo é avaliar as diferenças existentes na PES, determinadas em diferentes níveis de cálculo, para compostos contendo átomos do primeiro (O e N) e segundo (S) períodos da tabela periódica.

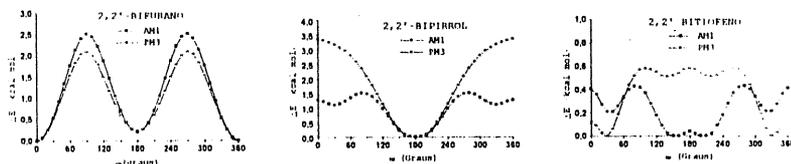


figura 1

A figura 1 mostra a variação da energia total com o ângulo torcional *inter*-anéis (ϕ) para os três compostos estudados. Estes resultados foram obtidos de um cálculo *ponto a ponto* utilizando os métodos semi-empíricos AM1 e PM3. Podemos observar que para as moléculas bifurano e bipirrol ambos os métodos apresentaram a mesma tendência de estabilidade, ao passo que para o composto bitiofeno, o método PM3 prevê a conformação *cis* mais estável que a *trans*, contrário ao resultado AM1. Experimentalmente, estudos na fase gasosa mostraram uma conformação *trans* torcida de 35°, em acordo com o resultado AM1 ($\phi=28^\circ$). Estes resultados demonstram a importância da parametrização na descrição de sistemas moleculares contendo átomos a partir do segundo período da tabela periódica.

Os Autores agradecem ao CNPq pelo suporte.

ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DO CÁTION H^+ COM O CRISTAL DE Nb_2O_5

João Batista Lopes Martins (PG), Fabrício Ronil Sensato (PG),
Luis Otávio de Sousa Bulhões (PQ), Elson Longo (PQ)
Universidade Federal de São Carlos - Depto. de Química - Cx. Postal 676 -
CEP 13565-905 - São Carlos, SP

Palavras-Chaves: AB-INITIO - Nb_2O_5 - INTERAÇÃO

O Nb_2O_5 apresenta o fenômeno de eletrocromismo (1). A mudança de cor desse óxido é acompanhada na polarização catódica pela difusão de íons positivos em direção à interface do eletrodo e ejeção desses íons para a solução na polarização anódica. Esse movimento de carga ocorre afim de assegurar a eletroneutralidade do sistema.

A caracterização por espectroscopia eletrônica (ESCA) do eletrodo de Nb_2O_5 , utilizado em meio ácido, evidenciou a formação da ligação química entre o óxido e o cátion H^+ (2).

Filmes de Nb_2O_5 têm sido preparados via precursores poliméricos, método Pechini (3), e por oxidação térmica do nióbio (2). Através desses métodos obtém-se o óxido na fase ortorrômbica apesar da fase mais estável ser a monoclinica.

Neste trabalho investigou-se a interação do cátion H^+ com o óxido de nióbio através de cálculos mecânico-quânticos "ab-initio", usando um "effective core potential (ECP)" para os átomos de nióbio e o oxigênio um conjunto base DZ. O fenômeno de eletrointercalação também foi investigado.

Afim de se comparar os efeitos entre estrutura metaestável, caracterizada por um mínimo de energia local, e a fase termodinamicamente mais estável, ocupando um mínimo de energia global, utilizou-se dos modelos para o óxido de nióbio (Nb_2O_5): um construído teoricamente e outro a partir de dados cristalográficos (4).

Os resultados mostraram que o íon hidrogênio interage com os oxigênios da superfície até a saturação. Em seguida existe a difusão desses íons no cristal de nióbia.

- 1- REJCHMAN, B., BARD, A.J., J. Electrochem. Soc., 127 241 (1980).
- 2- BULHÕES, L.O.S. et al, J. Electrochem Soc., 137 3067 (1990).
- 3- FARIA, R.C., BULHÕES, L.O.S., J. Electrochem. Soc., 141, L29 (1994).
- 4- TAMURA, S. et al, Z. ANORG., Allg. Chem., 410 313 (1974).

(CNPq)

INFLUÊNCIA DOS DEFEITOS NAS PROPRIEDADES DO SnO_2

José Divino dos Santos(PG)¹, Edson Roberto Leite(PQ)¹, José Arana Varela(PQ)² e
Elson Longo¹(PQ)

¹ Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Química - Cx. Postal 676

² Universidade Estadual Paulista - Instituto de Química - Cx. Postal 335

Palavras-Chaves: Defeitos - Óxido de Estanho - MNDO

O SnO_2 cristaliza como estrutura tetragonal tipo rutilo. A célula unitária contém seis átomos, dois estanhos e quatro oxigênios. O óxido de estanho puro é um semiconductor do tipo *n*. A condução elétrica resulta da existência de defeitos pontuais que atuam como doadores ou aceptores de elétrons

No processo de sinterização o transporte de massa é fundamental para o crescimento do grão, bem como conhecer onde determinados tipos de defeitos ficam no cristal.

Neste trabalho foi utilizado os cálculos mecânico-quânticos (MNDO) para simular um "cluster" de SnO_2 e promover a criação de defeitos no modelo, como vacâncias de oxigênio no interior e na superfície observando assim a variação de energia interna do sistema, bem como a retirada de "fragmentos" do cristal, simulando transporte de massa pelo contorno de grão.

<i>INTERIOR</i>	<i>SUPERFÍCIE</i>
$V_{10} = -10706,065 \text{ eV}$	$V_6 = -10706,065 \text{ eV}$
$V_{20} = -10703,058 \text{ eV}$	$V_7 = -10703,058 \text{ eV}$
$V_{30} = -10703,098 \text{ eV}$	$V_8 = -10702,575 \text{ eV}$
$V_{40} = -10700,701 \text{ eV}$	$V_9 = -10706,300 \text{ eV}$
$V_{50} = -10706,706 \text{ eV}$	$V_{10} = -10702,365 \text{ eV}$
(Difusão pela rede)	$V_{11} = -10703,256 \text{ eV}$
	$V_{12} = -10706,191 \text{ eV}$
	$V_{13} = -10706,099 \text{ eV}$
	$V_{14} = -10706,706 \text{ eV}$
	(Difusão pelo contorno de grão)

As simulações do método semi-empírico MNDO, mostram que as vacâncias de oxigênio são mais estáveis na superfície do que no interior, mostrando que a difusão do oxigênio acontece pelo contorno do grão.

(PADCT/FINEP, CNPq e FAPESP)

ADSORÇÃO DE 2 AMINO 1,3,4 TIADIAZOL EM SÍLICA GEL

José Divino dos Santos (PG)¹, Newton Luis Dias Filho (PQ)²,
Elson Longo (PQ)¹

¹ Universidade Federal de São Carlos - Depto de Química - Cx. Postal 676 -
CEP 13565-905 - São Carlos - SP

² Universidade Estadual Paulista - Depto. de Ciências - Cx. Postal 31 -
CEP 15 378-000 - Ilha Solteira - SP

Palavras-Chaves: Sílica - MNDO - Amino Tiadiazol

Algumas moléculas orgânicas com grupo funcional nitrogênio ligam-se com a superfície da sílica gel. A natureza complexa desta ligação está relacionada ao tipo sítio de ligação e também ao efeito estérico do ligante. Para estudar estas interações foram otimizadas estruturas de sílica em diferentes tamanhos de cavidade utilizando o método MNDO. Estas cavidades são originadas pela formação de tubos cilíndricos de diferentes dimensões devido às múltiplas interações do tipo covalente entre o silício e os átomos de oxigênio. Nesta cavidade foram efetuadas interações com o composto 2 amino 1,3,4 tiadiazol. Os resultados mostraram que estas substâncias podem diminuir sensivelmente as cavidades e em alguns casos bloqueá-las completamente. Estes dados estão em acordo com os resultados experimentais obtidos com a adsorção do 2 amino 1,3,4 tiadiazol em sílica gel pelo método BET. Por outro lado, explica a diminuição da área superficial da sílica em presença de compostos orgânicos nitrogenados.

(FAPESP, CNPq)

Quantum Chemical Study of 4,4'-Dithiodipyridine Ligand

João B. L. Martins¹ (PG), Joacy B. de Lima² (PG), Elson Longo¹ (PQ), Douglas W. Franco³ (PQ)

1- Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Química - CP 676 -
São Carlos - S.P. - CEP 13565-905 - BRAZIL

2- Departamento de Química - Universidade Federal do Maranhão

3- Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo

Key-Words: Dithiodipyridine, *ab initio*, sulfur-sulfur bridge.

4,4'-Dithiodipyridine, DTDP, has been proved to be a very efficient bridging ligand in mixed valence complexes studies. The strong electron delocalization between two metal center in the $\{Ru(NH_3)_5\}_2DTDP]^{5+}$ and $\{Fe(CN)_5\}_2DTDP]^{5-}$ species has been credited to the great efficiency of the -S-S- bridge on conducting electrons.

The compounds DTDP, $DTDPH^+$, and $[Os(NH_3)_5(DTDP)]^{3+}$ $[Os(NH_3)_5(DTDPH)]^{3+}$ have been studied by means of *ab initio* framework. The combination of four basis set of Effective Core Potential (ECP) have been used: i) The minimum ECP basis set; ii) The double zeta ECP basis set; iii) The double zeta plus polarization and diffuse ECP basis set; and iv) The double zeta all electron basis set. The Hay and Wadt and Stevens ECP has been used. These compounds have been geometry optimized in order to analyze the following properties: i) charge transfer; ii) orbital energy levels; iii) the HOMO-LUMO gap; and iv) the performance of using all electron D95 basis set and effective core potential for sulfur and osmium. The sulfur-sulfur bond length in DTDP ligand is dependent on using either all electron (2.1 Å) or effective core potential (2.4 Å). However, the conformation of the optimized geometry of DTDP ligand is not dependent on either using all electron or effective core potential. Our theoretical results are compared with the available experimental and theoretical data.

(CAPES, CNPq and FAPESP)

ADSORÇÃO DE OXIGÊNIO NA SUPERFÍCIE DE SnO_2

Augusto Cesar Camargo(IC)¹, José Divino dos Santos(PG)¹,
Edson Roberto Leite(PQ)¹, Elson Longo(PQ)¹ e José Arana Varela (PQ)²

¹ Universidade Federal de São Carlos - Depto de Química, Cx. Postal 676
CEP 14800-900

² Universidade Estadual Paulista - Inst. de Química, Cx. Postal 355
CEP 13565-905

Palavras-Chaves: ADSORÇÃO - SEMI-CONDUTOR - OXIGÊNIO

O óxido de estanho é um semi-condutor do tipo n , devido ao excesso de ions estanho na sua estrutura. Este desbalanceamento de carga produz na superfície regiões com baixa densidade eletrônica, sítio com alta afinidade por elétrons. Estes sítios interagem fortemente com o oxigênio do ar e os ions do tipo O^- e O_2^- .

Utilizando o método mecânico-quântico (MNDO), foi analisada a adsorção de oxigênio na superfície do "cluster" $(\text{SnO}_2)_7$. A adsorção do ion oxigênio e do oxigênio molecular foi obtida resultando 0,44 e 0,64 eV respectivamente sendo os que resultados experimentais variam de 0,4 a 0,8 eV. A adsorção do ion O^- resultou numa energia igual a 3,38 eV, logo uma alta energia para caracterizar este tipo de interação.

Estas adsorção produzem na superfície uma região de alta densidade eletrônica negativa, aumentando a barreira de potencial. Como consequência o sistema torna-se varistor.

(CSN, CNPq, PADCT/FINEP, Fundação Banco do Brasil)

ANÁLISE DA ESTRUTURA DA ZIRCÔNIA DOPADA COM CÉRIA POR MÉTODOS "AB INITIO" E DE RIETVELD

Anna Paula Bechepeche (PG)¹, Isabel Ramos Ruiz (PG)¹,
Oswaldo Treu Jr.(PQ)², Carlos Oliveira Paiva Santos (PQ)²,
Elson Longo (PQ)¹, José Arana Varela (PQ)²

¹ Universidade Federal São Carlos - Depto. de Química - Cx. Postal 676

² Universidade Estadual Paulista - Instituto de Química - Cx. Postal 355

Palavras-Chaves: ZIRCÔNIA - ESTABILIZAÇÃO - AB INITIO

Os materiais cerâmicos se apresentam como uma boa alternativa para o desenvolvimento de máquinas a serem usadas em meios corrosivos e de alta temperatura. Entre os materiais cerâmicos de alto desempenho está a zircônia.

A zircônia pura exibe à pressão atmosférica três estruturas cristalinas, a monoclinica (m), a tetragonal (t), e a cúbica (c), dependendo da temperatura. A variação do volume observada na transformação da fase tetragonal para monoclinica durante o resfriamento, inviabiliza a aplicação da zircônia pura em cerâmica estrutural, pois degrada os materiais cerâmicos.

Com a adição de óxidos de terras raras ou de metais alcalinos terrosos condiciona-se uma estabilização parcial ou total, dependendo da quantidade de dopante adicionado. O controle micro estrutural (tamanho e distribuição de partículas de ZrO_2 e quantidade de fases) se faz através de uso de dopantes, processamento dos pós, controle do tempo e da temperatura de sinterização. Assim sendo, estas etapas ocupam um papel fundamental no comportamento das peças cerâmicas à base de zircônia.

Assim sendo, uma análise quantitativa das fases da zircônia (ZrO_2), dopada com 0,2,4,6,8 e 10 mol% de CeO_2 e 0,1 e 0,5 mol % de Fe_2O_3 calcinadas à 600, 700, 800 e 900°C, foi realizada por DRX pelo método de Rietveld. Cálculos teóricos "ab initio" foram realizados, pelo método de Hartree Fock Roothaan, analisando as energias das fases da zircônia; para fase monoclinica obtemos $E_m = -19759,18374$; na fase tetragonal $E_t = -19764,77754$; já na fase cúbica $E_c = -19765,34051$ ua. Assim sendo, nossos resultados mostraram que CeO_2 promove a estabilização da zircônia.

(PADCT/FINEP, FAPESP, CNPq)

ESTUDO TEÓRICO DA INTERAÇÃO DO ÍON LÍLIO COM O CRISTAL DE ÓXIDO DE ESTANHO

Fabício Ronil Sensato (PG), José Divino dos Santos (PG),
Luis Otavio de Sousa Bulhões (PQ), Elson Longo (PQ)
Universidade Federal de São Carlos - Depto. de Química - Cx. Postal 676
CEP 13565-905 - São Carlos - SP

Palavras-Chaves: ÓXIDO DE ESTANHO - MNDO - ÍON LÍLIO

O óxido de estanho (SnO_2) tem sido utilizado como contra-eletródo de janelas eletrocrômicas. Durante a polarização catódica íons positivos movem-se em direção à interface eletródo/solução afim de manter a eletroneutralidade do sistema. Na polarização anódica ocorre o processo inverso-voltamogramas cíclicos desse eletródo em acetonitrila com LiClO_4 0,1M mostram que o processo é reversível (1). Características desses voltamogramas sugerem que a interação do íon lítio com o óxido exerce grande influência no processo eletroquímico.

Neste trabalho investigou-se a interação do íon lítio com o cristal de óxido de estanho não solvatado utilizando o tratamento mecânico-quântico (MNDO) (2) implementando no pacote computacional MOPAC versão 5.

Utilizou-se um modelo de óxido de estanho $(\text{SnO}_2)_{15}$ derivado dos dados cristalográficos de BAUR (3) e otimizado por MARTINS (4).

O processo simulado é representado pela equação abaixo:



Observou-se que o íon adsorve-se quimicamente na superfície do óxido de estanho. Os valores de ordem de ligação indicam que o lítio forma multicentros na interface eletródo/solução. O potencial de investigação do cristal tende a diminuir com a saturação.

- (1) OLIVI et al, J. Electrochem. Soc., 140, L81(1993).
- (2) DEWAR, M.J.S., MCKEE, M.L., J. Am. Chem. Soc., 99, 5231 (1977).
- (3) BAUR, H.W., Acta Cryst. 9 515 (1956).
- (4) MARTINS, J.B.L., J. Molecular Structure (Theochem), 335 167 (1995).

(CNPq)

PROPRIEDADE ELÉTRICA DO ARSENETO DE GÁLIO

José Divino dos Santos(PG)¹, José Arana Varela(PQ)² e Elson Longo(PQ)¹

¹ Universidade Federal de São Carlos - Departamento de Química,
Cx. Postal 676

² Universidade Estadual Paulista - Instituto de Química - Cx. Postal 355

Palavras-Chaves: ARSENETO DE GÁLIO - MNDO

O $(\text{AsGa})_{16}$ é um semi-condutor do tipo n , que utilizado pela indústria de microeletrônica. No entanto, as suas propriedades elétricas ainda não são bem caracterizadas teoricamente. Para contribuir neste sentido foi realizado cálculos mecânico-quânticos com o método PM3(MOPAC 6.0), com uma estrutura $(\text{AsGa})_{16}$, simulando o cristal de arseneto de gálio. Após a otimização desta estrutura foram realizados os cálculos com e sem defeito na rede. Os resultados mostram uma boa concordância com os dados experimentais, ou seja:

$(\text{AsGa})_{16}$ $\Delta E = 1,85$ eV (teórico)	$(\text{AsGa})_{15} \text{As}$ $\Delta E = 2,06$ eV (teórico)
$(\text{AsGa})_{16} \cdot \text{Ga}$ $\Delta E = 1,82$ eV (teórico)	
$(\text{AsGa})_{15} \cdot \text{Ga}$ $\Delta E = 1,63$ eV (teórico)	$\Delta E = 1,55$ eV (experimental)

* $(\text{AsGa})_{15} \cdot \text{Ga}$ (vacância de arsênio) $(\text{AsGa})_{15} \text{As}$ (vacância de gálio)

Observa-se que a formação de vacâncias de gálio aumenta a separação entre a banda de condução e valência. Por outro lado, para obter resultados compatíveis com os experimentais é necessário a formação de vacância de arsênio.

FAPESP, CNPq, PADCT/FINEP, Fundação Banco do Brasil

INFLUÊNCIA DA GEOMETRIA NAS PROPRIEDADES DO AIN

Julio Ricardo Sambrano (PG)¹, Dorival Marcos Milani (PQ)¹, Edson Roberto Leite (PQ)², Elson Longo(PQ)², José Arana Varela (PQ)³

¹ Universidade Estadual Paulista - Depto. de Matemática - Bauru - SP

² Universidade Federal de São Carlos - Depto. de Química - Cx. Postal 676
CEP 13565-905 - São Carlos - SP

³ Universidade Estadual Paulista - Inst. de Química - Cx. Postal 355 -
CEP 14800-900 - Araraquara - SP

Palavras-Chaves: Nitreto de Alumínio, MNDO, Condutividade elétrica

O nitreto de Alumínio (AIN) é um membro dos compostos sintéticos cerâmicos com forte caráter covalente, apresentando uma estrutura cristalina do tipo wurstita (hexagonal). Este nitreto apresenta propriedades tecnológicas de extremo interesse como alta condutividade térmica (da ordem de 280 W/(m.K)) e alta resistividade eletrônica ($>10^{14} \Omega \text{cm}$), com um gap eletrônico de 5,8 eV. Estas características tornam o AIN um candidato natural como substrato eletrônico de alto desempenho. Esta alta condutividade térmica esta associada a características importantes do cristal, onde se pode destacar a baixa massa atômica e ligações covalentes fortes entre os elementos constituintes. Isto confere uma alta transmissão de calor por fonons e baixa concentração de elétrons livre.

Com o método MNDO foram otimizadas geometrias planares de $(\text{AIN})_3$, $(\text{AIN})_5$, $(\text{AIN})_8$ e $(\text{AIN})_{12}$ observando que o "gap" varia de 6,83; 6,40; 3,13 e 7,38 eV, respectivamente. No entanto, quando se realizou cálculos com uma estrutura espacial $(\text{AIN})_{10}$, o resultado foi de 5,89 eV, concordante com o experimental. Na análise dos dados teóricos conclui-se que as ligações p do alumínio e nitrogênio têm um papel muito importante para explicar a alta transmissão de calor desses sólidos.

(FAPESP, PADCT/CNPq)

MECANISMOS DE REAÇÃO DE COMPÓSTOS DIMETALOMETANO DE ÍNDIO

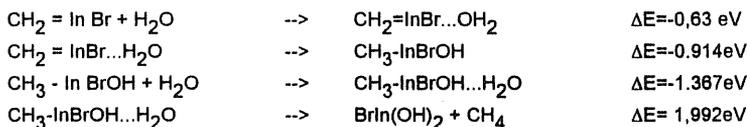
José Divino dos Santos (PG)¹, Maria Mourera (PG)², Clovis Peppe (PQ)²,
Elson Longo (PQ)¹,

¹ Universidade Federal de São Carlos - Depto de Química - Cx. Postal 676
CEP 13565-905 - São Carlos - SP

² Universidade Federal da Paraíba - Depto. de Química-
CEP 50038 - João Pessoa - PB

Palavras-Chaves: PM3 - BROMETO DE ÍNDIO

Khan Peppe e Teck, mostraram que a reação entre índio Cl_3 e InX ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) numa solução de diclorometano/tolueno, produz os compósitos de índio-metano, cujas estruturas foram determinadas por difração de raios X. Mais recentemente desenvolveram um método de síntese de derivados halogenometílicos de índio, de estrutura $\text{X}_2\text{InCH}_2\text{X}$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$), através da reação entre InX e CH_2X_2 . Para analisar estes mecanismos foram realizados cálculos mecânico-quânticos com o método PM3, obtendo-se os seguintes resultados com os sistemas otimizados:



em que a soma das reações parciais resultam numa variação de energia igual $-0,919 \text{ eV}$ ($-21,17 \text{ kcal/mol}$). Por outro lado, a decomposição da estrutura CH_3InBrOH resulta na formação de metano e brometo de índio com uma variação de energia igual a $3,212 \text{ eV}$ ($38,43 \text{ kcal/mol}$).

(CNPq, PADCT/FINEP)

INTERPRETAÇÃO DOS EFEITOS ELETRÔNICOS NA FORMAÇÃO DE SOL-GEL EM ALUMINA

Luis Antonio Silva Vasconcelos(PG)¹, José Divino dos Santos (PG)², Abílio José de Sousa Leão de Sá(PQ)³, Dorival Marcos Milani (PQ)¹
Eilson Longo (PQ)²

¹ Universidade Estadual Paulista - Depto. de Matemática - Bauru - SP

² Universidade Federal de São Carlos - Depto. de Química -
Cx. Postal 676 - São Carlos - SP

³ Universidade Federal da Paraíba - Depto. de Química - CEP 50038 -
João Pessoa - PB

Utilizando o método MNDO, foram realizados cálculos mecânicos quânticos afim de simular a precipitação, floculação e formação de agregados de alumina. Os cálculos mostraram que em pH ácido a alumina adsorve íons hidroxônios nos sítios de oxigênio formando uma camada densamente positiva, em seguida, as moléculas de água constituem uma segunda camada. O mesmo fenômeno ocorre em meio alcalino, em que os íons hidroxilos se adsorvem nos átomos de alumínio formando uma camada densamente negativa, em que se adsorvem moléculas de água. Estas duplas camadas mantêm as partículas de alumina em suspensão numa solução aquosa, formando o equilíbrio sol-gel.

As energias de interação (em eV) abaixo são a diferença entre as energias das supermoléculas e as moléculas que a constituem.

$Al_2O_3.OH$ (-14,82)	$Al_2O_3.2OH$ (-11,74)
$Al_2O_3.2H_2O$ (-11,56)	$Al_2O_3.NH_3-CH_2-CH_2-COO$ (-6,79).
$Al_2O_3.H_3O$ (-8,81)	$Al_2O_3.2NH_3-CH_2-CH_2-COO$ (-15,15)
$Al_2O_3.NH_2-CH_2-CH_2-COO$ (-11,29)	$Al_2O_3.2NH_2-CH_2-CH_2-COO$ (-10,22)

A alumina interage com os grupos H_3O^+ ou OH^- formando uma partícula com densidade eletrônica positiva ou negativa. Isto conduz a defloculação devido a repulsão entre estas partículas. Por outro lado, o maior poder de defloculação dos aminoderivados esta associado a formação de um ambiente orgânico em torno do óxido de alumínio que estabiliza a partícula na solução.

(CNPq/PADCT/FINEP, FAPESP)

ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS DE FORMALDEÍDO

Aparecido de Arruda Sobrinho (PG)*, Andréa Maria Machado (PG)*,

Luiz Eugênio Machado (PQ)*, Lee Mu-Tao (PQ)**

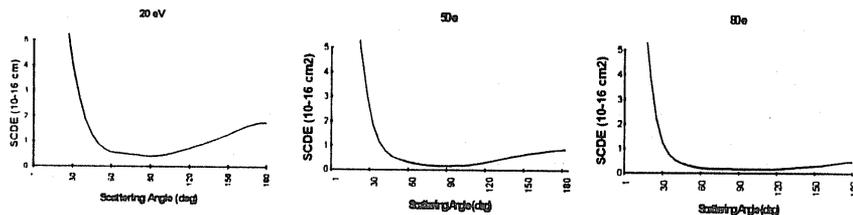
* Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos

** Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos

palavras-chaves: ESPALHAMENTO, FORMALDEÍDO, SEÇÕES DE CHOQUE.

Apesar de sua importância em vários campos de investigação, como a astrofísica, [1], o estudo teórico das colisões de elétrons com moléculas de formaldeído (CH_2O) em estado gasoso é ainda incipiente. Sabe-se que qualquer estudo teórico confiável para espalhamento elástico de elétrons por moléculas polares exige uma descrição acurada de ambos os potenciais, de curto e longo alcance. Recentemente Machado et al. [2,3] aplicaram o método variacional iterativo de Schwinger com Born-closure (BCSVM) aos espalhamentos e^- - H_2O e e^- - H_2S . Estes autores verificaram que para pequenos ângulos de espalhamento o potencial de dipolo é dominante e efeitos de polarização são desprezíveis.

Neste trabalho aplicamos o BCSVM [2] ao cálculo da SCDE para o espalhamento e^- - CH_2O , na faixa de energia do elétron incidente de 20 a 100 eV. O BCSVM é um método que tem sido aplicado, com sucesso, ao estudo de espalhamento elástico e inelástico de elétrons por moléculas nas faixas de energias baixa e intermediárias. Usamos a chamada fórmula de Born-closure [3], em que a parcela da amplitude de espalhamento relativa ao potencial do dipolo elétrico (suposto puntual) é levado em conta analiticamente. Embora não hajam outros dados teóricos ou experimentais para comparação, nossos resultados mostram que a formulação adotada descreve qualitativamente bem a SCDE para todo o intervalo de ângulos de espalhamento.



Referencias:

[1] Chutjian, A. -J. Chem. Phys. 61, 4279 (1974)

[2] Machado, L. E. , M.-T. Lee, Brescansin, L. M. , Lima, M. A. P. and McKoy, V. -J. Phys. B: At. Mol. Opt Phys. 28, 467 (1995)

[3] Machado, L. E., Leal E. P., M.-T. Lee, Brescansin, L. M. -J. Mol. Structure (Theochem) 335, 37 (1995)

(CAPES, CNPq, FAPESP, FINEP/PADCT)

SEÇÃO DE CHOQUE DE EXCITAÇÃO ELETRÔNICA DA MOLÉCULA DE CO POR IMPACTO DE ELÉTRONS

Andréa Maria Machado (PG)*, Lee Mu-Tao (PQ)†, Luiz Eugênio Machado (PQ)*, Milton M. Fujimoto (PG)‡, Luis Marco Brescansin (PQ)‡

* Departamento de Física - Universidade Federal de São Carlos.

† Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos.

‡ Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP.

palavras-chaves : EXCITAÇÃO - ESPALHAMENTO - SEÇÃO DE CHOQUE

A seção de choque de excitação molecular por impacto de elétrons desempenha um papel importante nos diversos estudos da química e da física. Entretanto, as medidas experimentais dessas grandezas físicas são difíceis e os cálculos teóricos confiáveis são certamente de interesse.

Neste trabalho, aplicamos o método de ondas distorcidas (MOD) para o estudo das transições eletrônicas $X^1\Sigma \rightarrow (a^3\Pi, A^1\Pi, b^3\Sigma, B^1\Sigma)$ da molécula de CO na faixa de energia de 20 - 100eV. Apesar da simplicidade deste método, as seções de choque diferenciais (SCD) obtidas através do mesmo tem mostrado boa concordância qualitativa com os dados experimentais e a concordância quantitativa é também razoável.

No nosso cálculo, as ondas distorcidas são obtidas pelo Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM), na aproximação de potencial estático-troca no estado fundamental do alvo. Limitamos este cálculo para $l_{\max} = 10$ e $m_{\max} = 2$. Para as transições dipolarmente permitidas, as contribuições das ondas com $m > 2$ e $l > 10$ são levadas em conta através do procedimento de "Born Closure" (BC). Para os estados dipolarmente proibidos, cálculos explícitos com $2 < m < 7$ são efetuados através da aproximação de ondas planas.

Nossos resultados são comparados com dados experimentais [1] e resultados teóricos [2] reportados na literatura e mostram uma concordância bastante razoável tanto qualitativamente como quantitativamente.

REFERÊNCIAS :

- [1] A. G. Middleton - tese de doutoramento - Institute for Atomic Studies, The Flinders University of Australia.
- [2] Lee M. Tao e V. McKoy - J. Phys. B.: At. Mol. Phys. 15 (1982).

(CNPQ, FAPESP, FINEP/PADCT)

EFEITOS DE "SPIN-FLIP" EM ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS DE BAIXAS ENERGIAS POR MOLÉCULAS DE OXIGÊNIO

Luiz E. Machado (PQ)*, Evandro M. S. Ribeiro (PG)*, Lee Mu-Tao (PQ)+, Milton M. Fujimoto (PG)+, Luiz M. Brescansin (PQ)\$

*Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos

+Departamento de Química, Universidade federal de São Carlos

\$Instituto de Física "Gleb Wataghin", UNICAMP

palavras-chaves: ESPALHAMENTO, TROCA DE SPIN, OXIGÊNIO

Os mecanismos de troca influenciam fortemente o espalhamento de elétrons por átomos, moléculas e superfícies. Recentemente, Hegemann et al. [1] mediram seções de choque de "spin-flip" (SFDCS) dos espalhamentos elástico e inelástico de elétrons por átomos de Na e Hg e por moléculas de NO e O₂, para energias do elétron incidente até 15 eV. Efeitos significativos de "spin-flip" foram observados para as colisões com átomos, enquanto que para NO e O₂ os efeitos foram consideravelmente menores. Pelo lado da teoria, da Paixão et al. [2] usaram o método multicanal de Schwinger (SMC) para calcular seções de choque elástica (EDCS) e SFDCS para a colisão e-O₂ e Fullerton et al. [3] fizeram um cálculo de matriz-R a 9 estados para estas mesmas grandezas. Muito recentemente Nordbeck et al. [4] usando o mesmo cálculo de matriz-R a 9 estados mostraram evidências de correlações entre as posições angulares dos mínimos nas EDCS e das estruturas que ocorrem nas chamadas "frações de polarização", P/P.

Neste trabalho aplicamos o método variacional iterativo de Schwinger ao estudo das colisões e-O₂. Determinamos as EDCS e as SFDCS para diversas energias no intervalo de 5 a 100 eV. Nossos resultados de EDCS e de P/P se comparam bem tanto com os resultados teóricos do SMC e da matriz-R quanto com resultados experimentais anteriores [1,5,6]. Nossos resultados mostram ainda que a correlação angular proposta por Nordbeck et al. também ocorre na faixa de energia examinada em nosso trabalho.

Referencias

[1] Hegemann T.; Oberste-Worth M.; Vogts R. and Hanne G. F. - Phys Rev Lett **66**, 2968 (1991)

[2] da Paixão F. J.; Lima M. A. P. and McKoy, V. - Phys. Rev. Lett. **68**, 1698 (1992)

[3] Fullerton, C. M.; Woeste G.; Thompson, D. G.; Blum K. and Noble C. J. - J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **25**, L505 (1992)

[4] Nordbeck R. P.; Fullerton C. M.; Woeste G.; Thompson D. G. and Blum K. - J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. **27**, 5375 (1994)

[5] Trajmar S., Cartwright D. C. and Williams, W. - Phys. Rev. A **4**, 1492 (1971)

[6] Shyn T. W. and Sharp W. E. - Phys. Rev. A **26**, 1369 (1982)

(CNPq, FAPESP, FINEP/PADCT)

ESPALHAMENTO INELÁSTICO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS DE NO

Amália Lucilene Monzani (PG)*, Luiz Eugênio Machado (PQ)*

Lee Mu-Tao (PQ)**, Milton Massumi Fugimoto (PG)**

* Departamento de Física, UFSCar, São Carlos, SP

** Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP

"palavras-chaves": SEÇÃO DE CHOQUE, EXCITAÇÃO ELETRÔNICA, NO

Apesar da importância de NO em estudos da atmosfera devido, por exemplo, à sua ação catalítica na destruição da camada de ozônio[1], há poucas medidas experimentais de espalhamento e-NO. Somente recentemente Middleton[2] realizou medidas de DCS de excitação de alguns estados de valência de NO à energia incidente de 20 eV. Por outro lado, não existe até o momento nenhum cálculo teórico de excitação do NO.

Neste trabalho reportamos pela primeira vez as seções de choque de excitação eletrônica para as transições $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma^+$, $(^2\Pi)$ e $(^2\Sigma^+)$ de NO a energias incidentes de 12.5 a 50 eV, onde utilizamos aproximação de ondas distorcidas combinada com o Método Variacional Iterativo de Schwinger (SVIM)[3]. Brevemente, a DCS pode ser dada por

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{4} \left| 3 \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^I + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{II} \right|^2$$

onde $(d\sigma/d\Omega)^S$ são as DCS com spin total S específico, já tomando-se a média sobre as orientações moleculares. Em nosso caso, $S = 1$ para o acoplamento tripleto ou $S = 0$ para singleto.

Em nossos cálculos as funções de onda de NO foram obtidas de um cálculo Hartree-Fock SCF. A energia SCF resultante é -129.01 au e, por comparação, a energia Hartree-Fock é -129.2953 au. As funções de onda de espalhamento e as matrizes-K de reatância foram obtidas usando SVIM. Limitamos as expansões em ondas parciais das funções de espalhamento para $l_{\max} = 10$ e $m_{\max} = 2$. As integrais radiais que aparecem nesses cálculos foram computadas sobre uma grade radial de 900 pontos que se estende a $r = 78.25a_0$.

Nossos cálculos de DCS para as transições $X^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma^+$, $(^2\Pi)$ e $(^2\Sigma^+)$ à energia incidente $E_{\text{in}} = 20\text{eV}$ apresentaram, em geral, uma boa concordância qualitativa com os resultados recentes de Middleton. Quantitativamente, a concordância com a experiência é também razoável.

Referências:

- [1] N. J. Mazon and W. R. Newell, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22**, 2297 (1987).
- [2] A. G. Middleton, PhD Thesis (The Flinders University of South Australia, Flinders, Australia) (1994).
- [3] R. R. Lucchese, G. Raseev and V. McKoy, *Phys. Rev. A* **25**, 2572 (1982).

(CNPq, FAPESP, FINEP/PADCT)

ESPALHAMENTO INELÁSTICO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS DE N₂O

Teodósio Kroin (PQ)*, Sérgio Eduardo Michelin (PQ)*, Lee Mu-Tao (PQ)• e Luiz Eugênio Machado(PQ)•

* Departamento de Física, UFSC, Florianópolis, SC, Brasil
 • Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil
 • Departamento de Física, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil

palavras-chaves: MÉTODO DE ONDAS DISTORCIDAS, ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS, CÁLCULO DE SEÇÃO DE CHOQUE INELÁSTICA

Neste trabalho, apresentamos resultados de cálculos de seções de choque diferenciais (DCS) para espalhamento inelástico de elétrons por moléculas de N₂O, para energias incidentes no intervalo de 5 - 100 eV. Utilizamos para efeito de cálculos o método de ondas distorcidas¹ ('Distorted-wave approximation' DWVA).

A DCS para espalhamento inelástico, depois de feita a média orientacional, é expandida nas bases de j_t como:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(n \leftarrow 0) = S M_n \frac{k_v}{k_0} \sum_{j_t, m_t, m_t'} \frac{1}{(2j_t + 1)} |B_{m_t, m_t'}^{j_t}(n \leftarrow 0, k_0, k', \hat{r}')|^2$$

onde S é o fator de spin resultante da soma do spin final com uma média dos spins iniciais dos diferentes subníveis, e M_n é o fator de degenerescência da projeção do momento angular orbital do estado final do alvo. k_0 e k' , são os momentos do elétron incidente e espalhado, respectivamente. $j_t = l - l'$ é o momento angular transferido durante a colisão. m_t' e m_t são as projeções de j_t ao longo dos eixos do laboratório e da molécula, respectivamente. $(B_{m_t, m_t'}^{j_t})$ representa a amplitude de espalhamento de Born na base de j_t . Efetuamos os cálculos de DCS para as transições $X^1 \Sigma^+(2\pi^4) \rightarrow A^1 \Pi(8\sigma)$ e $X^1 \Sigma^+(2\pi^4) \rightarrow a^3 \Pi(8\sigma)$, sendo os resultados das DCS calculadas para a primeira transição, comparados com os dados experimentais de Marinkovic e colaboradores², nas energias de 20, 30, 50 e 80 eV. Um razoável acordo qualitativo e quantitativo é obtido entre os resultados teóricos e experimentais.

Referências

- (1) Fliflet A W and McKoy V 1980 Phys.Rev.A 6 1683.
- (2) Marinkovic B, Szmytkowski Cz, Pejcev V, Filipovic D e Vuskovic I 1986 J.PhysB:At.Mol.Opt.Phys. 19 2365.
(CNPq; FAPESP; FINEP-PADCT)

ESTUDO DE EXCITAÇÕES VIBRÔNICAS EM H₂ POR IMPACTO DE ELÉTRONS

Ana Márcia Alves Taveira (PG)•, Lee Mu-Tao (PQ)★, Milton Massumi Fujimoto (PG)★, Luiz Eugênio Machado (PQ)•, Luiz Marco Brescansin(PQ)●

- Departamento de Física, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil
- ★ Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil
- Instituto de Física, UNICAMP, Campinas, SP, Brasil

palavras-chaves: EXCITAÇÃO VIBRÔNICA, IMPACTO DE ELÉTRONS, EFEITO NÃO-FRANCK-CONDON

A grande dificuldade para a determinação experimental de seções de choque de excitações eletrônicas dos alvos moleculares por impacto de elétrons reside na separação da superposição de diversas bandas espectrais que provém de diversas transições vibrônicas da molécula. Geralmente, a aproximação de Franck-Condon é assumida para que as seções de choque de excitação para cada nível eletrônico possam ser determinadas através de um ajuste por método de mínimos quadrados. Neste caso, sérios erros podem ser cometidos nos resultados assim determinados, se por ventura, a aproximação de Franck-Condon não for válida para uma determinada transição ou para uma faixa de energia incidente.

Neste trabalho, efetuamos cálculos de seções de choque de excitações vibrônicas $\Lambda^1\Sigma_g^+(v=0) \rightarrow \sigma^1\Pi_u(v=0,1,2,3)$ em H₂ na faixa de energia compreendida entre 15-60 eV. O método de ondas distorcidas combinado com a aproximação de núcleos-adiabáticos foi utilizado para estes estudos. No presente estudo, as matrizes de transições eletrônicas com $m_{\max}=2$ $l_{\max}=10$ foram calculadas explicitamente para 7 diferentes separações internucleares. As contribuições de outras simetrias, assim como das ondas parciais $l>10$, são corrigidas através do processo de "Born-Closure".

Foram calculadas as seções de choque diferenciais (SCD) de excitação tanto na aproximação de núcleos-fixos (NF), quanto na aproximação de núcleos-adiabáticos (NA). Os resultados de SCD-NF são comparados com os dados experimentais disponíveis e mostram boa concordância qualitativa para toda faixa de energia coberta neste trabalho. A concordância quantitativa vai melhorando com o aumento da energia incidente. Por outro lado, os resultados de excitação vibrônica revelam que a aproximação de Franck-Condon não é válida para energias incidentes abaixo de 30 eV. Desta forma, o presente estudo sugere uma revisão dos resultados experimentais ao menos para as energias baixas

(FINEP-PADCT, FAPESP, CNPq e CAPES)

O MÉTODO DE FRAÇÕES CONTÍNUAS PARA O ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS LINEARES

Lee Mu-Tao (PQ) ★ Milton Massumi Fujimoto (PG) ★ Ione Iga (PQ) ★ Otil Lara (PG) •
 ★ Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil
 • Departamento de Física, UnB, Brasília, Distrito Federal, Brasil

palavras-chaves: MCF, EQUAÇÃO DE LIPPMANN-SCHWINGER, ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR MOLÉCULAS,

Em 1983, Horáček e Sasakawa¹ propuseram um método iterativo, o método de frações contínuas (MCF) para resolver a equação de Lippmann-Schwinger para o problema de espalhamento monocanal de elétrons por átomos. Desde então, foram realizadas várias aplicações do MCF^{2,3} no espalhamento de elétrons por potenciais modelos locais e não-locais. Muito recentemente, aplicamos o MCF para o estudo do espalhamento de elétrons de baixa energia por átomos e íons de He, no nível estático-troca para o potencial, também para o espalhamento de pósitrons por átomos de H nos níveis de acoplamento de 2 e 5 canais. Naquele estudo, vimos que a implementação do MCF é direta e os esforços computacionais são relativamente pequenos. Além disso, os resultados calculados para um dado potencial de interação, convergem rapidamente para as soluções exatas. Considerando estas vantagens, a extensão do MCF para o estudo do espalhamento de elétrons por moléculas é de bastante interesse. O presente estudo constitui como a primeira etapa em direção a este propósito. Neste trabalho, reportamos os resultados para a matriz de reatância (matriz-K) e as autofases calculadas no nível estático-troca, para elétrons de baixa energia, por moléculas de H₂, íons de H₂ e por uma molécula muito polar, o LiH. O parâmetro de truncamento das ondas parciais foi escolhido igual a $l=6$ para o espalhamento de elétron-H₂ e $l=10$ para o espalhamento de elétron-LiH. Na tabela abaixo comparamos a soma das autofases após 5 iterações para o espalhamento de baixa energia de e⁻-LiH com os resultados de Collins et al.⁴ e Watson et al.⁵ Para ambos os casos a concordância é muito boa. Nossos estudos reforçam o potencial do MCF como um método eficiente para o estudo de espalhamento de elétrons por moléculas. A extensão deste método para o estudo da excitação eletrônica em moléculas esta sendo implementada.

k(u.a.)	MCF	Schwinger	Numerical
0.1	5.0608	5.21	5.1071
0.5	2.6060	2.77	2.6045
0.7	1.9457	2.17	2.0193
1.0	1.8368	1.84	1.5620

Referências

- (1) Horáček, J. e Sasakawa, T. 1983 Phys. Rev A 28 2151
 - (2) Znojil M. 1984 Phys. Rev. A 30 2080
 - (3) Makowski A.J., Raczynski A e Staszewska G. 1985 Chem Phys. Lett. 114 325
 - (4) Collins, L.A., Robb, W.D. e Morrison, M.A. 1980 Phys. Rev. A 21 488
 - (5) Watson, D.K., Rescigno, T.N. e McKoy, V.B. 1981 J. Phys. B 14 1875
- (CNPq; FAPESP; FINEP-PADCT, CAPES-PICD)

O MÉTODO DE FRAÇÕES CONTÍNUAS APLICADO PARA O ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS E PÓSITRONS POR ÁTOMOS

Milton Massumi Fujimoto (PG)★; Lee Mu-Tao (PQ)★; Ione Iga (PQ)★; Otil Lara (PG)♦

★Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil

♦ Departamento de Física, UnB, Brasília, Distrito Federal, Brasil

palavras-chaves: MCF, ESPALHAMENTO DE ELÉTRONS POR ÁTOMOS, ESPALHAMENTO MULTICANAL

O tratamento ab initio do problema de espalhamento envolvendo interação de elétrons com átomos, moléculas e íons ainda é uma árdua tarefa. Estes problemas são difíceis não somente porque envolvem a função de onda do contínuo do elétron espalhado e a indistinguibilidade do elétron espalhado com os elétrons do alvo, mas também porque as interações envolvidas são de natureza de muitos corpos. O estudo de métodos efetivos para o cálculo elétron-átomo e elétron-molécula permanece ainda o objetivo principal de muitos pesquisadores da área. Em 1983, Horáček e Sasakawa¹ propuseram um método iterativo, o método de frações contínuas, o MCF, para resolver a equação de Lippmann-Schwinger para o problema de espalhamento monocanal de elétrons por átomos. A extensão deste método para resolver os problemas multicanais também foi posteriormente sugerida por Znojil² e por Makowski³. Vários testes numéricos para a aplicação do MCF em espalhamento de elétrons por potenciais local e não-local foram realizados. Em todos aqueles testes, a rápida convergência do procedimento iterativo, mesmo para potenciais de interação fortes, sugerem que o MCF é uma ferramenta eficiente para o estudo de problemas de espalhamento elétron-átomo. Embora, muitas dessas aplicações reportadas na literatura referem-se ao espalhamento por potenciais modelo ou para o espalhamento de elétron-H no nível estático-troca. Neste sentido, testes numéricos com o MCF em cálculos com sistemas reais como espalhamento de elétron-átomo e elétron-molécula são altamente desejáveis antes de suas aplicações reais nos cálculos de seções de choque. Neste trabalho, reportamos a aplicação do MCF para o espalhamento de elétrons de baixa energia por átomos e íons de He no nível estático-troca, também o espalhamento de pósitrons por átomos de H ao nível de acoplamento de 2 canais (1s-2s) e um acoplamento de 5 canais (1s-2s-2p). Ao nosso conhecimento, estas são as primeiras aplicações do MCF para problemas reais envolvendo o espalhamento elétron-íon e também do espalhamento multicanal. A concordância obtida para os deslocamentos de fase é excelente. Nossos estudos reforçam o potencial do MCF para problemas de colisões elétron-átomos e moléculas.

Referências

(1) Horáček, J. e Sasakawa, T. 1983 Phys. Rev A 28 2151

(2) Znojil M. 1984 Phys. Rev. A 30 2080

(3) Makowski A.J., Raczynski A e Staszewska G. 1985 Chem Phys. Lett. 114 325
(CNPq; FAPESP; FINEP-PADCT, CAPES-PICD)

ÍONS MULTIPLAMENTE CARREGADOS EM ÁTOMOS E MOLÉCULAS PEQUENAS. UM ESTUDO EXPERIMENTAL.

Luciano A. Xavier (IC), Ivana P. Sancher (IC), Ione Iga (PQ).
Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

"palavras-chaves": ÍONS MULTIPLAMENTE CARREGADOS, FUNÇÃO DE IONIZAÇÃO, COINCIDÊNCIA ÍON-ÍON.

Íons moleculares multiplamente carregados tem sido objetos de investigações teóricas e experimentais. Eles se dissociam menos rapidamente do que se espera a partir de teorias perturbativas de monopartículas aplicadas às colisões atômicas e moleculares e este é um ponto de interesse. A alta densidade de estados eletrônicos encontrada em sistemas moleculares multiplamente carregados dificulta cálculos precisos e exige o uso de métodos ab initio além do nível Hartree-Fock.

As energias necessárias para se criar estes íons são em geral elevadas e isto dificulta a realização de estudos experimentais. Historicamente a investigação de íons multiplamente carregados deve muito à técnica de impacto de elétrons e as perspectivas nessa área são muito promissoras principalmente aliadas às técnicas de coincidência.

Dada às dificuldades teóricas e relevância das investigações experimentais desenvolvemos o equipamento experimental que é basicamente constituído de canhão de elétrons pulsado com colimação magnética e espectrômetro de massa por tempo de voo e a eletrônica necessária para detecção coincidente de pares de íons positivamente carregados. Neste trabalho reportamos o emprego do equipamento para o estudo dos alvos Kr, Xe, CO₂ e CO. As medidas experimentais realizadas incluem a determinação das funções de ionização dos íons mono e duplamente carregados dos alvos atômicos, do CO e do CO₂ assim como os fragmentos advindos de ionizações dissociativas para o caso molecular. Também adquirimos espectros de detecção em coincidência de pares de íons. para moléculas de dióxido de carbono (CO₂) e monóxido de carbono (CO).

Resumidamente, as conclusões baseadas nas observações experimentais indicam que: a razão entre energia mínimas para a ionizações duplas e simples são de 3, 3.1 e 2.7 para Kr, Xe e CO₂ respectivamente. Os espectros de coincidência íon-íon para o CO₂ mostram 5 picos, porém incluem também coincidências acidentais. Estes dados estão em análise e as conclusões definitivas serão apresentadas no simpósio

[FAPESP, CNPq, PADCT/FINEP]

ESTUDOS DE IONIZAÇÕES DISSOCIATIVAS EM MOLÉCULAS POLIATÔMICAS POR IMPACTO ELETRÔNICO. UMA APLICAÇÃO PARA A MOLÉCULA DE CF_2HCl .

Ivana P. Sanches (IC), Luciano A. Xavier (IC), Ione Iga (PQ).
Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar)

"palavras-chaves": CLOROFLUORCARBONO, FUNÇÃO DE IONIZAÇÃO, FRAGMENTAÇÃO POR IMPACTO DE ELÉTRONS.

Utilizamos a técnica de impacto de elétrons para o estudo de processos de ionização dissociativa da molécula CF_2HCl . Essa molécula é conhecida comercialmente como Freon 22, utilizado na refrigeração e como gás de expansão. O estudo dos canais dissociativos dessa molécula é de grande importância devido aos processos que ocorrem na atmosfera que levam a degradação da camada de ozônio.

Realizamos a montagem do esquema de fragmentação para esta molécula, a partir de alguns mecanismos desenvolvidos por Biermann e outros. Tendo por base a instabilidade do cátion radicalar (ion molecular) formado após o impacto da molécula com o elétron a 70 eV, onde ocorreriam quebras homolíticas e heterolíticas do ion molecular resultando nos fragmentos detectados pelo espectrômetro de massas por tempo de voo, por nós desenvolvido.

A seguir resumizamos algumas das observações experimentais. Foram identificados vários fragmentos monocarregados e alguns duplamente carregados. Determinou-se também a função ionização para os fragmentos iônicos $CFCl^+$, CCl^+ , $CFCl_2^+$ e CF_2^+ para energias de impacto eletrônico entre 0 e o valor máximo de 150 eV. Os resultados preliminares indicam respectivamente para estes ions os limiares de 17.5 eV, 16.5 eV, 21.2 eV e 16.9 eV. Para os 3 últimos ions as funções de ionização obtidas tem comportamento bastante semelhantes, isto é iniciam-se na energia mínima para o processo (limiar) e aumentam até atingir o máximo em torno de 40 a 60 eV e aí diminuem lentamente até 150 eV. O $CFCl^+$ apresenta um comportamento bastante diferenciado na função ionização pois após atingir o máximo a queda é bastante brusca tendo a intensidade de ions se reduzido à metade em torno de 70 eV. A semelhanças são um indicativo de que os processos envolvidos são basicamente os mesmos e ao contrário a disparidade é um indicio que processos particulares são relevantes. É também curioso se notar que os limiares para formação de $CFCl^+$ e $CFCl_2^+$ tem valores muito próximos ao contrário por exemplo do que ocorre em casos atômicos onde a ionização dupla requer em geral cerca de 2.8 vezes a energia necessária para a ionização simples. Uma possível interpretação é a de que neste caso juntamente com a ionização dupla haja a formação de ion negativamente carregado em um processo de dissociação dipolar. Estas observações estão sob investigação e serão apresentadas no simpósio.

[PADCT / FINEP, FAPESP, CNPq]

VERIFICAÇÃO EXPERIMENTAL DO PROCEDIMENTO DE NORMALIZAÇÃO DE MEDIDAS RELATIVAS DE SEÇÕES DE CHOQUE DIFERENCIAL PARA IMPACTO DE ELÉTRONS VIA MÉTODO DO FLUXO RELATIVO

Manoel Gustavo Petrucelli Homem (PG), Ione Iga (PQ).
Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos - UFSCar.

"palavras-chaves": SEÇÃO DE CHOQUE, FLUXO RELATIVO, NORMALIZAÇÃO.

Nesse trabalho estamos interessados em uma avaliação experimental do procedimento envolvido na normalização de medidas de seção de choque relativas para valores absolutos em arranjos de feixes cruzados que se baseia na comparação entre as intensidades espalhadas pelo gás sob estudo e outro cuja seção de choque é conhecida (gás padrão). Para que essa comparação seja viável é necessário, entre outros aspectos, que o volume de interação formado pelo feixe de elétrons e pelo feixe gasoso se mantenha igual para ambos os gases. Geralmente utiliza-se hélio como padrão. Entretanto Buckman e cols. verificaram experimentalmente o perfil do feixe gasoso em função da pressão e da espécie gasosa; o hélio não se apresentou como um padrão adequado em determinadas condições. Isso poderia indicar erros nas medidas através dessa técnica. Com a finalidade de verificar diretamente essa influência na normalização de medidas relativas estamos conduzindo um estudo experimental original e bastante minucioso a esse respeito. Até o momento determinamos curvas de pressão em função do tempo para quase todos os gases nobres que nos fornecerão diretamente a taxa de fluxo gasoso. Para esses gases existem medidas absolutas diretas de seção de choque diferencial elástica no intervalo de energia de 100 a 1000 eV. Portanto medidas relativas de seção de choque calibradas com as taxas de fluxo mencionadas nos fornecerão valores absolutos, que comparadas com as medidas diretas existentes nos permitirão avaliar o processo de normalização através da técnica do fluxo relativo sob vários aspectos.

Até o presente momento realizamos melhorias na câmara de alto-vácuo, inclusive com a construção de um novo analisador de energia do tipo campo retardador. Os sistemas de controle, análise e injeção de gás na câmara também foram aprimorados. Medidas das taxas de fluxo para os diferentes gases que usaremos já foram realizadas para diversas pressões juntamente com um estudo do comportamento desses gases no que se refere ao uso do método de normalização.

No simpósio serão apresentadas as medidas de seção de choque diferencial elástica normalizadas para o nitrogênio e conclusões a respeito da aplicabilidade do método de fluxo relativo.

[CNPq, FINEP - PADCT]

ESTUDO DE SIMULAÇÃO TEÓRICA PARA UM CANHÃO DE ELÉTRONS

Hércules da Silva Miglio (PG), Ione Iga (PQ).

Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos - UFSCar.

"palavras-chaves" : CANHÃO, SIMION, SIMULAÇÃO.

Vários tipos de processos (captura eletrônica; excitações vibracional, eletrônica e vibrônica; espalhamento elástico; ionização; etc) ocorrem e podem ser investigados experimentalmente, na interação de elétrons com alvos (átomos ou moléculas), em que a energia de elétrons podem variar de frações a milhares de elétron-volts. O domínio da tecnologia de construção de novos equipamentos é relevante pois amplia o espectro de informações que podem ser obtidas do alvo em estudo. Nos equipamentos os canhões tem um papel importantíssimo e o seu projeto depende das características desejadas. Por exemplo, aqueles usados em microscopia eletrônica, microanalisadores e câmaras de difração são, normalmente, sistemas triodos empregando emissão termiônica.

No projeto de canhão de elétrons e de lentes transportadoras de partículas carregadas (íons e elétrons), há métodos teóricos (programa SIMION e diagramas P e Q) que são largamente utilizados na elaboração dos mesmos, contudo um dos objetivos deste trabalho será a verificação da faixa de aplicabilidade e limitações desses métodos.

A partir da literatura específica e de parâmetros pré-estabelecidos para este projeto, foram realizados estudos de simulação teórica via programa Simion. Também os dados relevantes obtidos de diagramas P e Q foram organizados de forma gráfica, onde foi possível avaliar a eficiência teórica desse canhão quanto à formação e magnificação da imagem, estando ainda em estudo a aberração. A tabela abaixo relaciona as variações de tensões realizadas nas lentes do canhão e as pequenas variações ocorridas na magnificação e nos focos.

V_3/V_1	V_2/V_1	Magnificação	F ₁	F ₂
1,2	10	0,8	0,88	0,67
2	10	0,8	1,40	0,69
4	12	0,8	1,71	0,50
6	12	0,8	1,88	0,51
8	13	0,8	1,95	0,50

Os resultados mostraram ser este, um canhão que terá um bom desempenho devido às pequenas variações apresentadas, isso teoricamente, sendo possível a sua construção para a avaliação experimental e posteriormente sua utilização numa faixa de energia que será, em vias de estudo, pré-estabelecida.

[CAPES, CNPq, FINEP - PADCT]

ESTUDO DO ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA POR MOLÉCULA DE HIDROGÊNIO COM O MÉTODO DE FRAÇÕES CONTÍNUAS

Ione Iga (PQ); Milton Massumi Fujimoto (PG); Lee Mu-Tao (PQ)
Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil

palavras-chaves: MCF, ESPALHAMENTO ELÉTRON MOLÉCULA, POTENCIAL DE POLARIZAÇÃO

O método de frações contínuas (MCF) inicialmente sugerido por Horáček e Sasakawa¹, foi recentemente adaptado por nós para estudos de espalhamento de elétrons por moléculas lineares na aproximação de estático-troca. Estes estudos revelaram que o procedimento iterativo utilizando o MCF converge rapidamente e os resultados obtidos corresponde aos valores "exatos" dentro da aproximação estático-troca.

Neste trabalho aplicamos, pela primeira vez, o MCF para o cálculo realístico das seções de choque elásticas da colisão elétron-H₂, na faixa de energia entre 0,1-30 eV. Para este estudo, um potencial ótico composto pelos potenciais estático-troca e de polarização foi utilizado. O potencial de polarização é obtido pela aproximação de orbital polarizado. Uma base composta por 19 pseudoestados, dipolarmente permitidos, calculados pela aproximação de orbitais virtuais melhorados (IVO), são utilizados para representar o orbital polarizado do alvo. A correção não-adiabática é introduzida pela aproximação de dipólo "não-penetrante"². Desta forma, o potencial de polarização é dada por:

$$V_{pol} = \sum_{n \neq 0} \frac{\langle \varphi_0 | V | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | V | \varphi_0 \rangle}{E_n - E_0}$$

onde φ_0 e φ_n são as funções de onda do estado fundamental e do n-ésimo pseudo-estado respectivamente; E_0 e E_n são as energias correspondentes a estes estados.

O cálculo da matriz-K do espalhamento foi realizado com o MCF. Apresentamos neste trabalho cálculos de seções de choque diferencial para o espalhamento de elétrons por moléculas de H₂, na faixa de energias baixas, de 0.1-30 eV. Os resultados foram comparados aos dados experimentais disponíveis e mostram boa concordância na faixa de energia coberta neste estudo.

Referências

- (1) Horáček J. e Sasakawa T. 1983 Phys. Rev. A **28** 2151
- (3) Gibson, T.L. e Morrison, M.A 1984 Phys. Rev. A **29** 2497

(FINEP-PADCT, FAPESP, CNPq)

APLICAÇÃO DA SIMULAÇÃO MOLECULAR NO CÁLCULO DO EQUILÍBRIO DE FASES

Carmen Lucia de Oliveira Mendes (PQ), Edilson Clemente da Silva (PQ), Márcio José Estillac de M. Cardoso (PQ).

Departamento de Físico-Química, IQUFRJ, Centro de Tecnologia, bloco A sala 408, Cidade Universitária, 21949-900, Rio de Janeiro-RJ.

palavras-chaves: SOLVENTES, EQUILÍBRIO DE FASES, SIMULAÇÃO MOLECULAR.

O estudo da miscibilidade de nitrobenzeno em hexano e fenol em hexano, usando Simulação Molecular e Teoria de Flory-Huggins (POLYGRAF Molecular Simulations), tem sido realizado com objetivo de verificar a adequação desta combinação (simulação molecular e Flory-Huggins) em sistemas simples, não poliméricos, cujas propriedades termodinâmicas são conhecidas e, posterior aplicação em sistemas ainda não estudados experimentalmente.

Através da simulação molecular tenta-se otimizar a geometria das moléculas formadoras da solução e com isso obter os parâmetros necessários à aplicação do modelo de Flory-Huggins. Em tal modelo, desenvolvido para sistemas poliméricos, o valor da variação da energia livre de mistura é função da energia média de interação entre um par, do número de coordenação, o qual representa o número possível de interação entre os componentes da mistura, da temperatura e da fração volumar. A energia média de interação é calculada após a obtenção das energias de interação entre os pares, obtidas por média estatística em um grande número de configurações geradas por algoritmo de Monte Carlo. O número de coordenação é também calculado por simulação molecular.

Observa-se que para o sistema nitrobenzeno/hexano a aplicação desta metodologia leva a resultados muito próximos aos experimentais. A temperatura crítica do sistema obtida experimentalmente é 293 K e a obtida via cálculos, após apenas 20000 configurações geradas, é 305 K. Isto mostra a flexibilidade do modelo de Flory-Huggins bem como a capacidade da simulação molecular de fornecer valores de energias de interação realistas.

No caso do sistema fenol/hexano, os resultados não tem sido satisfatórios como os do primeiro sistema. Isso, provavelmente se deve a presença da hidroxila no anel aromático que favorece a formação de ponte de hidrogênio. Desta forma na otimização da geometria deverá ser considerada esta interação no modelo de campos de forças

Referência Bibliográfica:

Fan, C.F., Olafson, B.D., Blanco, M. and Hsu, S.L., *Macromolecules*, **25**, 3667 (1992)

ESTRUTURA DE CARBOCÁTIONS ADSORVIDOS EM ZEÓLITAS

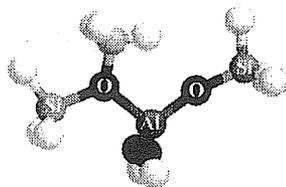
Pierre M. Esteves[†] (PG), Cláudio J.A. Mota[‡] (PQ), Marco A.C. Nascimento[†] (PQ)

[†] Instituto de Química - Universidade Federal do Rio de Janeiro

[‡] PETROBRAS - CENPES - Divisão de Catálise

palavras-chaves: zeólita, carbênio, catálise

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com propriedades de peneira molecular. Estes materiais têm sido amplamente utilizados como catalisadores na indústria química, principalmente em processos de craqueamento catalítico de frações pesadas de petróleo, alquilação e isomerização de hidrocarbonetos, entre outras. Acredita-se que íons carbênio sejam intermediários no processo. Estudos de RMN de sólidos mostraram que estes carbocátions não estão livres, mas adsorvidos na estrutura zeolítica sob a forma de um intermediário alcóxido de alto caráter covalente. Neste trabalho foram feitos cálculos *ab initio*, em nível HF/6-31G, para os cátions metila, etila, i-propila e t-butila adsorvidos em um cluster finito que tenta simular um sítio ativo zeolítico (figura).



Foi calculado, também, o sistema na sua forma ácida (cátion= H^+) e na sua forma sódica (cátion= Na^+). As energias de desorção dos carbocátions deste cluster foram calculadas. Os mesmos cálculos também foram feitos em nível semi-empírico, utilizando as metodologias MNDO, AM1 e PM3 de modo a comparar o desempenho destes métodos em cálculos envolvendo zeólitas. Os resultados obtidos indicam que, conforme o volume do grupo X aumenta, há um decréscimo do ângulo $Si-O_{(X)}Al$, indicando a existência de interação estérica na adsorção destes cátions. Os comprimentos de ligação calculados variam pouco caso a caso, sendo as maiores variações nas ligações C-O e Al-O_(X), que são da ordem de 0,01-0,03Å. Dos métodos semi-empíricos, o que apresentou melhores resultados relativo ao cálculo *ab initio* foi o MNDO. O AM1 e o PM3 apresentaram, de uma maneira geral, resultados de geometria discrepantes com os obtidos pelo cálculo HF, não sendo, portanto, recomendados para cálculos neste tipo de sistema. Os resultados obtidos para a energia de desorção dos carbocátions da estrutura zeolítica, num processo do tipo $X-Zeo \rightarrow X^+ + Zeo^-$, foram da ordem de 120-190 kcal/mol, dependendo do carbocátion. Cálculos semelhantes foram realizados utilizando a metodologia MNDO, resultando em valores de energia de desorção muito próximos das obtidas em nível HF, com erros que variam de 0,7-5,5 kcal/mol (0,5-2,9%). Os cálculos também mostraram que os carbocátions se ligam à estrutura zeolítica com alto grau de covalência ($\pm 90\%$). Desta foram, este trabalho tenta suprir a deficiência de informação na literatura sobre a estrutura de carbocátions adsorvidos em zeólitas, confirmando o alto grau de covalência com que estes cátions se ligam à zeólita e a existência de interação estérica na adsorção destes nesta.

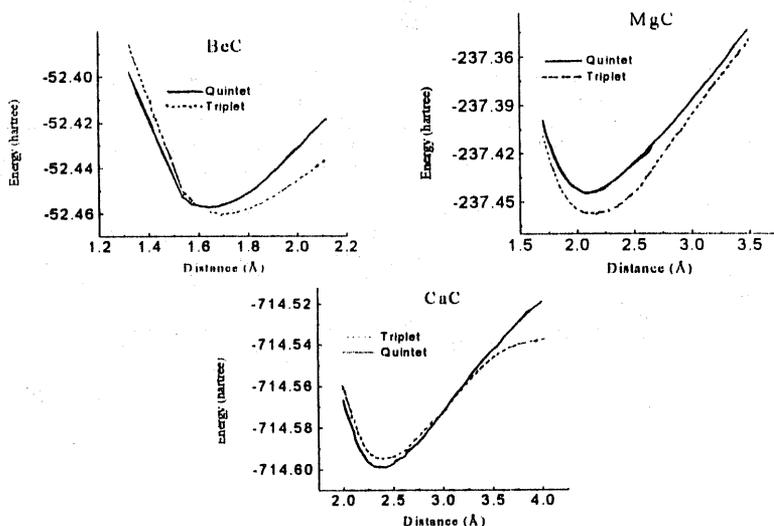
(CAPES, CNPq, FINEP)

CARACTERIZAÇÃO TEÓRICA DO ESTADO FUNDAMENTAL DE MONOCARBETOS DE METAIS ALCALINO-TERROSOS

José André T. Azevedo(IC), Clarissa O. da Silva(PG),
 Fábio Eduardo C. Teixeira(IC), Edilson C. da Silva(PQ) e Marco Antonio Chaer Nascimento(PQ).
 Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Universidade Federal
 do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco A, sala 412, 21949-900,
 Rio de Janeiro - RJ.//e-mail: clarissa@dfq.ufrj.br

palavras-chaves: BeC, MgC e CaC

Os dois estados eletrônicos de mais baixa energia ($^3\Sigma$ e $^5\Sigma$) das moléculas de BeC, MgC e CaC foram investigados através de cálculos do tipo Hartree-Fock Restrito, "Generalized Valence Bond" e CI. O objetivo foi estabelecer o ordenamento de tais estados como função do tamanho do metal alcalino-terroso associado ao átomo de carbono. Foi mostrado que como um resultado da competição entre efeitos de ligação (que predominam para os estados $^3\Sigma$) e efeitos de troca (que estabilizam os estados $^5\Sigma$), pode haver inversão do ordenamento destes estados, a medida que aumenta o número atômico do elemento alcalino-terroso. Para as moléculas de BeC e MgC, o estado fundamental encontrado foi um $^3\Sigma$, mas para a molécula de CaC o estado de alta multiplicidade $^5\Sigma$ mostrou-se mais estável.



(CNPq, FINEP, FAPERJ)

Análise da Correção de Davidson ao Longo de uma Superfície de Potencial

André Gustavo Horta Barbosa(IC) e Marco Antônio Chaer Nascimento(PQ)
Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UFRJ

PALAVRA-CHAVE : CORREÇÃO DE DAVIDSON

É prática comum calcular a energia de correlação de átomos e pequenas moléculas utilizando a técnica de interação de configurações (IC), em nível de excitações simples e duplas (IC-SD) em relação a configuração Hartree-Fock, estimando a contribuição de excitações de ordem superior através da correção de Davidson. No caso de moléculas esta prática tem sido utilizada de forma indiscriminada, para o cálculo de superfícies de potencial, na expectativa de que as curvas assim obtidas resultem praticamente "paralelas" àquelas calculadas incluindo-se excitações de ordem superior. Isto é equivalente a imaginar que a correção de Davidson se mantém praticamente constante ao longo de toda curva.

Para testar esta hipótese, examinamos as superfícies de potencial para a molécula de HF (10 elétrons), em nível Hartree-Fock e em diferentes níveis de IC (SD,D,SDTQ e Full) nas bases DZ e DZP. Para fins comparativos, obtivemos também uma superfície de potencial utilizando a correção de Davidson.

Os resultados indicam que a correção de Davidson varia substancialmente ao longo da curva e que as variações são fortemente dependentes da base utilizada. Para valores relativamente grandes de distância internuclear, este comportamento era esperado porquanto a configuração Hartree-Fock deixa de ser a dominante no cálculo IC-D. Entretanto, para regiões próximas a distância internuclear de equilíbrio, variações também podem ser observadas em decorrência do efeito da base no valor da distância internuclear de equilíbrio. (CNPq, Finep)

Variação da correção de Davidson ao longo da superfície de potencial (base 4s2p)

Distância Internuclear (Å)	$(Q_{calculada} - Q_{Davidson})$ hartree (10^{-4})
0,89	0,9617
0,90	1,0060
0,97	0,9807
1,20	0,8382
1,50	0,6059
2,00	0,2004

Estrutura e Mecanismo de Ação de Inibidores Orgânicos de Corrosão

André Gustavo Horta Barbosa(IC) , Regina Sandra Veiga Nascimento(PQ) e Marco Antônio Chaer Nascimento(PQ)
Instituto de Química -Departamento de Físico-Química
Universidade Federal do Rio de Janeiro

palavras-chaves: INIBIDORES DE CORROSÃO, MODELAGEM MOLECULAR

Os inibidores de corrosão em fase vapor (VPs) são sais, resultantes de reações entre aminas e ácidos fracos, capazes de sublimar e condensar na superfície do metal. A incorporação de VPs em filmes poliméricos tem ampliado a utilização de filmes plásticos na embalagem de materiais metálicos. Este trabalho visa estudar a ação de três inibidores - nitrito , fosfato e p-nitrobenzoato de dicioexilamina - incorporados em polietileno amorfo de densidade $0,922\text{g/cm}^3$, e compara-la com a ação da própria dicioexilamina.

A primeira etapa do trabalho consistiu em determinar a estrutura mais estável (associada ou 'zwitteriônica') dos sais da dicioexilamina, tanto na fase vapor quanto na matriz polimérica. Para representar a matriz polimérica, construímos um aglomerado amorfo, contendo 10.000 átomos, utilizando o campo de força DREIDING II e a técnica de 'random generation'. Em fase vapor todos os sais mostraram-se mais estáveis na forma associada.

A segunda etapa do trabalho consistiu em gerar uma superfície de ferro, levando em conta a formação de uma camada de óxido. A estrutura desta superfície foi gerada utilizando o mesmo campo de força anterior com as cargas sendo determinadas pelo método de "charge equilibration" com condições periódicas de contorno. Uma camada de óxido com uma espessura de $7,5\text{Å}$ foi considerada.

A terceira parte consiste em estudar a interação entre a amina ou dos seus sais com a superfície de ferro. Utilizando mecânica molecular iniciamos esta parte do estudo mostrando que a dicioexilamina se liga covalentemente e preferencialmente aos átomos de ferro da superfície, deslocando uma molécula de água. Os grupos cicloexil distorcem-se bloqueando as camadas mais internas da superfície , evitando o contato dos átomos de ferro com agentes oxidantes. Este quadro deve se repetir para os sais da amina. Este mecanismo e o fato de a forma associada das aminas ser a mais estável , explica também porque a ação inibidora destes sais só se observa na presença de umidade. (CNPq, Finep)

INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DE OLIGOTIOFENOS ALQUIL-SUBSTITUÍDOS

J. Bohland-Filho (PG) e M. C. dos Santos (PQ)
Instituto de Física, UNICAMP
13081-970 Campinas SP

palavras-chaves: TERMOCROMISMO, CÁLCULOS SEMI-EMPÍRICOS, POLITIOFENOS ALQUILADOS

Polímeros orgânicos conjugados têm sido objeto de muitas pesquisas ultimamente e a adição de funções orgânicas lateralmente ao caminho da conjugação faz com que surjam plásticos onde várias propriedades podem ser combinadas num mesmo material. As mudanças reversíveis (**Erro! Indicador não definido.** λ_{max}) no espectro de absorção de politiofenos alquil-substituídos, em função da temperatura tem sido interpretadas em termos da indução térmica de desordem conformacional dos anéis de tiofeno.

Neste trabalho, investigamos teoricamente a influência da posição de substituição na barreira de torção numa série de oligotiofenos alquil-substituídos. Numa primeira etapa, fizemos um estudo comparativo entre os métodos semi-empíricos MNDO, AM1 e PM3, onde otimizamos a geometria e calculamos a barreira de torção para o 4,4'-dietil-bitiofenos, 3,3'-dietil-bitiofenos e 3,4'-dietil-bitiofenos. Comparando os nossos resultados com os obtidos através de cálculos *ab initio*, observamos ser a parametrização MNDO a mais confiável no estudo conformacional de espécies que contém enxofre.

Investigamos também, os trimeros 3,4'-dimetil-**Erro! Indicador não definido.**-tertiofeno (34"DT) e 3',4'-dimetil-**Erro! Indicador não definido.**-tertiofeno (34DT) no estudo do efeito produzido por dois ligantes no mesmo anel ou em anéis distintos, onde observamos que a estrutura 34DT possui uma barreira de torção maior que o 34"DT. Isto é causado pelo maior efeito indutivo que se manifesta na distribuição de carga. Estudamos também os respectivos hexâmeros onde observamos que a energia de torção depende somente dos primeiros anéis vizinhos à ligação onde a torção é realizada. Fica evidente pelo nosso cálculo que o polímero formado pelo 34"DT tem menos desordem conformacional que o formado pelo 34DT. Isto também é confirmado por caracterização espectroscópica que compara a absorção em estado sólido com a absorção em solução. (CNPq, CAPES, FAEP, FINEP e FAPESP)

ESTUDO DA RELAÇÃO ESTRUTURA-ATIVIDADE DO LAPACHOL E DERIVADOS COM O CARCINO-SARCOMA WALKER 256 (WM 256)

Shylaja Subramanian (PG)^a e Milan Trsic (PQ)^b

^aDepartamento de Química, CCEN, Universidade Federal da Paraíba

^bDepartamento de Química e Física Molecular,
Instituto de Química de São Carlos, USP

palavras-chaves: QSar, naftoquinonas, AM1

Estudo da atividade antitumoral do lapachol (fig. 1) e derivados contra vários tipos de neoplasias têm sido relatados. Dentre os vários derivados investigados, apenas um pequeno número apresenta uma atividade significativa contra WM 256. Com o objetivo de identificar os parâmetros da estrutura eletrônica relacionados com esta atividade foram realizados cálculos de AM1 em 27 compostos com resultados experimentais conhecidos. Os dados foram analisados através do método SIMCA e da regressão linear convencional. Observou-se que os coeficientes $|c|$, dos átomos c, n, q e s no HOMO apresentavam uma forte relação com a atividade. Valores típicos para alguns casos estão incluídos na tabela abaixo.

Composto	Atividade	c			
		c	n	q	s
Lomatol	Ativo	0,10	0,12	0,59	0,55
Lapachol	Ativo	0,09	0,13	0,55	0,48
Dicloroalil-lawsona	Ativo	0,04	0,09	0,48	0,44
Isolapachol	Não Ativo	0,42	0,36	0,46	0,11
1,1-Dimetilalil lawsona	Não Ativo	0,46	0,56	0,27	0,20
Alil lawsona	Não Ativo	0,49	0,61	0,14	0,07

Nos compostos ativos o HOMO está concentrado na ligação dupla da cadeia lateral, enquanto que nos inativos há um deslocamento do HOMO em direção ao anel quinônico. Além disso, o valor numérico de $|c| \sim 0,40$ em ambos os centros atômicos q e s parece ser crucial para a atividade. Estas observações estão de acordo com alguns dos mecanismos sugeridos na literatura em que a naftoquinona atua como um agente redutor. Os cálculos de AM1 também foram efetuadas em 16 compostos para os quais resultados experimentais não são conhecidos. As previsões da atividade destes compostos, baseadas nas considerações acima, estão a serem confirmadas experimentalmente.

Fig. 1

CNPq, CAPES-PICD, FINEP

CÁLCULOS ZINDO-CI PARA OS ADUTOS METAL-TETRAAZOPORFIRINA-NO₂

Milan Trsic (PQ), Instituto de Química de São Carlos, USP
Luciano de Azevedo S. Neto (PG), DQ-UFRPE

Palavras Chaves: ZINDO-CI, MTAP, Langmuir-Blodgett

A interação gás-ftalocianina é estudada atualmente devido à potencial aplicação desses compostos como sensores gasosos. Nesse trabalho utilizamos as metal-tetraazoporfirinas (MTAP) em substituição às ftalocianinas devido a semelhança de suas estruturas eletrônicas.

Realizamos cálculos INDO com o programa computacional ZINDO para os adutos MTAP-NO₂ (M = Sc, Ti, TiO, VO, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu e Zn). A interação de configuração (CI) foi utilizada para os casos em que a MTAP possui camada aberta (Sc, VO, Cr, Mn, Fe, Co e Cu) com a finalidade de determinação da multiplicidade do estado fundamental.

Para CoTAP-NO₂ a ordem de ligação de 0,76 entre o cobalto e o átomo de nitrogênio confirma a irreversibilidade na interação observada entre filmes de Langmuir-Blodgett de CoTAP e o gás NO₂, enquanto para CuTAP e NiTAP que apresentam interação reversível com o gás, a ordem de ligação metal-NO₂ foi de 0,50 a 0,46, respectivamente. Estudo da densidade eletrônica também mostra a transferência de carga da MTAP para o gás através do átomo metálico. Nossos cálculos também indicam forte interação com o gás para FeTAP, CrTAP e TiTAP.

[CAPES-PICD, FINEP, CNPq]

ESTUDO DAS LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO INTRAMOLECULARES OH-N EM DERIVADOS AZOENAMINONAS

Bernardo Lages Rodrigues(PG), Maria Teresa P. Gambardella(PQ) e Milan Trsic(PQ)
Instituto de Química de São Carlos - USP

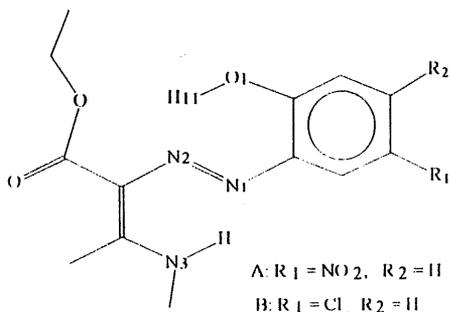
palavras-chaves: AM1, ligação de hidrogênio, efeito do substituinte

O estudo das ligações de hidrogênio (LH) intramoleculares OH-N em $C_{13}H_{16}N_4O_5$ (A) e $C_{13}H_{16}N_3O_3Cl$ (B) foi efetuado através de cálculos semi-empíricos, usando posições atômicas obtidas pela técnica de difração de raios-x por monocristal.

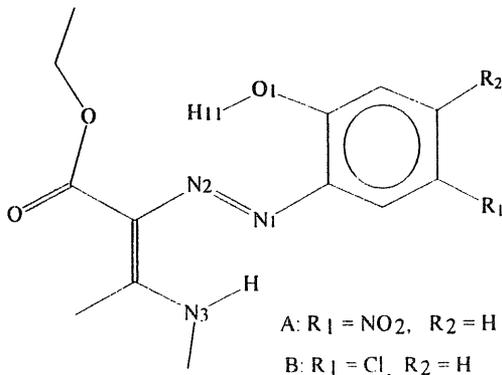
A rotação em 180° da ligação C-O1H11 permite estimar a energia da LH, que equivale à diferença entre as energias das conformações: (1) quando ocorre a interação H11--N2 e (2) quando esta não ocorre. Essas duas conformações correspondem a mínimos na rotação do ângulo, sendo (1) mínimo absoluto.

A diferença de valores encontrados para A, 3,68Kcal/mol, e B, 3,02Kcal/mol, se justifica pela diferença de eletronegatividade entre os grupos nitro e cloro, que modifica a distribuição de cargas nas moléculas, fazendo com que a interação H11- N2 seja mais forte em A que em B.

Os argumentos apresentados no parágrafo anterior, com relação ao papel da eletronegatividade dos substituintes, são apoiados pelos resultados dos cálculos efetuados para o composto $C_{12}H_{13}N_4O_5Cl$, o qual apresenta LH OH-N mais forte (4,98Kcal/mol) devido à presença simultânea dos substituintes nitro(R1) e cloro(R2) no anel benzênico.



[CNPq]



ESR DE COMPLEXOS DE COBALTO ADSORVIDOS EM SUPERFÍCIE DE SÍLICA GEL MODIFICADA COM BENZIMIDAZOL

Edson Rodrigues (PQ)
 Instituto de Química de São Carlos - USP
 Newton L. Dias (PQ)
 Departamento de Físico-Química - UNESP - Ilha Solteira

palavras-chaves: ESR, Complexos de Cobalto, Sílica Gel

O Benzimidazol forma complexos estáveis com íons metálicos adsorvidos de soluções e contribui na formação de superfície modificada em sílica gel usado como suporte. Informações úteis sobre a geometria, a ligação química e a natureza das espécies formadas na superfície podem ser obtidas por várias técnicas entre as quais ESR. Neste trabalho estudamos as espécies $(SiL)_mCoX_2$ ($X = CrO_4, Br, Cl$) por ESR tendo em vista elucidar a geometria e caracterizar o tipo de ligação química usando o cobalto como probe. Espectros foram obtidos tanto à temperatura ambiente quanto à temperatura do N_2 líquido. O perclorato mostrou características favoráveis à uma interpretação mais abrangente: o Co^{2+} é um íon d^7 que pode existir como espécie de alto ou baixo-spin dependendo da magnitude do campo cristalino. A análise dos espectros mostra a presença de simetria octaédrica com distorção tetragonal que, no limite, nos dá uma espécie quadrado-planar em campo forte e, portanto, com spin baixo. Experimentalmente observou-se uma estrutura super-hiperfina resultante da interação do elétron de um orbital dy ($S = 1/2$) fora de uma sub-camada cheia (d_{xy})⁶. Este elétron interage com quatro núcleos de nitrogênio nos vértices do quadrado planar sendo responsável pelo espectro de nove raios com intensidade próxima de 1:4:10:16:19:16:10:4:1 observado. Os dados abaixo fornecem os parâmetros da Hamiltoniana que foram determinados e os valores teóricos supondo o modelo acima:

	Teórico	Experimental
$g_{ }$	2.0023	2.002
g_{\perp}	2.0649	2.0650
$A_{ }$	165 Gauss	165 Gauss
A_{\perp}	21 Gauss	22 Gauss
A_n		16 Gauss

tomando a interação spin-órbita $\lambda = -178 \text{ cm}^{-1}$, a transição óptica experimental $\Lambda = 586,7 \text{ nm}$ entre os níveis e $\kappa = 0.471$ para o Co^{2+} .

[FINEP]

DESENVOLVIMENTO DE FUNÇÕES DE BASE GTO PARA POTENCIAL EFETIVO DE CAROÇO E SUA APLICAÇÃO NO ESTUDO DE ALCALÓIDES PIRROLIZIDÍNICOS.

Marcelo Giordan (PG) e Rogério Custodio (PQ): Instituto de Química, UNICAMP.
C.P.6154, Campinas S.P. Brasil CEP: 13081-970; e-mail:marcelo@iqm.unicamp.br

Palavras-chaves: função de base, pseudopotencial, alcalóides pirrolizidínicos.

A utilização de pseudopotenciais que simulem a região eletrônica interna de átomos tem sido frequente em cálculos *ab initio* de sistemas contendo elevado número de elétrons. Para os elementos do 2º período, o potencial efetivo de caroço (ECP) desenvolvido por Stevens, Basch e Krauss (SBK) constituiu-se na principal alternativa. Simultaneamente ao desenvolvimento deste pseudopotencial os autores propuseram conjuntos de funções de base GTO conhecidos como CEP, cuja sistemática de otimização seguiu o critério variacional de energia aplicado a sistemas atômicos. Tendo como princípio que os resultados obtidos com pseudopotenciais devem reproduzir perfeitamente os resultados de cálculos envolvendo todos os elétrons, propomos uma nova sistemática para a otimização de conjuntos de base para ECP. Partindo-se de conjuntos de base geométricos otimizados em nível atômico com todos os elétrons, observa-se a região de expoentes onde o pseudopotencial começa a atuar, através do comportamento dos coeficientes de combinação linear dos orbitais atômicos. Tendo esta informação, determina-se o valor de corte para os expoentes de cada simetria, reduzindo-se o tamanho da base original. Este procedimento é derivado do Método da Coordenada Geradora Discretização Integral Otimizada (MCG-DIO). Comparamos os resultados entre cálculos ECP e todos os elétrons com o objetivo de verificar os graus de reprodutibilidade entre conjuntos de base MCG-DIO dupla-zeta e entre conjuntos de base CEP-31G e 6-31G. Os sistemas C_2H_6 , CH_3NH_2 , CH_3OH , CH_3F e BF_3 , além das bases necinas livres e N-óxidos retronecina e heliotridina foram estudados. Propriedades como geometria molecular, momento dipolar, E^{SCF} , $E^{HOMO,LUMO}$, frequências e intensidades vibracionais, ΔH_f foram utilizadas como base de comparação dos resultados. Os resultados apontam para o melhor desempenho dos conjuntos de base para pseudopotencial MCG-DIO em relação aos conjuntos CEP-31G para reproduzir os resultados de todos os elétrons.

Cálculos de frequência vibracional para bases necinas revelaram a estabilidade das funções de onda para propriedades envolvendo segunda derivada, além de possibilitarem a avaliação da estabilidade conformacional relativa destes sistemas orgânicos complexos.

Apoio-CNPq.

FUNÇÕES DE BASE GTO PARA CÁLCULOS NO LIMITE HF DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS DO 2^o PERÍODO

Marcelo Giordan (PG) e Rogério Custodio(PQ) - Instituto de Química, UNICAMP.
C.P. 6154, Campinas S.P. CEP:13081-970; e-mail: marcelo@iqm.unicamp.br

Palavras-chaves: limite HF, funções de base, método da coordenada geradora.

O limite Hartree-Fock (HF) para sistemas moleculares é assunto de grande interesse, pois revela a capacidade do conjunto de base utilizado em produzir funções de onda de alta qualidade para descrever suas propriedades. Costuma-se relacionar a energia SCF total com o grau de saturação do conjunto de base; na medida em que esta propriedade aproxima-se do limite HF, o conjunto de base aproxima-se do completo. Conjuntos de base saturados produzem funções de onda de alta qualidade e portanto valores de propriedades moleculares próximos do limite HF. A partir do conjunto de base obtido, podem-se aplicar métodos de correlação eletrônica que corrigem os valores das propriedades obtidas em nível HF, aproximando-as dos valores exatos. O objetivo deste trabalho é obter conjuntos de bases GTO saturados e também valores de propriedades próximos do limite HF para os sistemas H_2 , B_2 , C_2 , N_2 , O_2 e F_2 nos seus respectivos estados fundamentais.

Desenvolveram-se conjuntos de base quádrupla e quádrupla-zeta em nível atômico, empregando-se o Método da Coordenada Geradora com a técnica de Discretização Integral Otimizada (MCG-DIO) a partir de conjuntos de base estendidos contendo 20 funções s e 13 funções p para os átomos pesados e 14 funções s para o hidrogênio. Utilizou-se o programa ATOMSCF para otimizar os conjuntos de base, adaptado com a rotina SIMPLEX. Os valores de energia SCF total para estes sistemas atômicos foram inferiores aos valores numéricos de C.F. Fischer entre 3,5 e 15,2 μ H. As contrações foram efetuadas através do esquema segmentado e os valores de perda de energia por contração ficaram entre 0,73 e 6,21 μ H para os conjuntos 5-zeta. Cálculos de interação de configurações com excitações simples e duplas (SDCI) forneceram valores para perda de energia de correlação eletrônica por contração entre 0,14 e 2,26 mH.

Em nível molecular utilizou-se o pacote GAUSSIAN-92 e o módulo de otimização numérica G92opt para otimizar-se os expoentes das funções de polarização. Além da energia SCF total, observaram-se os valores de r_n , ω_n e campos elétrico sobre os núcleos ($|z|$), como forma de acompanhar a convergência da função de onda. Os resultados para o H_2 , utilizando-se o conjunto $[5s,5p,1d]$ foram $E^{SCF}=1,1336501$ H, $r_n=0,7336$ Å, $\omega_n=4584,40$ cm^{-1} e $|z|=3,6 \cdot 10^{-4}$ u.a.. Dessa forma, superou-se o resultado numérico de Pyykko e Sundholm para a energia total em 20,5 μ H, obtendo-se um novo valor para o limite HF desta propriedade.

Apoio: CNPq.

COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA E ANÁLISE DE COMPONENTES PRINCIPAIS EM QSAR, QUANDO APLICADOS EM ANTAGONISTAS DE CÁLCIO DA CLASSE 1,4-DIIDROPIRIDINAS.

Maria Cristina Andreatza Costa (PG) e Yuji Takahata (PQ)
Instituto de Química - UNICAMP

Palavras-Chaves: QSAR, ACP, RLM

A análise de regressão linear múltipla (RLM) é adotada rotineiramente na realização de QSAR. Entretanto, este método requer o conhecimento dos valores de atividade biológica que nem sempre são disponíveis. Os métodos de reconhecimento de padrão (RP), entretanto, também são aplicados em QSAR e não necessitam de tais valores, bastando o conhecimento de quais compostos são ativos ou inativos [1].

A.C. Gaudio realizou uma análise de QSAR, usando RLM sobre uma série de 45 compostos de derivados de antagonistas de cálcio da classe 1,4-diidropiridinas (DHPs). A análise foi realizada sobre várias séries desses compostos, selecionadas pelo critério a seguir [2]:

- 1) Todos os 45 compostos;
- 2) Somente os orto substituídos;
- 3) Somente os para substituídos, etc.

Num estudo anterior aplicamos o método de análise de componentes principais (ACP) às mesmas séries estudadas por Gaudio, separando porém cada série em dois conjuntos de compostos de maior e menor atividade e eliminando aqueles de atividade intermediária. Com o intuito de tornar a análise mais realista e comparar os dois métodos (ACP e RLM) diretamente, consideramos desta vez, séries idênticas àquelas estudadas por Gaudio e os resultados mostraram que foi possível classificar cada série de derivados de DHPs em um grupo de atividade biológica alta e outro de atividade baixa com pequena porcentagem de erro.

Notou-se porém, que os tipos de parâmetros físico-químicos adotados pelo método ACP são bem diferentes daqueles adotados por RLM.

Concluímos que os parâmetros físico-químicos significativos variam com o método estatístico adotado.

Referências:

1. G. J. Niemi, in Practical Applications of Quantitative Structure-Activity Relationships (QSAR) in Environmental Chemistry and Toxicology, eds. W. Karcher e J. Devillers (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990) p.153.
2. A. C. Gaudio, Estudo Teórico das Relações entre Estrutura Química e Atividade biológica de Antagonistas do Cálcio da classe 1,4-Diidropiridinas, Tese de Mestrado, UNICAMP, 1992.

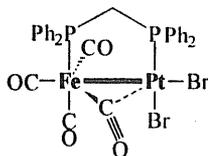
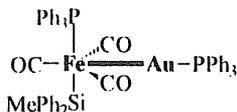
CNPq/FAPESP

LIGAÇÕES METAL-METAL EM COMPLEXOS DO TIPO [Fe(CO)₄(μ-PPH₂CH₂PPh₂)PtL₂] ANALISADAS POR CÁLCULOS DE ORBITAIS MOLECULARES.

Cléber Vinícius Ursini (PG), Maria Cristina Andrezza Costa (PG) e
Gilson Herbert Magalhães Dias (PQ).
Instituto de Química - UNICAMP

Palavras-chaves: Ferro, Platina, Hückel.

Compostos organometálicos de ferro do tipo [Fe(CO)₃X(PR₃)] (X = CO ou SiR₃ ; PR₃ = PPh₃ ou PPh₂CH₂PPh₂) formam ligações metal-metal com cobre, prata, ouro, platina, ródio, etc. [1, 2].



Para melhor compreender a natureza da ligação ferro-platina nos produtos de reações entre [Fe(CO)₄(η¹-PPH₂CH₂PPh₂)] e complexos de platina contendo ligantes lábeis, realizamos cálculos de orbitais moleculares pelo método de Hückel estendido (contido no pacote CACAO 4.0). Os cálculos foram feitos para o fragmento [Fe(CO)₄(η¹-PH₂CH₂PH₂)] em geometria definida por cristalografia de raios-X.

Os resultados obtidos mostraram que o orbital molecular HOMO apresenta grande contribuição dos orbitais *d* do ferro e orbitais *p* do oxigênio de uma das carbonilas próxima ao eixo da ligação metal-metal. De acordo com estes resultados, a doação de densidade eletrônica do ferro para o outro centro metálico, conforme proposto na literatura [3], ocorre através do HOMO do fragmento [Fe(CO)₄(η¹-PH₂CH₂PH₂)].

Referências:

- 1- X.L.R. Fontaine, G.B. Jacobsen, B.L. Shaw, M. Thornton-Pett, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.* **1988**, 741.
- 2- P.Braustein, M. Knorr, U. Shubert, M. Lanfranchi e A. Tiripicchio, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1507.
- 3- G.B. Jacobsen, B.L. Shaw, M. Thornton-Pett, *J.Chem.Soc. Chem. Commun.* **1986**, 13.

CAPES/FAPESP/CNPq-PADCT

GENERALIZAÇÃO DOS ÍNDICES DE FRONTEIRA PARA GRUPOS DE ÁTOMOS : APLICAÇÃO NO ESTUDO DAS INTERAÇÕES FÁRMACO-RECEPTOR.

Pires, José Maria (PQ), Gaudio, Anderson Coser (PQ) e Floriano, Wely Brasil (PQ) (Departamento de Física - CCE - UFES)

Palavras-Chave: 1) TEORIA DO ORBITAL DE FRONTEIRA 2) ÍNDICES DE REATIVIDADE DE FUKUI 3) RELAÇÃO ESTRUTURA-ATIVIDADE

Segundo a teoria dos orbitais de fronteira¹, quando duas moléculas orgânicas reagem, a principal interação que ocorre entre elas dá-se através de seus orbitais de fronteira. Foram propostos índices de reatividade (ex. densidade do orbital/elétron/ radical (DRF) de fronteira e superdeslocalizabilidade eletrófila/nucleófila/radicalar) para quantificar a tendência da molécula em agir como eletrófilo ou nucleófilo numa reação química. Esses índices de reatividade são úteis na previsão da posição do ataque ele-trofílico/nucleofílico/radicalar¹. Neste trabalho, os índices de reatividade foram calculados a partir dos coeficientes da função de onda obtida através do método AM1. Apesar de originalmente esses índices terem sido definidos em termos da função de onda de Hückel, a correlação entre os índices AM1/Hückel é superior a 80%.

O objetivo do presente trabalho é estender o conceito de índices de fronteira para grupos de átomos e aplicar os fundamentos da teoria do orbital de fronteira às interações fármaco-receptor. Os índices de reatividade de grupo correspondem à soma dos respectivos índices dos átomos presentes no grupo. A definição matemática dos índices de fronteira pode ser encontrada alhures².

Os índices propostos foram aplicados à classe de compostos denominada tria-zinas. Shusterman e cols.³ estudaram a atividade mutagênica de 24 derivados da estrutura $X_{(N)_{10}O_{10}S_{10}}$ Phe- $_1N=2N-3N<(R_{Al(qui)})(CH_3)$. Como resultado desse estudo, propuse-ram que o mecanismo de hidroxilação das triazinas (considerada a etapa limitante do processo de mutação) pode seguir dois caminhos, ambos envolvendo a formação de radicais livres. Num dos caminhos, o radical é formado no grupo metil ($CH_3 \rightarrow \bullet CH_2$); no outro, um íon-radical é formado em $3N$ ($3N \rightarrow \bullet_3N^+$). Para efeito de análise, dividimos as triazinas nos seguintes grupos: X-fenil, NNN, $3N$ (grupo de um átomo) e CH_3 . A seguir calculamos os índices de reatividade desses grupos e correlacionamo-los à atividade mutagênica através de regressão linear múltipla. As principais equações obtidas foram:

$$\log (1/C) = 0,94 \log P - 6,67 DRF_{3N} + 5,51 \quad (1)$$

$$n = 21 \quad r = 0,93 \quad s = 0,59 \quad F = 56 \quad p < 0,0001$$

$$\log (1/C) = 0,90 \log P - 62,42 DRF_{CH_3} + 5,78 \quad (2)$$

$$n = 21 \quad r = 0,93 \quad s = 0,58 \quad F = 58 \quad p < 0,0001$$

onde $\log (1/C)$ = atividade mutagênica e P = coeficiente de partição 1-octanol/água.

A presença da densidade radicalar de fronteira dos grupos $3N$ e CH_3 nessas equações é consistente com o mecanismo de hidroxilação proposto por Shusterman e cols. e é uma indicação da validade da utilização dos índices de reatividade de grupo propostos.

[PRPFG-UFES]

Referências: [1] K. Fukui et al., J. Chem. Phys. (1952), 20, 722. [2] A. Streitwieser, Jr., Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, pp. 307-356, John Wiley & Sons, New York (1961). [3] A.J. Shusterman et al., Mol. Pharmacol. (1989) 36, 939.

ESTUDO DA ATIVAÇÃO DE LIGAÇÕES C-H e C-C POR UMA ZEÓLITA PROTONADA ATRAVÉS DO MÉTODO DFT

Solange R. Blaszkowski^{1,†} (PG), Marco Antonio Chaer Nascimento¹(PQ) e
Rutger A. van Santen[†] (PQ)

¹ Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, Cidade Universitária, CT, Bloco "A", Rio de Janeiro, RJ, 21949-900 Brasil e [†] Schuit Institute of Catalysis, Laboratory of Inorganic Chemistry and Catalysis/Theory Group, Eindhoven University of Technology, P. O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands

palavras-chaves: ESTADOS DE TRANSIÇÃO, ZEÓLITAS, CATÁLISE

A teoria do Funcional da Densidade foi usada para determinar estados de transição bem como as correspondentes barreiras de reação relativas à ativação de ligações C-H envolvidas nas reações de troca de hidrogênio e desidrogenação do etano catalisada por uma zeólita protonada. A ativação da ligação C-C, envolvida na reação de craqueamento do etano foi também investigada. As energias de ativação para os vários processos estudados foram respectivamente de 118 para troca de hidrogênio, 202 para transferência de hidrogênio, 292 para craqueamento e finalmente 297 para a reação de desidrogenação, todas em kJ/mol. Dois estados de transição diferentes foram obtidos para a reação de craqueamento, envolvendo diferentes coordenadas de reação, porém com a mesma barreira de ativação. Um estudo da relação entre acidez e a estrutura da zeólita mostrou que o estado de transição para a reação de troca de hidrogênio é predominantemente covalente e sua geometria lembra o bastante conhecido intermediário de reação, íon carbônio enquanto que as demais reações são predominantemente iônicas e envolvem um intermediário de reação do tipo íon carbênio.

A partir das barreiras de ativação e frequências de vibração calculadas, bem como funções de partição vibracional, rotacional e translacional, as constantes cinéticas das reações estudadas foram determinadas através do método do estado de transição.

APLICAÇÃO DE MODELAGEM MOLECULAR AO ESTUDO DE FENÔMENOS INTERFACIAIS I. ÂNGULO DE CONTATO

Marco Antonio Chaer Nascimento (PQ)

Instituto de Química da UFRJ, Departamento de Físico-Química, Centro de Tecnologia, Bloco A - sala 412, Cidade Universitária, Rio de Janeiro- RJ, 21949-900

palavras-chaves: MODELAGEM MOLECULAR, ÂNGULO DE CONTATO, TENSÃO INTERFACIAL

A molhabilidade de um sólido é função da sua energia livre de superfície. O grau de molhabilidade de um sólido pode ser caracterizado pela medida do ângulo de contato.

Este trabalho tem por finalidade investigar a possibilidade de se determinar ângulo de contato através de técnicas de modelagem molecular. Em particular estamos interessados em prever as propriedades de molhamento dos polímeros mais comumente utilizados na preparação de materiais compósitos, onde agentes de acoplamento são incorporados para melhorar as propriedades mecânicas do material.

Em caráter exploratório, investigamos o comportamento de uma lâmina d'água, contendo 250 moléculas, previamente equilibradas, colocadas sobre a superfície (100) de uma fina camada de polietileno (90Å x 90Å). As moléculas de água foram representadas pelo campo de força TIP3P e a superfície do polímero pelo campo Dreiding II. Com o sistema inicialmente naquela situação, usamos dinâmica do tipo canônica (TVN), por 200ps, a 300K. A análise da trajetória mostra claramente que ao longo do processo de simulação, há formação gradual de uma gota d'água sobre a superfície do polietileno. Uma estimativa visual do ângulo de contato foi feita para diferentes tempos de trajetória, obtendo-se um valor médio de 100,5°. Este resultado é extremamente satisfatório quando comparado ao experimental (94°) se levarmos em consideração a simplicidade do modelo e o fato de que não utilizamos os melhores campos de força disponíveis. Mais importante, este resultado demonstra todo o potencial das técnicas de modelagem para o estudo de fenômenos interfaciais.

(CNPq/FINEP)

CÁLCULOS DO TIPO FUNCIONAL DENSIDADE SOBRE A ATIVAÇÃO DO METANOL POR UMA ZEÓLITA ÁCIDA

Solange R. Blaszkowski^{1,†} (PG) e Rutger A. van Santen[‡] (PQ)

¹ Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Ilha do Fundão, Cidade Universitária, CT, Bloco "A", Rio de Janeiro, RJ, 21949-900 Brasil e [‡] Schuit Institute of Catalysis, Laboratory of Inorganic Chemistry and Catalysis/Theory Group, Eindhoven University of Technology, P. O. Box 513, 5600 MB Eindhoven, The Netherlands

palavras-chaves: ESTADOS DE TRANSIÇÃO, METANOL, ZEÓLITAS

A teoria do Funcional da Densidade foi usada para determinar estados de transição e complexos de adsorção, bem como dissociativos, do metanol ativado por uma zeólita ácida. Barreiras de ativação bem como energias de adsorção e dessorção para as reações de troca de hidrogênio e desidratação do metanol são apresentadas. As barreiras de ativação encontradas são de 11 e 212 kJ/mol para troca de hidrogênio e desidratação, respectivamente.

O íon metoxônio, o qual acreditava-se ser um intermediário resultante da quimissorção do metanol pela zeólita para a reação de troca de hidrogênio, é na verdade um estado de transição e corresponde a um ponto de máximo na superfície de energia potencial. A reação de desidratação forma um grupo metóxi, que é na verdade uma metila ligada ao oxigênio básico na superfície zeolítica. Análise das constantes de equilíbrio mostra que para ambas as reações a molécula de metanol será adsorvida inicialmente com sua hidroxila direcionada para o oxigênio básico do aglomerado modelo da zeólita, perpendicular à superfície zeolítica, dita *terminal*. A reação de desidratação procede então via um equilíbrio rápido entre o primeiro modo de adsorção (*terminal*) e um modo de adsorção no qual agora é a metila quem dirige-se para o oxigênio básico do aglomerado modelo, paralela à superfície zeolítica dita *lateral*.

A partir das barreiras de ativação e frequências de vibração calculadas, bem como funções de partição vibracional, rotacional e translacional, as constantes cinéticas das reações estudadas foram obtidas através do método do estado de transição.

ESTUDO TEÓRICO DA FORMAÇÃO DE RADICAIS A PARTIR DA ESTRUTURA CRISTALOGRÁFICA DA MOLÉCULA DE 4-HIDROXI-2,2,6,6-TETRAMETIL PIPERIDINA

Ricardo Mercadante (PG) e Milan Trsic (PQ) - Departamento de Química e Física Molecular - Instituto de
Química de São Carlos - Universidade de São Paulo

Palavras Chaves: MODELAGEM MOLECULAR, SEMI-EMPÍRICO, PIPERIDINA

Este trabalho, teve como objetivo aprofundar os estudos sobre as possibilidades de formação de radicais neutros a partir da irradiação de raios-X sobre cristais de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil piperidina (molécula precursora). Estudos de EPR¹ dos cristais da molécula precursora e modelagem molecular da estrutura precursora isolada, indicaram a possibilidade de formação de dois radicais, conforme mostrados na figura 1.

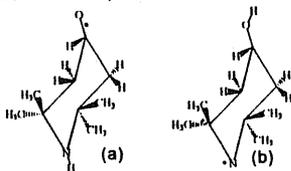


Figura 1 - (a) Radical formado na região do oxigênio e (b) radical formado na região do nitrogênio.

No presente trabalho levou-se em consideração a estrutura cristalina de um conjunto básico de três moléculas precursoras em suas posições cristalográficas, figura 2, a modelagem foi realizada levando-se em conta os dois tipos de pontes de hidrogênio existentes entre estas estruturas (N-H...O e O-H...N). Todos os cálculos foram realizados com o método semi-empírico AM1.

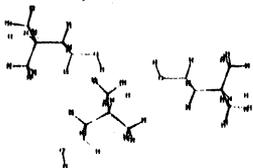


Figura 2 - Estrutura cristalográfica com três moléculas precursoras.

Os resultados da modelagem indicam que a força procedente das pontes de hidrogênios não interferem de forma decisiva na formação dos radicais. Em uma segunda fase deste trabalho estão sendo realizados avaliações a nível de orbitais moleculares e densidade eletrônica da estrutura cristalina para se verificar a influência da rede cristalina sobre o mecanismo de formação dos radicais formados.

¹ Mascarenhas, Y. P.; Tabak, M. e Alonso, A. *Química Nova*, 10(2). pp 147-150 (1987)

² Mercadante, R. Dissertação de Mestrado, Dep. de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, 1992. 115 pp.

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE MONTE CARLO REVERSO NO ESTUDO DE MISTURAS BINÁRIAS

Fernando Luis Barroso da Silva (PG) ^{*,‡}

Lucila Marques dos Reis (PG) ^{*,‡}

Aguinaldo Robinson de Souza (PQ) ^{*,†}

Departamento de Química - Unesp/Bauru, [†] Instituto de Física "Gleb Wataghin" - Unicamp, [‡]

Department of Chemistry and Biochemistry - UCSD

(flbdsilv@ifi.unicamp.br, lmreis@ifi.unicamp.br e arobinso@chemcca10.ucsd.edu)

Palavras-chaves: MONTE CARLO REVERSO, MISTURAS BINÁRIAS, PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

Um dos principais objetivos no estudo do estado líquido é determinar sua estrutura, propriedades termodinâmicas e compreender a dependência destas propriedades com as forças interatômicas. Do ponto de vista teórico, o sucesso das investigações destes sistemas depende da escolha de modelos adequados de potenciais intermoleculares, o que não é trivial¹. No entanto, a técnica de Monte Carlo Reverso (RMC) contorna esta dificuldade, uma vez que independe da escolha do potencial². Esta técnica permite gerar conjunto de pontos no espaço que determinam funções de distribuição radial, $g(r)$, quantitativamente idênticas as experimentais do sistemas de interesse. Estas informações são completas e, portanto, suficientes para realizar a determinação das propriedades estruturais do sistema. Neste trabalho, estudamos um fluido constituído de uma mistura binária de moléculas (A e B) do tipo *hard-spheres*. Inicialmente, realizamos simulações com o Método de Monte Carlo tradicional para determinamos as funções de distribuição radial a serem utilizadas como resultados experimental para os testes com o Método RMC. Na seqüência, empregamos a técnica (RMC) e calculamos as diversas funções de distribuição radial de interesse (AA, AB e BB). Os resultados foram comparados e as conseqüentes análises deste sistema nos permitiram concluir que a técnica de RMC é adequada ao estudo de líquidos moleculares, dependendo apenas do seu correto emprego, confirmando assim resultados prévios obtidos do estudo de outros sistemas³.

(Fapesp e CNPq)

¹R.L. McGreevy and M.A. Howe (1991) *Phys. Chem. Liq.* **24**, 1-12

²R.L. McGreevy and L. Pusztai (1988) *Mol.Simul.* **1**, 359-367

³F.L.B. da Silva *et al.* (1993); *Anais do XVI ENFMC*, Caxambu, MG, p.148-149; L. Degrève *et al.* (1993) *J.Mol. Struct. (TheoChem)*, in press.

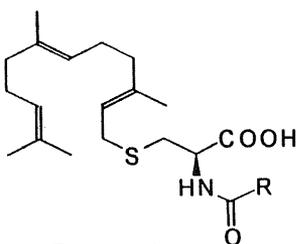
ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE ANÁLOGOS DA FARNESIL-CISTEÍNA QUANTO À COMPLEXAÇÃO COM METIL-TRANSFERASE

Cristiano R. W. Guimarães (IC), Ricardo B. Alencastro (PQ)
DQO - Instituto de Química - UFRJ

palavras-chaves: FARNESIL-CISTEÍNA, METIL-TRANSFERASE, ISOPRENILAÇÃO

A isoprenilação é um processo importante no reconhecimento e fixação de proteínas a membranas. A etapa reversível do processo é a metilação da proteína isoprenilada catalisada por metil-transferases. Recentemente, foi sintetizada uma série de análogos da farnesil-cisteína I(a-f) (1) e sua atividade medida quanto à complexação com metil-transferase.

Em trabalho anterior (2) calculamos a superfície de potencial (parcial) de compostos modelo desta série, utilizando o método semi-empírico AM1 (MOPAC v. 6.0) e encontramos uma relação estérica entre conformêros que apoia a hipótese da literatura (1) de que a metil-transferase não tolera grupos volumosos em posições adjacentes ao grupo farnesil-cisteína. No presente trabalho estendemos nossos cálculos às moléculas não truncadas I(a-f) com resultados não surpreendentemente muito semelhantes.



Estrutura I

R (a) *i*-propil, (b) *sec*-butil, (c) *tert*-butil

(d) fenil, (e) N-benzoilamino-metila

(f) N-(N-benzoilamino-metil)-amino metila

(1) Y.-T. Ma, Y.-Q Shi, Y. H. Lim, S. H. McGrail, J. A. Ware and R. R. Rando *Biochemistry* (1994), **33**, 5414-5420.

(2) Alencastro, R. B., Guimarães, C. R. W., Perruso, C. R., 18ª Reunião Anual da SBQ (1995)
[CNPq / CEPG]

A INTERAÇÃO DA NEVIRAPINA COM COMPOSTOS POLARES E APOLARES

Paulo Gustavo Barboni Dantas Nascimento (IC), Sérgio Emanuel Galembeck (PQ) (Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo).

palavras-chaves: HIV-1; SUPER-MOLÉCULA; TRANSCRIPTASE REVERSA.

Dentre as drogas em teste clínico contra o vírus HIV-1, uma das mais promissoras é a nevirapina (BI-RG-587), que inibe não competitivamente a transcriptase reversa. Dando continuidade aos estudos de estrutura eletrônica deste composto estudamos a sua interação com modelos de substâncias polares e apolares para verificar seu comportamento. Este estudo deve elucidar sua atuação quando complexada com a transcriptase reversa.

Utilizando-se os métodos semi-empíricos AM1, PM3 e *ab initio* com a base 6-31G**/3-21G, sendo realizados nos programas MOPAC6 e GAMESS, respectivamente. Várias estruturas foram totalmente otimizadas e comparando-as uma a uma, chegou-se a uma série de estruturas com vários sítios de interação.

Foram estudados as interações da nevirapina com a água, etileno, e ácido iodídrico já que estes compostos podem representar meios polares ($\mu_{\text{água}}=1.85$ D), meios medianamente polares ($\mu_{\text{ácido iodídrico}}=0.42$ D) e meios apolares ($\mu_{\text{etileno}}=0$ D).

No caso da solvatação com a água, foram encontrados quatro sítios de interação com a molécula e não há mudanças na sua conformação para os métodos semi-empíricos. A otimização com a base 3-21G, em contraste, revela alterações na posição do anel ciclopropila.

Um comportamento semelhante ocorre com as outras duas substâncias. Nota-se que tanto as regiões polares quanto apolares da nevirapina interagem na solvatação nos três meios.

(CNPq, PADCT/CAPES, FAPESP)

ESTUDO COMPUTACIONAL DE DERIVADOS DA BENZO- γ -PIRONA

Hamilton Mitsugu Ishiki (IC), Paulo Marcos Donate (PQ), Sérgio Emanuel Galembeck (PQ).
Laboratório de Modelagem Molecular, Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo.

palavras-chaves : FLAVONÓIDES, ESTUDO COMPUTACIONAL, EFEITOS DE SUBSTITUINTES

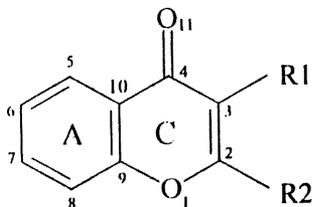
Os flavonóides são amplamente utilizados como corantes, como agentes fungicidas, como medicamentos e mais uma infinidade de outras aplicações.

Foi escolhida a benzo- γ -pirona e seus derivados para a realização de um estudo computacional de suas estruturas.

As estruturas foram otimizadas, caracterizando desta forma os mínimos de energia e os estados de transição. Os cálculos utilizando os métodos semi-empírico AM1 e *ab initio* com base 6-31G**//3-21G, tendo sido realizados nos programas MOPAC 6.0 e GAMESS, respectivamente. No método semi-empírico foram utilizadas as palavras chaves: AM1, force, gnorm=0.1 e precise.

Foi verificado que não existe ressonância entre o anel C e o anel B (grupo fenila), onde a dupla ligação entre C₂ e C₁ está bem localizada em todos os derivados da benzo- γ -pirona, permitindo desta forma, a livre rotação do anel B.

Existe também uma repulsão entre o oxigênio do anel, O₁, e o grupo R2, quando este for um hidrogênio. Este fato ocorre devido a interação entre os orbitais ocupados, localizados no oxigênio e no hidrogênio. Já no oxigênio da carbonila, O₁₁, foi verificado que existe uma ponte de hidrogênio entre este e o grupo R1, quando este for um hidrogênio, ou também com H(C₂'), quando R1 for um grupo fenila.



R1 = H, OH, fenila (anel B)
R2 = H, OH, fenila (anel B)

(CNPq, CAPES, IBM-Brasil, PADCT)

ESTUDOS COMPUTACIONAIS DE FLAVONAS E ISOFLAVONAS SUBSTITUÍDAS NA POSIÇÃO 4'

Elaine Aparecida Armelin (IC), Paulo Marcos Donate (PQ), Sérgio Emanuel Galembeck (PQ).
Laboratório de Modelagem Molecular, Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras
de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo.

palavras-chaves : FLAVONÓIDES, ESTUDO COMPUTACIONAL, EFEITOS
SUBSTITUINTES

DE

Estudos computacionais realizados recentemente comprovaram que, tanto na flavona como na isoflavona o anel B não possui ressonância com o anel C. O presente estudo visa verificar a influência de substituintes (doadores e receptores de elétrons, tais como: -OH, -NO₂, -NH₂, OCH₃, -CF₃), na posição 4' sobre a conjugação entre os anéis B e C.

Utilizou-se o método semi-empírico AM1 como implantado no programa MOPAC 6.0. As geometrias foram totalmente otimizadas. As cargas derivadas por potenciais eletrostáticos foram calculadas pelo método de Merz e colaboradores.

As ordens de ligação, os comprimentos de ligação e as barreiras de rotação, indicam que as substituições na posição 4' em nada afetam a estrutura de ressonância predominante. O anel B se comporta como um grupo aromático isolado.

Os calores de formação calculados indicam que as isoflavonas substituídas são moléculas mais estáveis que as flavonas correspondentes. A 4'-trifluorometil-isoflavona é a que apresenta o menor calor de formação, sendo portanto o mais estável dos compostos estudados.

Os sítios de ataque nucleofílico, eletrofílico, básico e ácido foram analisados. Constatou-se que esses sítios se alteram conforme a natureza do substituinte na posição 4'. Nas flavonas substituídas observa-se que os sítios de ataque variam sem uma correlação com o caráter doador ou receptor dos substituintes.

(CNPq, FAPESP, IBM-Brasil, PADCT/CAPES)

ESTUDO COMPUTACIONAL DE ANTOCIANINAS

Grace K. Pereira (IC), Paulo M. Donate (PQ), Sérgio E. Galembeck (PQ).
 Laboratório de Modelagem Molecular, Departamento de Química, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras
 de Ribeirão Preto da Universidade de São Paulo.

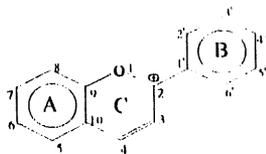
palavras-chaves : FLAVONÓIDES, ESTUDO COMPUTACIONAL, EFEITOS DE SUBSTITUÍNTES

O cátion flavílio constitui o esqueleto básico das antocianinas, uma classe de flavonóides que são responsáveis pela coloração de vegetais superiores, e têm sido utilizadas como corantes naturais, além de possuírem ação terapêutica. Foi apresentado na 18^a reunião anual da SBQ um trabalho sobre o cátion flavílio (1) e alguns de seus compostos hidroxilados.

Dando continuidade a este trabalho foi feito um estudo sobre a substituição no anel B, pois sabe-se que quanto maior o número de substituintes neste anel

, maior é a estabilidade da molécula e há também um deslocamento das bandas de excitação. Todas as geometrias foram otimizadas, utilizando-se os métodos semi-empírico AM1 (programa Mopac 6.0) e *ab initio* (programa GAMESS, base 6-31G**/3-21G), as excitações eletrônicas foram calculadas utilizando-se o método INDO1/S (programa ARGUS 1.0).

Foi verificado que a ordem de ligação no C2-C1 aumentou com a substituição no C6, C3' e 4', C4 e 5', e C3, 4 e 5, o que indica um aumento de ressonância entre o anel C e o anel B, o que pode ser confirmado pela planaridade da molécula. Os calores de formação para os vários compostos foram calculados, podendo-se verificar que entre os monohidroxilados os mais estáveis são os compostos com substituição no C2' e C6'. Através do cálculo de energia de partição, pode-se verificar a formação de pontes de hidrogênio fortes e outras mais fracas entre os hidrogênios dos anéis B e C e as hidroxilas. Quanto à reatividade da molécula, tanto o ataque nucleofílico quanto o ataque básico continua sendo no C2, que possui alta carga positiva e alto coeficiente de LUMO. O ataque eletrofílico ocorre sempre no anel B, variando de posição de acordo com a substituição. As excitações eletrônicas foram calculadas e apresentam boa correlação com os dados encontrados na literatura.



(FAPESP, CAPES, IBM-Brasil)

MANY-BODY CORRELATIONS IN MULTIPOLE-INDUCED DIPOLE ABSORPTION OF LIQUID OCS

H. Stassen¹ and W.A. Steele²

1: Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91540-000 Porto Alegre-RS, Brazil.

2: Department of Chemistry, 152 Davey Laboratory, Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA.

palavras-chaves: MOLECULAR DYNAMICS, INTERACTION-INDUCED DIPOLE MOMENTS, CANCELLATION EFFECT

Time correlation functions (tcfs) corresponding to absorption spectra in the far-infrared spectral region for several multipole-induced dipole moments have been evaluated from molecular dynamics computer simulations of liquid carbonyl sulfide (OCS) at room temperature and normal pressure. The dipole-induced dipole (DID), quadrupole-induced dipole (QID) and octopole-induced dipole (OID) moments have been estimated for all the interacting pairs of molecules in the liquid from anisotropic molecular polarizabilities interacting with the electric fields emanated by the electrostatic multipoles.

The tcfs for the DID, QID and OID as well as the cross tcfs between them have been computed for the system dipole moments and additionally in terms of the component n -body ($n=2,3,4$) tcfs. The particular breakdown of the total tcf into two different 2-body, three distinguishable 3-body and one 4-body tcfs enables the investigation of interferences between n -body terms with different amplitudes. All the interaction mechanisms produce two 2-body terms differing in their signs. Also one of the 3-body terms is found always with the opposite sign of the other two 3-body tcfs. The partially destructive interferences between the 2- and 3-body correlations lead to smaller amplitudes in the computed total tcfs than in some of the composing n -body terms. It is shown that the importance of different n -body tcfs varies for the investigated multipole-induced dipole mechanisms at short times. However, the limit of $t=0$ is characterized by the amplitudes of one of the 2-body and one of the 3-body tcfs in each of the induction mechanisms.

The 2- and 3-body tcfs develop significant long time tails with decay rates that are unique within each induction model. Moreover, the amplitudes of the long time tails appear in ratios that determine a perfectly destructive interference between the n -body terms at long time leading to a rapidly decaying collective tcf in any case. Long time correlations in 4-body terms have not been found in any of the studied induction mechanisms. The absence of 4-body terms in the cancellation between the long time tails even at high liquid densities is in contrast to other interaction-induced phenomena in liquids.

[CNPq, CESUP, NSF]

REAÇÕES DE DIELS-ALDER DA (S)-2-TOLILSULFINIL-1,4-BENZOQUINONA. UM ESTUDO SEMI-EMPÍRICO.

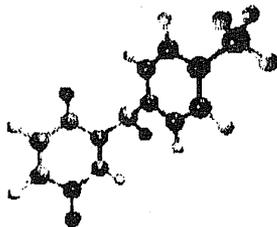
Paulo Fernando Bruno Goncalves (IC), Valter Stefani (PQ) e
 Paolo Roberto Livotto (PQ)
 Departamento de Físico-Química, Departamento de Química Orgânica
 Instituto de Química
 Universidade Federal do Rio Grande do Sul

palavras-chaves: DIELS-ALDER, SEMI-EMPÍRICOS, BENZOQUINONA

As reações de Diels-Alder de quinonas como dienófilos são frequentemente utilizadas como etapa chave na síntese de produtos naturais. As sulfonilquinonas tem sido empregadas em síntese régio-seletiva de intermediários de vários antibióticos.

Realizamos estudos da reação do ciclopentadieno com (S)-2-Tolilsulfinil-1,4-Benzoquinona utilizando os métodos semi-empíricos AM1, MNDO-PM3 e MNDO/d (com inclusão de orbitais *d* no átomo de enxofre).

Foram investigados oito possíveis estados de transição do ataque do ciclopentadieno nas ligações C2-C3 e C5-C6 da benzoquinona, nas aproximações *endo* e *exo* em ambas as faces da molécula.



Os métodos AM1 e MNDO-PM3 forneceram estados de transição síncronos (tipo aromático), enquanto o método MNDO/d prevê estados de transição assíncronos (tipo biradical). Os resultados teóricos mostram que os estados de transição envolvendo os carbonos da ligação C5-C6 da benzoquinona apresentam energias muito inferiores àqueles envolvendo a ligação C2-C3. Os estados de transição mais estáveis têm origem na aproximação *endo* pela face oposta ao par isolado do enxofre. Estes resultados concordam com as evidências experimentais.

(CESUP/FINEP, CNPq)

APPLICATIONS OF CALCULATED MOLECULAR VIBRATIONAL SPECTRA

Peter R. Taylor (PQ)

San Diego Supercomputer Center, Department of Chemistry and Biochemistry, University of California, San Diego, CA 92186 -9780 USA

The calculation of molecular vibrational frequencies --- fundamentals and low overtones --- can now be performed to an accuracy of better than 10 cm^{-1} , often to within a few wavenumbers. Such calculations are invaluable to determining molecular force fields, since these cannot be determined unambiguously from experiment, even for small polyatomic molecules. We shall discuss some recent applications of such calculations. It should be noted, however, that such calculations are often too expensive for routine use. We shall therefore also discuss the use of computed isotope shifts (which can be computed to high accuracy quite cheaply) in interpreting molecular vibrational spectra, showing some examples of the identification of hitherto unknown species by their isotopic vibrational shifts.

(CNPq)

DETERMINAÇÃO DA POSIÇÃO ATÔMICA DE ÁTOMOS LEVES EM ESTRUTURAS CRISTALINAS MEDIANTE CÁLCULOS DE POTENCIAL ELETROSTÁTICO

Cláudio A. Perottoni (PG) e João Alziro H. da Jornada (PQ)
 Instituto de Física - Univ. Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS

palavras-chaves: CRISTALOGRAFIA, POTENCIAL ELETROSTÁTICO, DIFRAÇÃO DE RAIOS X

A determinação, através de técnicas de difração de raios-x, do sítio cristalográfico e, por conseguinte, da posição atômica de átomos leves em estruturas cristalinas, resulta num problema de difícil solução, devido ao baixo fator de espalhamento atômico destes átomos.

Conforme sugere Bertaut¹, uma possível abordagem a este problema envolve o cálculo do potencial eletrostático em função dos parâmetros livres do sítio cristalográfico ocupado pelo cátion. Para tanto, supondo conhecidas as posições dos outros átomos, o potencial num ponto r da rede é dado pela expressão

$$V_j(\mathbf{r}) = \frac{1}{\pi V} \sum_{\mathbf{h}} F_j(\mathbf{h}) \frac{|\phi(\mathbf{h})|^2}{|\mathbf{h}|^2} e^{-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} + \frac{q_j}{\pi} \left[\frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}} \frac{|\phi(\mathbf{h})|^2}{|\mathbf{h}|^2} - \int \frac{|\phi(\mathbf{h})|^2}{|\mathbf{h}|^2} d\mathbf{h} \right]$$

onde o índice j refere-se aos átomos cujas posições pretende-se determinar. Esta expressão pressupõe uma distribuição contínua de cargas, cuja representação no espaço recíproco é dada por $\phi(\mathbf{h})$.

Este procedimento foi aplicado na determinação das posições atômicas dos átomos de hidrogênio do composto NH_4NbWO_6 (grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}m$, $Z=8$). Os átomos de hidrogênio ocupam 1/3 das posições equivalentes do sítio 96g, com dois parâmetros livres (x, z). O mapeamento do potencial eletrostático em função dos parâmetros livres x, z revelou a presença de vários mínimos locais. Considerações geométricas, envolvendo a distância N-H, permitiram a escolha do ponto c' mínimo do potencial. Procedimento semelhante foi aplicado ao sítio 48f (um parâmetro livre ocupado pelos átomos de oxigênio. As posições atômicas correspondentes aos pontos de mínimo potencial resultaram próximas dos valores resultantes do refinamento, pelo método de Rietveld, do espectro de difração de nêutrons do composto deuterado².

Referências:

1. Bertaut, E.F., J. Phys. Chem. Solids, 39(1978), 97-102.
2. Kuntz, M.R.F. Tese Doutorado (1988), Technische Fakultät - Erlangen, Alr

IMPROVING AND APPLYING DENSITY FUNCTIONAL THEORY FOR MORE AND MORE COMPLEX SYSTEMS AND PROCESSES

Dennis R. Salahub (PQ)

Centre for Research in Computation and its Applications and Department de Chimie, Universite de
Montreal, C.P. 6128, Succ. A., Montreal, Quebec, H3C 3J7 Canada

Applied Density Functional Theory has grown enormously in recent months. New functionals and increasingly powerful software are permitting energetic calculations of unprecedented accuracy for systems far more complex than heretofore treated. A wide variety of structural, electronic, chemical, magnetic and optical properties are becoming available. Solvent effects may be incorporated; the effects of nuclear dynamics may be studied. Following an overview of the theory, the methodological advances, and the computer codes of the deMon family, the talk will focus on some of the following aspects:

- combining Density Functional and Molecular Dynamics methods
- properties and their visualisations
- chemical reactions
- calculating NMR chemical shifts and coupling constants
- transition-metal clusters; a definite structure for Nb_3O , Mn, Mn-NO
- band calculations (Bloch-deMon): adsorption of O in Al surfaces
- finding limitations of functionals and making new ones
- time-dependent DFT for optical spectra

(FAPESP)

USO DE CÁLCULOS SEMI-EMPÍRICOS NO ESTUDO DA QUIMIOTAXONOMIA DE LACTONAS SESQUI-TERPÊNICAS

João P. S. Farah (PQ), Lousá Lopes (PQ), Gilson A. R. Lima (PG) & Vicente, P. Emerenciano (PQ)
Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP.

palavras-chaves: CÁLCULOS SEMI-EMPÍRICOS, MICRO-MOLÉCULAS, LACTONAS SESQUI-TERPÊNICAS

Os estudos de evolução química em plantas têm feito uso de propriedades químicas fundamentais como parâmetros evolutivos. O número de oxidação de metabólitos secundários encontrados em plantas mostra alguma correlação com indicadores biológicos de grau evolutivo (Gottlieb, O.R. "Micromolecular Evolution Systematics and Ecology", Springer, Berlim, 1982). Por outro lado a determinação experimental de propriedades como calor de formação, momento de dipolo, etc. é praticamente impossível, tratando-se de produtos naturais de difícil isolamento, purificação e caracterização estrutural. O cálculo teórico de possíveis parâmetros moleculares pode portanto auxiliar no estudo da quimiotaxonomia. Estima-se que cerca de 2000 lactonas sesqui-terpênicas tenham sido isoladas da família Asteraceae e um estudo preliminar de algumas destas estruturas mostrou que existem implicações evolutivas envolvendo as distâncias entre átomos biogeneticamente relacionados (Lopes, L., Farah, J.P.S. & Emerenciano, V. P., "Aspectos Conformacionais e Energéticos de Micromoléculas. Novos Parâmetros Evolutivos?", XVII Reunião Anual sobre Evolução, Sistemática e Ecologia Micromoleculares", Rio de Janeiro, 1995).

Neste trabalho investigamos várias correlações entre o número de ocorrência destas substâncias em diferentes espécies e propriedades como número de oxidação, calor de formação, distâncias intramoleculares estratégicas, etc. Cálculos semi-empíricos (PM3/AM1) foram efetuados com cerca de 160 lactonas representativas deste universo de 2000 moléculas. Os resultados mostram a existência de alguma correlação entre os parâmetros biológicos estudados e a importância de aspectos energéticos, juntamente com o número de oxidação, na escolha evolutiva destas espécies.

(Apoio financeiro: FAPESP, PADCT-FINEP; Recursos computacionais: CESUP-UFRGS; CENAPAD-SP/UNICAMP; LSI-Poli-USP; CCE-USP)

PATHWAY MAPS, MATRIX ELEMENTS, AND MACROMOLECULES

DAVID BERATAN,
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, UNIVERSITY OF PITTSBURGH, PA 15260, USA

New methods are being developed to analyze long range electronic coupling interactions and electron transfer reaction rates in macromolecules.

I will describe: (1) protein fragmentation strategies that allow computation of long range couplings based on ab initio methods, (2) contact map analysis that provides a means of visualizing the "perturbation" of electronic propagation that arises upon protein folding; and (3) the analysis of electron tunneling interactions in DNA.

The relationship between these new methods and the surprisingly robust Pathway model will be described.

ESPALHAMENTO ELÁSTICO DE ELÉTRONS DE BAIXA ENERGIA POR C₂ H₄

L. M. Brescansin (PQ)*, Luiz E. Machado (PQ)** e M.T.-Lee (PQ)***

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

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

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

Apresentamos neste trabalho os resultados de cálculos de seções de choque diferencial, integral e de transferência de momento para o espalhamento e^- -C₂H₄, na faixa de energias incidentes de 1 a 20eV. Nossos resultados de seção de choque integral são comparados com os dados experimentais de Floeder et al. (1985)(Ref.1) e de Sueoka e Mori (1986) (Ref.2), que são os mais recentes. O mínimo na seção de choque não é considerado como mínimo de Ramsauer, por causa do limiar para a formação de positrônio existente nesta região de energia. Nossas seções de choque diferenciais são comparadas com as medidas por Walker et al (1978) (Ref.3), que também observou uma ressonância de forma em torno de 1.8eV e um pico relativamente largo em torno de 7.5 eV.

O método utilizado em nossos cálculos é o método iterativo variacional de Schwinger (Ref.4), que fornece soluções numéricas precisas para a equação de Lippmann-Schwinger. (FAPESP, CNPq, FINEP-PADCT)

Referências:

- 1) K.Floeder, D.Fromme, W.Raith, A.Schwab e G.Sinapins, J.Phys.B 18, 3347(1985).
- 2) O.Sueoka e S.Mori, J.Phys.,19, 4035 (1986).
- 3) I.C.Walker, A.Stamovic e S.G.Wong, J.Chem.Phys.69, 5532 (1978).
- 4) R.R.Luchese, G.Raseev e V.Mckoy, Phys.Rev.A25, 2572 (1982).

ESTUDOS DA SOLVATAÇÃO DO ÍON CLORETO NA MISTURA BINÁRIA ÁGUA-METANOL VIA SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DE MONTE CARLO

Luciene Borges Silva (PG) e Luiz Carlos Gomide Freitas (PQ)
Instituto de Química - UNICAMP

palavras-chaves: energia livre de solvatação, Método de Monte Carlo, Teoria da Perturbação Termodinâmica

Na solvatação de um íon em mistura binária de solventes, a composição de cada solvente na redondeza imediata do íon pode ser diferente daquela da solução. Este fato é devido a diferente interação entre o íon e os dois solventes, e destes entre si. Neste trabalho, a solvatação do íon cloreto em uma mistura binária de água-metanol em várias frações molares foi avaliada através das energias livres de solvatação calculadas via simulação computacional.

Simulações de Monte Carlo foram conduzidas nos *ensembles* NPT e NVT a 25°C e 1 atm usando o programa DIADORIM. Uma caixa cúbica contendo 400 moléculas de solvente foi tratada com condições de contorno periódicas. A energia de cada configuração foi calculada através de uma função potencial de pares aditivos com termos Lennard-Jones (6-12) mais Coulomb. Os parâmetros do potencial de interação cloreto-metanol foram desenvolvidos em nosso laboratório a partir de cálculos *ab initio* com o programa GAUSSIAN-92, usando método MP2 e funções de base MC-311+G**. O ΔG_{solv} foi calculado através da Teoria de Perturbação Termodinâmica.

Os valores calculados de ΔG_{solv} estão relacionados na Tabela 1. Observa-se que o ΔG torna-se mais negativo com o aumento da fração molar da água, indicando que o íon é melhor solvatado na presença deste solvente.

Tabela 1. ΔG_{solv} em função da fração molar de água (n)

$n_{\text{água}}$	$\Delta G_{\text{solv}} / \text{kcal mol}^{-1}$
0,25	- 82,5845
0,50	- 85,7360
0,75	- 85,8933

Estes resultados estão em acordo com o modelo dielétrico que prevê uma melhor solvatação do íon pela água. Cálculos *ab initio*, entretanto, mostraram que as energias de ligação entre o íon e os solventes são praticamente iguais: -12,7 kcal/mol para o íon-água e -12,9 kcal/mol para o íon-metanol. Este comportamento é explicado se considerarmos que o volume do grupo metila dificulta a aproximação das moléculas de metanol para interação com o íon na camada de solvatação.

(CNPq, FAPESP, CENAPAD-SP)

Estudos Ab Initio sobre as Polarizabilidades de Cadeias Conjugadas

C. P. de Melo (PQ)
Departamento de Física - UFPE

Polarizabilidades, Polímeros Conjugados, Cálculos Ab Initio

A análise comparativa de resultados ab initio recentemente obtidos para as polarizabilidades de diferentes moléculas conjugadas permite examinar quais os fatores mais importantes para a resposta de polarização nesses sistemas. Os programas GAMESS e Gaussian92 a nível HF foram inicialmente utilizados para a determinação das geometrias e energias eletrônicas correspondentes, e para sistemas maiores as polarizabilidades foram obtidas pela técnica do campo finito. Em particular, resultados para moléculas derivadas do retinal,¹ e para oligômeros do poliacetileno,² do polipirrol³ e dos poliinos⁴ são comentados. A partir dos resultados obtidos para os oligômeros os valores correspondentes para o polímero infinito foram extrapolados, com diferentes margens de segurança. Finalmente, o papel da correlação eletrônica é discutido, quando se mostra que a convergência da razão entre os valores das polarizabilidades obtidas a nível MP2 e HF se dá em geral de modo mais rápido que cada uma dessas grandezas separadamente.^{2,4}
(Apoio CNPq e Finep)

¹ J. Chem. Phys. **101**, 3945(1994).

² Synthetic Metals **71**, 1671(1995).

³ J. Chem. Phys. **102**, 8048(1995).

⁴ Chem. Phys. Letters **XX**, XXXX(1995).

Aproximação do Espaço Local para o Espalhamento de Íons por Superfícies

C. R. Campos de Carvalho (PG), C. P. de Melo (PQ)

Departamento de Física - UFPE

B. Kirtman

Department of Chemistry University of California, Santa Barbara, EUA

Espalhamento, Aproximação do Espaço Local, Perturbação Dependente do Tempo

O método da Aproximação do Espaço Local, originalmente desenvolvido para o tratamento de interações eletrônicas localizadas em sistemas extensos, foi recentemente estendido para a descrição de fenômenos dependentes do tempo. Neste trabalho, mostramos como esse formalismo pode ser aplicado a um cálculo modelo do espalhamento de um íon H^+ por uma superfície modelo de tungstênio. Para isso, a evolução temporal da matriz densidade total do problema é dividida a cada etapa em duas contribuições. A primeira parcela leva em conta a evolução temporal associada ao hamiltoniano correspondente a um determinado instante de tempo, para o qual as coordenadas nucleares são consideradas fixas. A aproximação do espaço local é introduzida para o cálculo da segunda contribuição, de modo a permitir determinar o efeito da variação das coordenadas com o uso de grandezas puramente locais, isto é, confinadas à região principal de interação entre o íon que se move e os átomos da superfície mais próximos à região de impacto. Todo o desenvolvimento formal do método é apresentado, mostrando que, por exemplo, o valor da carga transferida entre o íon e a superfície a cada instante pode ser obtido pela manipulação de grandezas puramente locais. Resultados numéricos preliminares serão também discutidos.

(Apoio CNPq, FACEPE e Finep)

Cálculo Ab Initio das Polarizabilidades de Oligômeros do Poliacetileno com Defeitos Conformacionais

T. L. Fonseca (PG) e C. P. de Melo (PQ)
Departamento de Física - UFPE

Polarizabilidades, Poliacetileno, Sólitons

Um estudo ab initio a nível Hartree-Fock/6-31G foi realizado para examinar o efeito da presença de defeitos conformacionais tipo sólitons e pólarons sobre as polarizabilidades lineares e as hiperpolarizabilidades de oligômeros de tamanho crescente do poliacetileno. Os defeitos são considerados positivamente carregados, ou seja de camada fechada, e em cada caso o programa Gaussian92 foi utilizado para o cálculo da energia eletrônica. Para oligômeros de maior tamanho as polarizabilidades correspondentes foram calculadas pela técnica do campo finito. Os resultados confirmam sugestões anteriores obtidas a nível semi-empírico de que a presença desses defeitos altera de maneira substancial a resposta de polarização do poliacetileno. A Tabela abaixo oferece um exemplo para cadeias de tamanho típico (valores normalizados para os da cadeia regular):

oligômero	tipo	α	γ
$C_{22}H_{24}$	cadeia regular	1.00	1.00
$C_{22}H_{24}^+$	cadeia com bipólaron	0.57	0.45
$C_{21}H_{23}$	cadeia com sóliton	0.48	2.72

A implicação desse fato sobre a interpretação de resultados experimentais para a medida da suscetibilidade não linear em cadeias conjugadas será discutida.
(Apoio CNPq e Finep)

BASE GAUSSIANA CONTRAÍDA PARA A SÉRIE Li-Ne E SUA APLICAÇÃO NO ESTUDO DE PROPRIEDADES MOLECULARES DAS ESPÉCIES ISOELETRÔNICAS N₂, CO, BF E NO⁺

[§]CLÁUDIO NAHUM ALVES (IC)

[#]ALBÉRICO BORGES F. DA SILVA (PQ)

[#]MILAN TRSIC (PQ)

[§]JOSÉ CIRÍACO PINHEIRO (PQ)

[§]Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Naturais,
Universidade Federal do Pará

[#]Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química
de São Carlos, Universidade de São Paulo

palavras-chaves: BASE GAUSSIANA CONTRAÍDA, PROPRIEDADES MOLECULARES
ESPÉCIES ISOELETRÔNICAS

A base gaussiana 18s 12p reportada anteriormente¹ foi contraída para [6s 5p] (Li-Ne) e suplementada com funções de polarização de simetrias d e f, fornecendo [6s 5p 3d 1f] que quando utilizada no cálculo de propriedades das espécies N₂, CO, BF e NO⁺ apresentou energias totais competitivas ou melhores do que as de outras bases com dimensões maiores, reportados na literatura, e desvios do Hartree-Fock numérico (HFN) de $3,2 \times 10^{-3}$, $2,45 \times 10^{-3}$, $1,041 \times 10^{-3}$ e $2,284 \times 10^{-3}$ %, respectivamente. Os momentos dipolares obtidos com a base [6s 5p 3d 1f] estão próximos dos valores HFN e são competitivos com resultados de outros autores. Nesse caso, os desvios são 7,75, 2,90 e 0,150% para CO, BF e NO⁺, respectivamente. As distâncias entre os átomos em equilíbrio das espécies isoeletrônicas, superam as reportadas na literatura obtidas com bases otimizadas. Os desvios para os valores experimentais são, respectivamente, de 2,515, 2,189, 1,297 e 3,395% para as moléculas estudadas.

Referência:

1. J. C. Pinheiro, A. B. F. da Silva e M. Trsic, *Molec. Phys.* (submetido)

(CNPq/UFGA/USP)

A INFLUÊNCIA DO AMBIENTE ATÔMICO NA ESCOLHA DO CONJUNTO DE BASE PARA O CÁLCULO DE AFINIDADES ELETRÔNICAS ACURADAS DE BORO, CARBONO, OXIGÊNIO E FLÚOR

©ISELINO NOGUEIRA JARDIM (IC)

ªALBÉRICO BORGES F. DA SILVA (PQ)

ªMILAN TRSIC (PQ)

©JOSÉ CIRÍACO PINHEIRO (PQ)

©Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas Naturais,
Universidade Federal do Pará

ªDepartamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química
de São Carlos, Universidade de São Paulo

palavras-chaves: AMBIENTE ATÔMICO, AFINIDADES ELETRÔNICAS
AFINIDADES ELETRÔNICAS ACURADAS

O cálculo de afinidades eletrônicas acuradas para os átomos da primeira série (Li - Ne) tem demonstrado ser uma tarefa laboriosa em química quântica, especialmente para oxigênio e flúor para os quais não tem sido possível a obtenção de resultados no mesmo grau de acuracidade com a mesma aproximação usada para boro e carbono. Em geral, na obtenção dos resultados disponíveis na literatura, com as mais variadas aproximações, é utilizado o mesmo conjunto de base para os átomos neutros e seus ânions. Dentre esses, sobressaem-se os obtidos por Raghavachari (*J. Chem. Phys.* **82**, 4142, 1985) que apresentam desvios de -0,007 (MP4), 0,007 (MP2), -0,041 (MP2) e 0,011 eV (MP2) para B, C, O e F, respectivamente. Neste trabalho, reportamos resultados de afinidades eletrônicas para esses átomos, gerados com a mesma aproximação (MP2). Os cálculos foram feitos com a base gaussiana contraída [7s 5p 2d 1f 1g] escolhida no ambiente dos átomos neutros e dos respectivos ânions. A comparação dos nossos resultados e dos valores experimentais da literatura mostra desvios de 0 (B), -0,002 (C), -0,008 (O) e -0,005 eV (F), indicando ser crucial a escolha da base nos ambientes dos átomos neutros e dos ânions.

(PIPES/UFPA/CNPq/USP)

COLISÕES DE SÓLITONS EM POLIACETILENO.

Autores: Cleber da Silva Pinheiro (PG), Geraldo Magela e Silva (PQ)

Instituição: Departamento de Física - Universidade de Brasília

Palavras-chaves: 1) sólitons; 2) poliacetileno; 3) colisões

Novos materiais têm atraído muito interesse acadêmico e tecnológico em todo mundo. Poliacetileno é um polímero condutor que tem ocupado grande parte desse interesse, tornando-se um material de grande importância.

A dinâmica de sólitons em poliacetileno é numericamente estudada usando uma extensão do modelo de Su, Schrieffer e Heeger (SSH) para incluir a influência de um campo elétrico externo. O campo elétrico é usado para acelerar sólitons eletricamente carregados na molécula.

A simulação numérica é feita através da discretização do tempo, resolvendo-se as equações de movimento acopladas de fônons e das funções de onda dos elétrons π .

Neste trabalho estuda-se as interações entre quatro defeitos estruturais numa mesma molécula, constituindo-se então uma rede de sólitons, sendo um carregado e três neutros. Após ser acelerado, o sóliton carregado colide com um sóliton neutro, havendo também uma transferência de momento para os dois defeitos restantes. As transferências de energia e momento são consideradas. A probabilidade de transferência de carga entre os sólitons é analisada, de forma que somente uma pequena porcentagem de carga é transferida. O tempo de colisão é calculado, sendo aproximadamente igual a 130 fs. Durante a colisão ocorre uma oscilação da carga entre os sólitons com uma frequência característica de $6,3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. Os resultados mostram que a transferência de carga não é completa, estando de acordo com a literatura.

POTENTIAL ENERGY SURFACE FOR HIGHLY EXCITED STATES OF H₂S

Alexandre Naves de Brito (PG), Arnaldo Naves de Brito (PQ), Joaquim José Soares Neto (PQ),
André Bueno Machado (IC)
Departamento de Física, Instituto de Exatas, Universidade de Brasília.

palavras-chaves, H₂S, CÁLCULO AB-INITIO, CURVA DE POTENCIAL

Recently, with the advent of high resolution monochromators and high intensity undulator beamlines at the soft x-ray range, it has been possible to study dynamical processes occurring on core excited species. Before, studies of dynamical processes were common only at lower energy involving excitations of valence states. Core excited states are interesting because they present an intrinsic strong localisation, because of this, very selective dissociation can be achieved. Also the Auger electron spectra, connected to decay on core hole states, turned out to be a powerful tool for the study of dynamical processes on molecular fragments. Among these effects we could mention: (1) ultra fast dissociation occurring before electronic decay; (2) the study of vibrational progression on core excited and singly ionised states of molecular fragments. The complex features observed on these experimental spectra require state of the art calculations for the correct interpretation of the new physical phenomena observed.

In the present work we will present potential energy surfaces calculated for the $2p^{-1} \rightarrow 6a_1$ state of H₂S. Criteriously chosen points in the surface are calculated using ab-initio MCSCF (Multiconfigurational Self Consistent Field) wave function. The connected multidimensional potential energy surface is generated using an interpolation program for all points in the space needed for dynamical properties calculations, care was taken to avoid introduction of spurious wiggling on the generated surface by the interpolation procedure. As a test of the accuracy obtained, vibrational energy calculations will be presented and compared with recent experimental results.

(This project is supported by CNPq - Brazilian Council of Science and Technology)

A NOVEL APPROACH FOR THE DYNAMICS OF TRIATOMIC MOLECULES - APPLICATION TO THE PHOTODISSOCIATION OF H₂O.

TARCÍSIO MARCIANO DA ROCHA FILHO (PQ) E JOAQUIM JOSÉ SOARES NETO (PQ)
Departamento de Física
Universidade de Brasília
70.910-900 Brasília - DF
Brasil

palavras-chaves: PHOTODISSOCIATION, TRIATOMIC MOLECULES, WATER MOLECULE.

We present a method for the solution of the time dependent Schroedinger equation for triatomic molecules with zero angular momentum. The position of the nuclei are given in Jacobi coordinates and the action of the Hamiltonian operator is obtained by the Fourier Transform method and the Discrete Variable Representation. The evolution operator is approximated using a variation of the split operator approach in the Schroedinger picture. Using our approach we are able to propagate the wave function with a great reduction in CPU time such that the computations can be performed on workstations, provided they have enough RAM (usually the required memory is between 256 and 512 MB). We also discuss the scaling of the CPU time with the number of points in the numerical grid, as well as the error in the wave function as a function of the different parameters used in the propagation. We present also a brief discussion of the reasons to use the Schroedinger picture.

After having presented our approach we apply it to the computation of the photodissociation cross-section for the water molecule, including some isotopic possibilities. The cross-section is proportional to the Fourier transform of the autocorrelation function for the fundamental vibrational state of the molecule in the fundamental electronic energy surface, multiplied by the dipole transition moment. The wave function then is propagated in the first excited electronic surface. We discuss the convergence of the autocorrelation function relative to the parameters of the propagation.

Our work shows that the present approach is very efficient with respect to the required CPU time. Therefore the dynamics of triatomic molecules can be studied without the use of vector or parallel computers, despite the fact that it requires a great amount of RAM memory, although it can be found on the present day workstations. For the water molecule, we can obtain the dependence of the photodissociation cross-section on the isotopic masses of the hydrogen atoms.

AJUSTES DAS SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL PARA OS ÍONS HCl^+ e H_3^+

LI EXEQUIEL ESPINOLA LÓPEZ (PG) E JOAQUIM JOSÉ SOARES NETO (PQ)

Departamento de Física
Universidade de Brasília
70.910-900 Brasília - DF

palavras-chaves: ESTADOS RO-VIBRACIONAIS, SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL, ESTADOS ELETRÔNICOS

O estudo completo de propriedades moleculares envolve, basicamente, duas fases: o cálculo da estrutura eletrônica da molécula gerando uma superfície de energia potencial e, posteriormente, o cálculo para o movimento nuclear. No entanto, só é possível realizar o cálculo da superfície de energia potencial da molécula para um número finito e, em geral, pequeno de configurações nucleares. Para que possamos usar a superfície de energia potencial para estudar o movimento dos núcleos é necessário então ter uma função que seja definida em todo o espaço de configuração nuclear e que seja o mais precisa possível. Para isto realizamos um ajuste a um conjunto de funções conhecidas usando os pontos calculados.

O ajuste pode ser feito de duas formas. O ajuste local usa funções do tipo "spline" e o global usa funções analíticas tipo potencial de Morse, conjunto de funções trigonométricas ou funções hiperbólicas. O ajuste deve ser feito de tal forma a preservar a precisão em que foi realizada o cálculo da estrutura eletrônica tornando-se assim um trabalho bastante delicado e crucial.

Neste trabalho estudaremos os íons de HCl^+ e H_3^+ . Recentemente A. D. Pradhan, K. P. Kirby e A. Dalgarno [J. Chem. Phys. **95**, 9009 (1991)] realizaram cálculos com grande precisão para vários estados eletrônicos de HCl^+ e D. Frye, A. Preikorn, G. C. Lie e E. Clementi [J. Chem. Phys. **92**, 4948 (1990) e J. Chem. Phys. **94**, 7204 (1991)] geraram pontos da superfície de energia potencial de H_3^+ , para o estado fundamental e primeiro estado excitado, usando um cálculo de interação de configurações e com funções de base de Hylleeras. O cálculo dos pontos de H_3^+ é o mais preciso até o momento. Utilizamos os pontos gerados por estes dois grupos para realizar um ajuste usando os dois métodos descritos acima, a saber, "spline" e ajuste global. As superfícies de potencial obtidas são utilizadas para estudar os estados rotacionais e vibracionais dos íons. Os resultados dos cálculos ro-vibracionais são comparados aos resultados experimentais onde também discutimos a precisão dos ajustes.

ESTUDO TEÓRICO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E ESTRUTURAIS DO LÍQUIDO 1,4 DIOXANO

José Roberto dos Santos Politi (PG) e Luiz Carlos Gomide Freitas (PQ)
Departamento de Físico-Química, IQ-UNICAMP, Campinas, SP

Palavras-chaves: Dioxano, termodinâmica, simulação computacional

O efeito solvente vem incentivando vários estudos sobre propriedades físico-químicas e estruturais de líquidos. O 1,4 Dioxano é um líquido orgânico amplamente utilizado como meio solvente em reações, a temperatura e pressão ambiente. Propriedades termodinâmicas e estruturais deste líquido foram calculadas via simulação computacional, método Monte Carlo, implementado no programa DIADORIM.MIX, no *ensemble* NPT com 400 moléculas de Dioxano.

Construímos um modelo de Dioxano com 6 sítios de interação, onde a estrutura deste modelo foi escolhida como sendo a mesma estrutura do *confórmero* mais estável da molécula em fase gasosa. As estruturas barco e cadeira foram estudadas e as energias dos dois *confórmeros* calculadas com o programa GAUSSIAN92 (base 4-31G). A forma cadeira se mostrou mais estável (~6,0 kcal/mol mais estável), sendo esta, portanto, a estrutura do modelo molecular. As energias intermoleculares do líquido são calculadas pelas interações entre sítios posicionados sobre os átomos da molécula. Estas interações são descritas pela soma das funções de Lennard-Jones e Coulomb sobre todos os sítios. Neste modelo, cada grupo CH₂ da molécula foi representado por apenas um sítio, posicionado sobre o átomo de carbono. As cargas atômicas derivadas do potencial eletrostático (método CHELPG - opção disponível dentro do programa GAUSSIAN92) foram utilizadas nos sítios de interação. As cargas relativas aos hidrogênios da molécula foram incorporadas aos carbonos a eles conectados. Os parâmetros de Lennard-Jones σ e ϵ : para cada sítio foram ajustados para reproduzirem valores experimentais de densidade e entalpia de vaporização do líquido a T=25C e P=1 atm.

Na tabela 1 apresentamos os valores dos parâmetros de Lennard-jones e carga utilizados. Na tabela 2 estão as propriedades termodinâmicas calculadas.

Tabela 1

sítios	σ	ϵ	carga
Oxigênio	3,01955	0,122	-0,584
CH ₂	3,82441	0,084	0,292

Tabela2

	ΔH_{vap} (kcal/mol)	ρ (g/cm ³)
este trabalho	8,48	1,0267
experimental	8,53	1,0280

Os resultados obtidos estão concordando satisfatoriamente com os resultados experimentais. Outras propriedades (Capacidade calorífica, volume molar, etc.) e os gráficos de distribuição radial de pares serão apresentados e também analisados.

CNPq/FAPESP e CENAPAD-SP

UMA VERSÃO COORDENADA GERADORA DAS EQUAÇÕES DE DIRAC-FOCK PARA SISTEMAS ATÔMICOS DE CAMADA FECHADA.

Francisco E. Jorge(PG) e Albérico B. F. da Silva (PQ)
Departamento de Química e Física Molecular
Instituto de Química de São Carlos - USP.

Palavras-Chave: Equações de Dirac-Fock, Energias Dirac-Fock-Coulomb
Bases Gaussianas Universais

Uma versão Coordenada Geradora das equações de Dirac-Fock de camada fechada é apresentada. A integração das equações de Dirac-Fock é feita através da técnica de discretização integral com o intuito de preservar o caráter contínuo do formalismo Coordenada Geradora original. A partir deste novo formalismo, um conjunto de base Gaussiano relativístico universal (32s, 30p, 20d, 15f) para os átomos com orbitais d e f (zinco até nobélio) é encontrado. Os resultados obtidos com a base Gaussiana relativística universal para as energias Dirac-Fock-Coulomb são comparados com resultados da literatura obtidos a partir de cálculos numéricos e com outras bases Gaussianas, e se caracterizam como os melhores resultados já apresentados na literatura até o presente momento.

(CNPq e FINEP)

SOBRE A INCLUSÃO DO TERMO DE BREIT NO FORMALISMO COORDENADA GERADORA DIRAC-FOCK DE CAMADA FECHADA.

Albérico B.F. da Silva (PQ) e Francisco E. Jorge (PG)
Departamento de Química e Física Molecular
Instituto de Química de São Carlos - USP

Palavras-Chave : Interação de Breit, Energias Dirac-Fock-Breit
Bases Gaussianas Universais

A adição do termo de Breit ao potencial Coulombiano possibilita corrigir a interação Coulombiana instantânea de forma que o Hamiltoniano Dirac-Fock seja consistente com o formalismo da eletrodinâmica quântica. Neste trabalho, o termo de interação de Breit é incluído no formalismo Coordenada Geradora Dirac-Fock de camada fechada. O novo formalismo é testado em sistemas atômicos com orbitais d e f, isto é, Zinco ($Z = 30$) até Nóbélio ($Z = 102$), a partir de um conjunto de base Gaussiano relativístico universal (3s, 3p, 20d, 15f) gerado previamente. As energias Dirac-Fock-Breit obtidas com o novo formalismo são comparadas com outros resultados obtidos com bases Gaussianas e se apresentam bem mais estáveis, mostrando a eficácia do novo formalismo na obtenção de energias Dirac-Fock-Breit.

(CNPq e FINEP)

RELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA GEOMÉTRICA E ATIVIDADE ANALGÉSICA PARA UMA SÉRIE DE COMPOSTOS CANABINÓIDES

Saulo L. Silva (PG), Albérico B.F.da Silva (PQ) e Milan Trsic (PQ)
 Departamento de Química e Física Molecular
 Instituto de Química de São Carlos - USP

Palavras-Chave : Canabinóides, Analgesia, Mecânica Molecular

Os compostos canabinóides, encontrados em preparações da planta *Cannabis sativa*, apresentam diversas atividades farmacológicas interessantes, dentre elas a analgesia. A estrutura típica de um canabinóide é mostrada na figura 1:

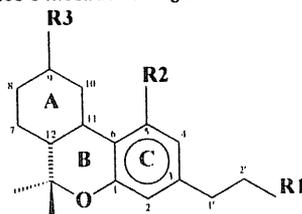


Figura 1. Estrutura típica de um canabinóide

onde R1, R2 e R3 [H, O, OH, (CH₂)₃ OH, (CH₂)₄ CH₃] variam nos diversos compostos. Pelo emprego de técnicas de mecânica Molecular e do método de cálculo MNDO, a estrutura geométrica de 14 compostos canabinóides foi estudada com relação a conformação de alguns grupos que parecem importantes na atividade analgésica. Uma correlação entre ângulos de torção nos anéis A e C e a atividade analgésica foi verificada; ou seja: ângulos de torção maiores do que 100^o indicam uma atividade analgésica pronunciada, e quando eles são inferiores a 100^o indicam baixa atividade analgésica ou inatividade.

(CNPq e FINEP)

INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DA ESPECTROSCOPIA ELETRÔNICA DA MOLÉCULA HIDRAZINA

Francisco Bolivar Correto Machado (PQ)

Departamento de Química - Instituto Tecnológico da Aeronáutica - CTA

Palavras-Chaves: ESPECTRO ELETRÔNICO, POTENCIAL DE IONIZAÇÃO, HIDRAZINA.

A molécula hidrazina e seus derivados formam uma classe de moléculas energeticamente muito importante. Elas são usadas como combustíveis, como propelente, ou mesmo como uma pequena unidade geradora de potência elétrica. Apesar de sua importância, pouco se conhece sobre a espectroscopia desta molécula. Usando os conjunto base 6-311G** e um conjunto base constituído por [5s4p2d/3s1p] N/H, contraídos do conjunto base (16s11p2d/9s1p) através de combinações lineares de orbitais atômicos naturais, os estados eletrônicos mais baixos da molécula hidrazina foram investigados usando o método interação de configurações. Otimização da geometria nas simetrias C_2 , D_{2h} , C_{2v} e C_{2h} foram realizadas a nível HF, MP2, MP4 e CCSD(T). Em todos os níveis de cálculos o estado fundamental apresenta simetria C_2 para molécula neutra e o cátion tem simetria D_{2h} . Para estas simetrias dez estados eletrônicos de valência e Rydberg foram investigados usando o conjunto base [5s4p2d/3s1p] e o método interação de configurações a partir de um conjunto de funções de referências previamente escolhidas (MR-SDCI). Para este nível de cálculo, o estado fundamental da molécula neutra apresenta simetria singlete A. O primeiro estado excitado também apresenta simetria singlete A e está a 6,15 eV do fundamental. A transição entre os dois estados é atribuída à transição $2p \leftarrow 3s$.

O autor agradece ao CNPq pelo suporte financeiro.

N₂ ACTIVATION BY IRON SULFUR COMPLEXES. A THEORETICAL CONTRIBUTION

Francisco Bolivar Correto Machado' (PQ) e Ernest R. Davidson* (PQ) 'Departamento de Química - Instituto Tecnológico da Aeronáutica - CTA. *Department of Chemistry, Indiana University

Palavras-Chaves: N₂ ACTIVATION, AB INITIO, IRON SULFUR COMPLEXES.

Inspired by the determination of the structure of the nitrogenase enzyme cofactor by Rees et al. [1-4], the binding of an N₂ molecule to some model iron-sulfur compounds was investigated using ab initio Hartree-Fock calculations. In all calculations, split valence basis functions were used. The Dunning and Hay was used for hydrogen and for the first row elements. For iron and for the second row elements, we used the Hay and Wedt basis where the core electrons are represented by relativistic effective core potentials. Side-on and end-on coordination to one, two and four iron centers were investigated. Our assumption is that such a compound should borrow some structural features from nitrogenase and that N₂ bound to it should show significant perturbation compared to the electron distribution and bond length of a free N₂ molecule. In most cases, the N₂ is loosely bound and retains its internal triple bond, but a few examples are found where the N₂ is "activated" and has a longer N-N bond length. No stable four-iron N₂ cluster was found, even though a number of different binding modes were investigated

- [1] J. Kim and D. C. Rees, *Science*, **257**, 1677 (1992)
- [2] J. Kim and D. C. Rees, *Nature*, **360**, 553 (1992)
- [3] J. Kim, D. Woo and D. C. Rees, *Biochemistry*, **32**, 7104 (1993)
- [4] M. K. Chan, J. Kim and D. C. Rees, *Science*, **260**, 792 (1993)

F. B. C. M. agradece ao CNPq pelo suporte financeiro.

CURVAS DE POTENCIAL E CONSTANTES ESPECTROSCÓPICAS DE VÁRIOS ESTADOS ELETRÔNICOS DA MOLÉCULA LiC PELO MÉTODO INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES

Orlando Roberto Neto* (PQ) e Francisco Bolivar Correto Machado' (PQ)

*Instituto de Estudos Avançados. 'Departamento de Química - Instituto Tecnológico da Aeronáutica - CTA

Palavras-Chaves: LiC, ESTRUTURA ELETRÔNICA, INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES.

Um dos interesses no estudo da molécula LiC deve-se ao fato da mesma servir de protótipo da ligação de organometálicos e de outros sistemas maiores contendo o átomo de lítio. Outra importância de sua análise deve-se à ausência de dados espectroscópicos, e ao fato de que a molécula LiC é isovalente à molécula SiH e isoletetrônica à espécie BeB, o que motiva também, a realização de uma análise comparativa da estrutura eletrônica. Embora desconhecida experimentalmente, sua existência foi prevista teoricamente por Mavridis e Harrison [1].

Uma análise geral baseada nas regras de Wigner-Witmer mostra que o espectro eletrônico é composto por estados dupletos e quartetos de simetria Σ^+ , Σ^- , Π e Δ . Neste trabalho, procuramos caracterizar teoricamente os estados dupletos e quartetos correspondentes aos três primeiros canais de dissociação, utilizando o método interação de configurações. Através do emprego do método geral de contrações de funções gaussianas primitivas em orbitais atômicos naturais [2], foram construídas os conjuntos bases (14s7p)/[5s4p] para o lítio e (15s10)/[6s5p] para o carbono. Funções difusas e de polarização foram acrescentadas de modo que os conjuntos bases empregados são da forma [6s5p2d] e [8s7p3d1f] para o lítio e carbono, respectivamente.

Os cálculos foram realizados a nível MRSDCI, onde curvas de potencial, funções momento de dipolo e constantes espectroscópicas foram obtidas para três estados de simetria $^4\Sigma^+$, quatro estados $^4\Pi$, quatro estados $^2\Sigma^+$ e três estados $^2\Sigma^-$.

[1] A. Mavridis e J. F. Harrison, J. Phys. Chem., **86**, 1979 (1982).

[2] J. Almlöf e P. R. Taylor, J. Chem. Phys., **86**, 4070 (1987).

F. B. C. M. agradece ao CNPq pelo suporte financeiro.

Uma comparação das seções de choque rotacionais obtidas pelo método "close coupling" e pelo modelo "hard shape"

J. C. Belchior (PQ) Departamento de Química - UFMG - Belo Horizonte - MG
J. N. Murrell (PQ) Sussex University - Brighton - Inglaterra

O estudo rotacional de moléculas diatômicas ou poliatômicas é de fundamental importância como complemento para o entendimento do processo físico e químico das reações[1]. Tais processos são altamente relevantes principalmente para o entendimento da química e da física da atmosfera[2].

Um dos principais objetivos em estudos de espalhamento é, em geral, obter informações com respeito à interação das partículas, isto é, os potenciais intermoleculares. Entretanto, para o caso de colisões rotacionais, devido a proliferação dos estados quânticos rotacionais, o procedimento padrão via equações acopladas[3] torna-se proibitivo por causa do número de equações a serem integradas. Portanto vários métodos aproximados têm sido propostos[4]. Recentemente Bosanac et al[5] sugeriram o modelo "hard shape". Neste trabalho estudamos o comportamento de um potencial "soft" com um parâmetro, α , para aumentar ou diminuir sua "dureza". Analisamos como as seções de choque rotacionais estado para estado (total) aproximam para os resultados "hard shape". A convergência das seções de choque rotacionais obtidas pela integração das equações acopladas comparadas com os resultados obtidos pelo método "hard shape" foram muito lentas. A análise[6] dessa convergência mostrou ser proporcional a $\alpha^{(1/3)}$.

Referências:

- [1] Y. T. Lee, *Science*, **236**, 793(1987).
 - [2] S. Green e P. Thaddeus, *The Astrophys. J.*, **205**, 786(1976).
 - [3] R. B. Bernstein, *Atom-Molecule Collision Theory, A Guide for the Experimentalist*, Plenum Press, NY - London (1979).
 - [4] A. M. Arthurs e A. Dalgarno, *Proc. Roy. Soc. A* **256**, 541(1960).
 - [5] S. D. Bosanac e N. Petrovic, *Phys. Rev. A* **41**, 5909(1990).
 - [6] J. C. Belchior, J. N. Murrell e S. D. Bosanac, *Molec. Phys.*, **77**, 727(1992).
- Suporte Financeiro: CNPq. endereço atual.

O cálculo simetrizado da seção de choque vibracional no método "classical path"

J. C. Belchior[†](PQ) e J. P. Braga[†](PQ) - Departamento de Química - UFMG - Belo Horizonte - MG

A aproximação "classical path"(CP)"consiste em tratar os graus de liberdade internos via mecânica quântica e o movimento translacional através da mecânica clássica. Portanto, integra-se um conjunto de equações onde o movimento relativo está acoplado pelas equações de Hamilton. Este método tem sido largamente usado em espalhamento e os resultados obtidos têm mostrado serem, na maioria dos casos, quantitativos[1]. Entretanto, nesta aproximação o "detailed balance" não é obedecido e várias correções têm sido apresentadas. Recentemente Billing[2] provou rigorosamente que correções quânticas no método CP eliminam tal anomalia. Porém seu trabalho foi analisado apenas para a colisão colinear. Como foi mostrado, uma análise tri-dimensional(3D) seria computacionalmente inacessível.

Mostramos[3] para a colisão 3D que uma simetrização na probabilidade de transição CP, e consequentemente o "detailed balance"obedecido, produziu seções de choque quantitativas comparadas com resultados exatos(quântico).

Este trabalho é uma extensão de tal simetrização, mas aplicado para estudos vibracionais em 3D. Nossos resultados[4], comparados com cálculos quânticos em 3D, apresentam erros relativos médios menores que 10% e para energias altas erros menores que 1%. Portanto uma simetrização computacionalmente acessível e podendo ser estendida, por exemplo, para estudos de excitação rotacional.

Referências:

- [1] J. T. Muckerman, I. Rusinek, R. E. Roberts e M. H. Alexander, J. Chem. Phys., **65**, 2416(1976).
- [2] G. D. Billing, J. Chem. Phys., **99**, 5849(1993).
- [3] J. C. Belchior e J. P. Braga, J. Molec. Struct. (1995). aceito.
- [4] J. C. Belchior e J. P. Braga, Chem. Phys. (1995) aceito.

[†]Suporte Financeiro: CNPq.

endereço atual.

CÁLCULO DA ENERGIA LIVRE DE SOLVATAÇÃO DOS ÁCIDOS BETULÍNICO, PLATÂNICO E SEUS DERIVADOS COM PRINCÍPIOS ANTI - HIV UTILIZANDO O MÉTODO DE MONTE CARLO

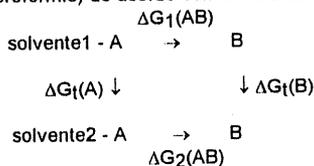
Aline Thais Bruni (PG) e Luiz Carlos Gomide Freitas (PQ)
Departamento de Físico-Química, Instituto de Química, UNICAMP

Palavras-Chave: Solvatação, Monte Carlo, HIV

A distribuição de um soluto orgânico não iônico entre meio aquoso e meio apolar é um parâmetro importante para análises de estrutura-atividade. Esta distribuição é relacionada com a energia livre de transferência do soluto em questão entre dois solventes diferentes, de acordo com a equação:

$$P_{i|A} = \exp\left[-\Delta G_{A \rightarrow B} / RT\right] \quad (1)$$

Para uma série de compostos análogos pode-se calcular a energia de transferência entre os solventes A e B (no caso água e clorofórmio) de acordo com o ciclo abaixo:



onde A e B são dois solutos. De acordo com o ciclo acima, temos que :

$$\Delta G_1(B) - \Delta G_1(A) = \Delta G_2(AB) - \Delta G_1(AB) \quad (3)$$

Tomando-se arbitrariamente o valor de $\Delta G_1(A)$ como zero, tem-se que:

$$\Delta G_1(B) = \Delta G_2(AB) - \Delta G_1(AB) \quad (4)$$

onde $\Delta G_i(AB)$ no solvente i pode ser calculado com a teoria de perturbação termodinâmica. Estudos iniciais foram feitos para a energia de hidratação da estrutura carbônica básica do ácido betulínico e de seus derivados. Os cálculos estão sendo conduzidos via método de Monte Carlo, implementado no programa DIADORIM.

A interação soluto-solvente é representada pela soma de potenciais de Lennard-Jones + Coulomb. As cargas sobre os sítios moleculares foram obtidas com a opção CHELPG do programa Gaussian 92, com base 4-31G** e os potenciais de Lennard-Jones transferidos de grupos semelhantes. A energia de interação soluto-solvente obtida para a hidratação da estrutura básica foi de $E_s = -39,05 \pm \text{kcal/mol}$. O cálculo da energia livre $\Delta G_i(AB)$ para a mutação entre compostos da série de fármacos, nos solventes água e clorofórmio, está em andamento.

FAPESP, CNPq

SIMULAÇÃO MONTE CARLO DE ACETONA, DIMETILSULFÓXIDO E SUAS SOLUÇÕES AQUOSAS.

João M. Marques Cordeiro, Depto. de Física e Química - FEIS - Ilha Solteira - SP
Luiz C. Gomide Freitas, Depto. de Físico-Química - UNICAMP - Campinas - SP

Sistemas em fase líquida possuem peculiaridades que fazem com que muitas simplificações analíticas tradicionais, usadas no estudo de sólidos e gases não sejam aplicáveis neste caso. Alternativamente, algumas técnicas de simulação desenvolvidas nos últimos anos, vêm se mostrando extremamente adequadas para investigação desses sistemas. No presente trabalho aspectos energéticos e "estruturais" de acetona, dimetilsulfóxido (DMSO) e as respectivas soluções aquosas foram estudados à $T = 298,15 \text{ K}$ e $p = 1 \text{ atm}$, utilizando-se o programa DIADORIM.MIX, que implementa o método Monte Carlo com algoritmo de Metropolis e condições de contorno periódicas. Os gráficos de distribuição radial de pares dos líquidos puros, indicam significativa ausência de estrutura em ambos os casos, com a principal correlação ocorrendo entre O e os grupos metil, mais intensa no DMSO. Dados de energia de coesão molecular, mostrados na tabela abaixo, mostram que há mais forte interação entre DMSO e água, ao mesmo tempo em que as moléculas de água presentes em solução passam a interagir mais fracamente entre si. Em consequência disso deve-se esperar maior desestruturação da água que permanece em solução na mistura com DMSO. Concordantemente com estes dados, os valores de número de coordenação O_5-H_W (pontes de hidrogênio), são maiores na solução DMSO-água, enquanto que é menor o número de pontes de hidrogênio entre moléculas de água.

Energias de coesão e pontes de hidrogênio em função da fração molar da água
água-DMSO

X_W	-E(W-W)	-E(W-DMSO)	-E(theor)	-E(exp)	HB_{DMSO-W}	HB_{W-W}
0,00	12,06	12,07
0,25	3,03	2,80	11,75	11,87	0,44	1,29
0,50	4,67	4,63	11,54	11,62	1,02	1,88
0,75	7,23	3,98	11,05	11,11	1,60	2,84
1,00	9,99	...	9,99	9,92	...	3,95

água-acetona

X_W	-E(W-W)	-E(W-ACT)	-E(theor)	-E(exp)	HB_{ACT-W}	HB_{W-W}
0,00	6,85	6,81
0,25	3,73	1,82	7,30	7,71	0,36	1,53
0,50	5,95	2,53	8,11	8,40	0,68	2,39
0,75	7,73	2,21	8,93	9,20	1,00	3,44
1,00	9,99	...	9,99	9,92	...	3,95

energias em kcal/mol (desvio padrão entre 0,01 e 0,03)

suporte: CNPq, CAPES, FAPESP e FUNDUNESP

Valence States and a Universal Diatomic Potential Energy Curve

Laszlo v. Szentpaly, Chemistry Dept. - University of the West Indies, Mona Campus, Kingston 7 - Jamaica

The possibility of a universal empirical potential energy curve (PEC) has been controversially discussed recently [1-3]. A new analytical universal PEC is presented, based on Ruedenberg type valence states (VS) of atoms-in-molecules (AIM) [3,4]. AIMS are described by the interference-free parts of the molecular electron density and pair density [5]. The VSs are reached by keeping these densities frozen while separating the molecule [3-5]. Thus the VS dissociation energy exceeds the spectroscopic dissociation energy by the sharing penetration energy present in the AIMS. The analysis of the spectroscopic data for 150 diatomic molecules shows that a energy scaling by the VS dissociation energy is suited to generate a universal PEC. A three-parameter VS-PEC is tested. In comparison with the Morse and Rydberg PECs, the accuracy of the calculated anharmonicity and higher spectroscopic constant is increased by almost an order of magnitude

- [1] J. L. Graves and R. G. Parr, *Phys. Rev.* **A31** (1985) 1
- [2] J. Ferrante, H. Schlosser and J. A. Smith, *Phys. Rev.* **A43** (1991) 3487
- [3] L. v. Szentpaly, *Chem Phys. Letters* 1995, in press
- [4] L. v. Szentpaly, *J. Mol. Struct. (theochem)* **233** (1991) 71
- [5] K. Ruedenberg, *Rev. Mod. Phys.* **34** (1962) 326

RESOLUÇÃO DE ESPECTROS DE MISTURAS PORFIRINICAS POR MEIO DO MÉTODO MATEMÁTICO DE DECOMPOSIÇÃO TRILINEAR

Márcia M. C. Ferreira[†] (PQ), Karl S. Booksh(PQ)[†] e Bruce R. Kowalski(PQ)[†].

[†] Center for Process Analytical Chemistry -CPAC; University of Washington, Seattle, WA, 98195, USA.

* Endereço Permanente: Instituto de Química, UNICAMP Campinas, SP.

palavras-chaves: DECOMPOSIÇÃO TRILINEAR, DECOMPOSIÇÃO DE VALOR SINGULAR, LUMINESCÊNCIA TOTAL, PORFIRINAS.

Depósitos dentários (tártaro) contem uma mistura de compostos porfirínicos. O número de espécies porfirínicas e a identificação das mesmas por meio de espectros de fluorescência só pode ser feita usando modelos matemáticos. No presente trabalho, o método de Decomposição Trilinear foi empregado para obtenção dos espectros puros utilizando amostras de cálculo de gatos e cães. A técnica de Decomposição de Valor Singular foi utilizada para avaliação do número de espécies em cada amostra e da presença de espécies comuns as amostras felinas e caninas.

Os resultados obtidos mostram que, dentro da resolução do instrumento, as amostras contem três espécies porfirínicas (I, II e III) em proporções variáveis dependendo da origem canina ou felina, isto é, porfirinas I e II são predominantes em gatos enquanto que porfirinas I e III são predominantes em cães. Este trabalho também demonstra que a resolução espectral por meio de métodos matemáticos é uma alternativa viável quando as amostras são de tamanho reduzido o que dificulta a utilização de técnicas de cromatografia.

Este trabalho foi desenvolvido em colaboração com o grupo experimental do Dr. M. Gouterman (Mary Lou Brandes, Ines M. C. Ferreira) da University of Washington, Seattle -USA. As amostras foram fornecidas por Dr. W. C. Dolowy (Seattle - USA).

[CPAC, CNPq]

ABORDAGEM PELO MÉTODO DE FUNÇÕES DE GREEN PARA SISTEMAS DOADOR-PONTE-RECEPTOR E INTERAÇÕES ATRAVÉS DAS LIGAÇÕES

GUSTAVO L. C. DE MOURA, MAURÍCIO D. COUTINHO-NETO E ALFREDO ARNÓBIO DE S. DA GAMA, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL, UFPE, 50.670-901, RECIFE, PE.

palavras-chaves: FUNÇÕES DE GREEN, DOADOR-RECEPTOR, ATRAVÉS DAS LIGAÇÕES.

Aplicações simples do método de funções de Green, com um Hamiltoniano "tight-binding", foram realizadas para observar o efeito da distribuição de defeitos/impurezas na estrutura eletrônica de cadeias lineares, como modelos para pontes, e interação doador-receptor através destas.

Os resultados são interessantes para auxiliar na compreensão da influência da concentração de defeitos, parâmetros atribuídos a energias e interações e topologia das cadeias. Estas estruturas eletrônicas e interações através das ligações são muito importantes para o estudo de transporte de elétrons e propriedades ópticas não lineares de moléculas inorgânicas, orgânicas e biológicas.

O método de funções de Green pode ser associado com qualquer cálculo Hartree-Fock semiempírico ou ab initio. Em particular, um sistema doador-ponte-receptor, pode ser reduzido a um sistema de dois níveis (doador-receptor) com uma interação efetiva calculada através das ligações. Resultados de cálculos com um Hamiltoniano AM1 ilustram as condições para validade da aproximação de dois níveis para descrever a interação doador-receptor.

Os cálculos utilizaram uma estratégia de dizimação de orbitais sem qualquer limitação de alcance para as interações. O método é formalmente equivalente ao particionamento de Löwdin, mas não necessita que os estados da ponte sejam diagonalizados previamente. Quando a aproximação de dois níveis é bem sucedida, a interação doador-receptor efetiva é constante em um intervalo de energia em torno da energia de tunelamento. Também, a probabilidade de transição, dada pelo módulo quadrado da transformada de Fourier da função de Green, comporta-se como uma função periódica, como adequado a um sistema de dois níveis.
(FINEP, PADCT, CNPq).

Modelagem Teórica dos Sítios Ácidos e Básicos da γ -Alumina

Claudia de F. Braga (IC) & Ricardo L. Longo (PQ)
Departamento de Química Fundamental
UFPE - Cidade Universitária - 50670-901 - Recife - PE.
e - mail: VIVIANNI@NPD.UFPE.BR

PALAVRAS-CHAVE: ALUMINA, SÍTIOS ÁCIDOS E BÁSICOS, CATÁLISE.

A alumina (óxido de alumínio, Al_2O_3) contém sítios correspondentes a ácidos do tipo de Lewis e de Brønsted e também sítios do tipo base de Lewis. É essa possibilidade de ter sítios ácidos e básicos adjacentes que confere à alumina suas capacidades catalíticas.

Do ponto de vista teórico, pouco se conhece sobre os fatores que influenciam na acidez e basicidade dos sítios ativos da γ -alumina e de aluminas modificadas. O único estudo químico-quântico sistemático da acidez e basicidade da γ -alumina foi realizado utilizando-se o método *ab initio* STO-3G. O modelo da superfície adotado foi de no máximo $Al_3-O_{13}-H_{17}$, sem considerar os efeitos eletrostáticos, e análise populacional de Mulliken foi adotada como critério de acidez e basicidade.

No presente trabalho, os cálculos das propriedades e modelagem da γ -alumina foram realizados com método semiempírico AM1. A validação deste método foi obtida pela comparação com os resultados HF/STO-3G os quais são consistentes tanto qualitativa quanto quantitativamente. Um programa em Fortran foi desenvolvido para a construção de *clusters* maiores e mais realísticos (70 átomos ou mais), baseados na estrutura *spinel*.

Analisando o efeito do tamanho do *cluster*, verificou-se que com o aumento da superfície, as carga positivas que geram a acidez de Lewis ficaram mais homogeneamente distribuídas entre os átomos de Al, o que levou a um maior número de sítios ácidos Lewis moderados.

Em relação ao grau de hidratação do agregado observou-se que, com a desidratação houve um aumento de sítios fortemente ácidos ($\delta_{Al} \geq 0.50$) e de moderadamente ácidos ($0.30 \leq \delta_{Al} < 0.50$) e diminuição dos sítios fracamente ácidos ($\delta_{Al} < 0.30$). Na superfície com 24 átomos de Al, o número de sítios fortes (6) e moderados (6) foram equivalentes, e o número de sítios fracos (12) correspondeu à soma dos sítios fortes e moderados. Estes resultados são consistentes com os dados experimentais sobre o tratamento térmico (ou ativação) das aluminas catalíticas ou não.

Além disso, pretende-se incluir os efeitos eletrostáticos do cristal ao redor do *cluster* e se obter mais informações a nível molecular e eletrônico dos fatores que influenciam na atividade catalítica da γ -alumina.

[CNPq, PADCT, FINEP]

TRANSITION STRUCTURES OF THE HYDROLYSIS OF AMIDES BY THE SERINE PROTEASES: A THEORETICAL CHARACTERIZATION

Vicente Moliner¹ (PQ), Fulvia Maria Luisa Gravina Stamato² (PQ) and Orlando Tapia³ (PQ)

¹Departamento de Ciencias Experimentales, Universitat Jaume I, Castello, Espana

² Departamento de Quimica, Universidade Federal de S.Carlos, C.P. 676,
13565 905 S.Carlos, SP, Brasil

³ Physical Chemistry Department, UNiversity of Uppsala, Box 532, S 751 21
Uppsala, Sweden

palavras-chaves: TRANSITION STRUCTURES, SERINE PROTEASES, THEORETICAL
CHARACTERIZATION

The transition structures (transition state and precursor and successor complexes) for the acylation and deacylation steps of the hydrolysis of an amide substrate catalysed by the serine proteases have been theoretically characterized by using analytical gradients and AM1 semi-empirical calculations. It is proposed that the saddle points of index one on the energy hypersurface of this reaction (the transition states) characterize the chemical interconversion steps for the reaction in vacuo and are assumed to be an universal invariant feature of the process. This offers an explanation to the observed small, but measurable level of activity experimentally determined in serine proteases altered by site-directed mutagenesis, in which the presence of an intact catalytic triad was shown not to be a requirement for catalytic activity.

PARTIAL SUPPORT: CNPq, NFR

ESTUDO TEÓRICO DA ISOMERIA CONFORMACIONAL DE ALGUNS ÉSTERES E TIOÉSTERES ALFA- ALQUILTIOSSUBSTITUÍDOS

Júlio César Dias LOPES (PQ) e Sidney Olemar Ferreira da CRUZ (IC)
Departamento de Química - Instituto de Ciências Exatas - UFMG

palavras-chaves: Análise Conformacional, Efeito do Solvente,
Espectroscopia no Infravermelho

Estudos anteriores da isomeria conformacional de ésteres e tioésteres alfa-alquiltioSSubstituídos, derivados dos ácidos acético, propiônico e isobutírico, através da espectroscopia no infravermelho, sugeriram a ocorrência de um equilíbrio conformacional cis/gauche. Foi observado que o confôrmero gauche é o mais estável, apresentando uma menor polaridade. Para a série dos acetatos, propionatos e tioisobutiratos observa-se uma inversão nesta tendência pois ocorre uma estabilização do confôrmero cis e uma diminuição em sua polaridade. Cabe ressaltar que estes estudos foram efetuados em solução, utilizando-se o método de Onsager, para cálculo do equilíbrio na fase gasosa.

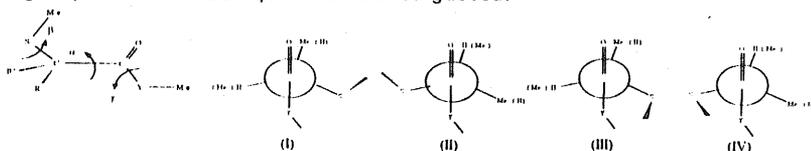


Tabela 1 - Populações relativas dos confôrmeros, calculadas (MM+) e experimentais, e a variação da população com a inclusão do solvente.

Método	Confor- mações	R'=R=H	R'=Me R=H	R'=R=Me	R'=R=H	R'=Me R=H	R'=R=Me
		Y=O	Y=H	Y=O	Y=S	Y=S	e Y=S
Calc. (%)	(I) + (II)	59	59	66	58	61	75
(MM+)	(III) + (IV)	8	10	5	11	10	8
Solvente	(I) + (II)	-74	-10	+14	-59	+15	-28
(MM+)	(III) + (IV)	+43	-5	-47	-77	-86	-13
Exper. (%)	(I) + (II)	39	66	23	15	52	28
(IV)	(III) + (IV)	61	34	77	85	48	72

No presente trabalho, métodos de cálculo empírico (MM+/HYPERCHEM 3.0) e semi-empírico (PM3/MOPAC 6.0) foram utilizados na investigação da isomeria conformacional de ésteres e tioésteres alfa-metiltioSSubstituídos. Para todos os compostos estudados os confôrmeros preferenciais, (I) a (IV), são de geometria gauche. Por outro lado, um estudo do efeito do solvente (água), utilizando o método empírico acima, mostrou uma menor polaridade dos confôrmeros (I) e (II) para os acetatos, propionatos e tioisobutiratos, como observado anteriormente.

(CNPq/CAPES)

TRANSFERÊNCIA DE POPULAÇÃO ENTRE DOIS ESTADOS ELETRÔNICOS MOLECULARES ATRAVÉS DE PULSOS DE LASER: ESTUDO DEPENDENTE DO TEMPO.

Francisco Carlos Marques da Silva(PG) e Heloiza H.R. Schor(PQ)
Departamento de Química ICEX, UFMG

Palavras-chave: Br, excitação eletrônica, fator de Frank-Condon.

Neste trabalho, utilizamos o método dependente do tempo no cálculo da probabilidade de transição entre dois estados eletrônicos moleculares, induzida por laser pulsado. A formulação dependente do tempo envolve a propagação de pacotes de onda, que consistem da função de onda no estado inicial, multiplicada pelo dipolo da transição para o estado eletrônico considerado. Escolhemos a transição $B^3\Pi_{uu} \leftarrow X^1\Sigma_g$ do Br_2 como modelo. O fluxo nos dois estados eletrônicos, a partir de um dado estado vibracional, é calculado em função do tempo, para diferentes valores de frequência do laser. Os resultados são comparados com aqueles da abordagem independente do tempo; a razão dos fluxos iniciais nos dois estados, obtida na propagação do pacote de ondas é proporcional ao fator de Frank-Condon que controla a probabilidade de transição no processo de excitação, calculado a partir das funções de onda nos dois estados. Investigamos também o emprego de um laser com varredura de frequência e sua eficiência no processo de excitação.

CNPq, CAPES, FINEP].

FOTODISSOCIAÇÃO DA MOLÉCULA DE IBr

Francisco Carlos Marques da Silva(PG) e Heloiza H.R. Schor(PQ)
Departamento de Química ICEX, UFMG

Palavras-chave: IBr, fotodissociação, controle

Investigamos a dinâmica da fotodissociação da molécula de IBr empregando, de uma forma sistemática, diferentes esquemas de dois pulsos de laser ultra-curtos de frequências w_1 e w_2 , de alta intensidade. Os esquemas estudados correspondem à excitação vibracional e/ou eletrônica seguida de fotodissociação. Na faixa de frequência empregada, $w_1+w_2= 21000\text{cm}^{-1}$, quatro estados eletrônicos são relevantes, o estado fundamental e os estados A, B, e Y, que correlacionam com os átomos de bromo no estado fundamental e excitado.

Utilizamos o método de propagação de pacotes de ondas, considerando explicitamente os quatro estados eletrônicos e os acoplamentos entre eles, e determinamos a taxa de produção dos átomos de Br nos dois estados eletrônicos acessíveis na fotodissociação. Dependendo dos esquema de pulsos e suas frequências, o rendimento de Br no estado fundamental varia de 16% a 84%. Por exemplo: para uma mesma energia total, $w_1+w_2=21000\text{cm}^{-1}$, um único pulso produz 84% de Br^* e 16% de Br; enquanto uma seqüência de dois pulsos, o primeiro induzindo a transição $B \leftarrow A$, e o segundo dissociando a molécula, produzem 75% de Br. Por outro lado, a excitação vibracional da molécula com w_1 no IV, pode produzir predominantemente tanto Br^* quanto Br, dependendo da excitação. O acompanhamento do pacote de ondas durante a dissociação permite interpretar os resultados em cada esquema.

[CNPq, CAPES, FINEP].

ANÁLISE ESTRUTURAL DE ANTIBIÓTICOS DA FAMÍLIA DAS B-LACTAMAS - II : CEFALOSPORINAS - MAPEAMENTO DO RECEPTOR

Raquel Ferreira dos Santos (PG) e *Elaine Rose Maia* (PQ) - Laboratório de
Estudos Estruturais Moleculares/DQ/Universidade de Brasília;
André Luís Gemal (PQ) - Departamento de Química Orgânica / IQ/ Universidade
Federal do Rio de Janeiro

palavras-chaves: ANÁLISE CONFORMACIONAL / QSAR / ANTIBIÓTICOS

A química computacional, a química medicinal e a modelagem molecular têm dado uma importante contribuição à concepção de novos agentes terapêuticos e à compreensão dos mecanismos de interação droga-receptor. Utilizando a metodologia do "Active Analog Approach" (*Marshall, G.*) efetuou-se a análise conformacional sistemática de antibióticos da família das β -lactamas, para se estabelecer exigências geométricas quanto à atividade antibiótica destes compostos.

A análise conformacional sistemática foi feita através de cálculos quânticos semi-empíricos (*AMI e PM3*) e por mecânica molecular (*SEARCH-COMPARE/DISCOVER*), onde conformações são avaliadas como pontos dentro de uma grade uniforme do espaço torsional. As energias são calculadas utilizando-se o campo de força *CVFF (Hagler, A)*.

Esta determinação de grupos farmacofóricos requer exame inicial das orientações tridimensionais dos candidatos a grupos funcionais, resultantes das conformações estericamente acessíveis. Para tanto, a correlação de distâncias entre núcleos atômicos pré-especificados foi também efetuada. Como hipótese farmacofórica, consideramos :- a carbonila da ligação amida adjacente ao anel β -lactâmico; - a carbonila da ligação β -lactâmica e o grupo carboxilato adjacente ao anel de cinco ligações. Estes grupos definirão as distâncias *d1*, *d2* e *d3* e as geometrias moleculares que nelas estarão inclusas.

Cento e vinte (120) pontos resultaram, com intervalos de distâncias compreendidos entre: *d1*= 2.6 a 5.4 Å; *d2*= 3.4 a 4.2 Å; *d3*= 6.0 a 8.8 Å. Deste mapa de distâncias foram escolhidos oito conjuntos de possíveis orientações. Seis deles correspondem à posição trans da amida (*t*) e dois outros correspondem aos conjuntos conformacionais localizados nos intervalos extremos de distâncias (*Tabela 1*)

Tabela 1: Correlação de distâncias no mapa de orientação									
<i>Mod. n^o</i>	<i>d1</i>	<i>d2</i>	<i>d3</i> (Å)	<i>t</i> (°)	<i>Mod. n^o</i>	<i>d1</i>	<i>d2</i>	<i>d3</i> (Å)	<i>t</i> (°)
1	2.7	4.1	6.3	-176.61	5	5.3	3.7	7.5	-176.61
2	3.3	4.2	6.9	-176.61	6	4.7	4.1	7.9	-176.61
3	3.9	4.1	7.5	-176.61	7	2.7	3.7	6.1	-116.61
4	5.3	3.5	7.5	-176.61	8	4.7	4.1	8.5	- 56.61

Estes oito conjuntos conformacionais foram fixados em um sistema referencial. A combinação dos volumes de van der Waals de análogos ativos superpostos nestas orientações corretas foi efetuada. Com estas operações mapea-se o espaço que não pode ser ocupado pelo receptor. Os potenciais eletrostáticos (programa *DelPhi*) para vários confórmeros também serão apresentados durante o Simpósio. (CAPES)

ATOMS IN CARBON NANOTUBES

H. Chacham (PQ), F. V. Lapér (PG), J. L. A. Alves (PQ) and M. S. C. Mazzoni (PG).

Departamento de Física, ICEx,UFMG, C.P. 702, 30161 Belo Horizonte, Brazil

Keywords: NANOTUBES, HARTREE-FOCK, ELECTRONIC STRUCTURE.

We present a theoretical study of group-IV atoms (C, Si, Ge, Sn,Pb) entering into carbon nanotubes. Our calculations were performed within the Hartree-Fock approximation. We consider single-layer tubes with open ends. The dangling bonds at the tube edges are saturated by hydrogen atoms. According to our calculations, the interaction between the group -IV atoms and the nanotube is attractive, with a potential barrier at the tube adges. These findings are consistent with experimental results by Ajayan and Iijima¹. We also calculate relativistic corrections to the total energy by means of extended Hueckel calculations parametrized by Hartree-Fock-Dirac calculations. The inclusion of relativistic corrections tends to make the heavier atoms more strongly bound to the nanotube. (CNPq)

1. P. M. Ajayan and S. Iijima, *Nature* **361**,333 (1993).

A NEW APPLICATION OF GAUSSIAN INTEGRAL TRANSFORMS: CONTRACTED BASIS FUNCTIONS APPROPRIATED TO MOLECULES AND METALLIC CLUSTERS.

Erika de C. Bastone (PG), Reinaldo O. Vianna (PQ) and José R. Mohallem(PQ).

Departamento de Física, ICEX,UFGM, C.P. 702, 30161 Belo Horizonte, Brazil.

Keywords: GAUSSIAN INTEGRAL TRANSFORMS, CONTRACTED BASIS FUNCTIONS,
METALLIC CLUSTERS.

We report the development of new gaussian integral transforms one-electron functions. The applications question the disseminated belief of the superiority of Slater type orbitals in molecular calculations. A first successful application of the Bessel $K_\nu(qr)$ function to a molecular system is presented. One of the integral transforms that yields the $0s$ function is used to generate contractions that have a better performance than the usual STO contractions in cases that diffuse functions are needed. Tests on Li_2 with the MO's expanded in a sum of one GTO ($\alpha=1$) and a contraction of 10 GTO's lead to the ground state HF energies (au) of -14,7279 for STO, -14.7458 for $0s$ and -14.7463 for Bessel. Applications will be presented to some Li clusters. (CNPq, Capes, Finep, Fapemig)

ESTUDO DA ESTABILIDADE DE AGLOMERADOS METÁLICOS EM DUAS DIMENSÕES.

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

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

palavras-chaves: AGLOMERADOS METÁLICOS, AGLOMERADOS PLANOS ,INTERAÇÃO AGLOMERADO- SUBSTRATO.

O estudo de aglomerados planos de Li e Al sobre substratos foi feito recentemente por Ray, Rao e Jena [Phys.Rev.B **48**, 14702 (1993)]. Na determinação da geometria dos aglomerados considerou-se o empacotamento sobre planos cristalográficos do substrato .Nesse trabalho, consideramos a otimização da geometria de aglomerados planos de Li com mais de seis átomos em cálculos Hartree-Fock, o que parece mais correto ao se considerar substratos inertes . A possível existência desses aglomerados , em face de serem tridimensionais quando livres , será discutida em termos de interações de Van Der Walls com o substrato.(Fapemig,CNPq, Finep).

EXTENSÃO DO MODELO MOLECULAR A SISTEMAS COULOMBIANOS DE TRÊS CORPOS TIPO ABC.

Luiz Marques de Oliveira (PG) e José R. Mohallem(PQ).

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

palavras-chaves: MODELO MOLECULAR, SISTEMAS COULOMBIANOS, MOLÉCULAS EXÓTICAS

Sistemas coulombianos de três corpos ABC são sistemas de partículas carregadas A e C com mesma carga e B com carga oposta, com interação puramente coulombiana. São os maiores sistemas em que podemos fazer cálculos rigorosos e precisos em mecânica quântica envolvendo correlação entre partículas de massas diferentes. Tratando com sistemas tipicamente moleculares (H_2^+ , HD^+), até os sistemas atômicos (H), passando por sistemas do tipo ($e^- e^- p, p, d, \mu, t$, etc) pretendemos estender a aplicação de um modelo molecular desenvolvido em nosso grupo [J.R .Mohallem, Phys. Rev. A51,3541 (1995)], a estes sistemas, calculando estados S ($J=0$) e P ($J=1$).

(CNPq, Finep, Fapemig)

PAULING'S RESONATING VALENCE BOND THEORY OF METALS. SOME STUDIES ON LITHIUM CLUSTERS

José R. Mohallem (PQ) e Reinaldo O. Vianna (PQ), DF/ICEX, UFMG, CP 702, 30161970, BH/MG,
Antonio C. Pavão (PQ), DQF, UPE e Roy McWeeny (PQ), Università di Pisa, Itália.

keywords: RESONATING VALENCE BOND, LITHIUM CLUSTERS, METALLIC CLUSTERS

We report for the first time fully *ab initio* valence bond (VB) calculations with explicit use of "unsynchronized resonance" structures introduced in 1948 by Linus Pauling [1]. It is shown that resonance involving these structures largely determines the stability and conformation of small Li clusters and gives a qualitative model for predicting most stable geometries and favoured dissociation channels. The theory shows how stability and conformations are related to electronic structures and indicates the origin of "magic numbers". Various discrepancies among the predictions resulting from standard quantum chemical calculations and from the use of a "superatom" model can also be interpreted. As an example of the applications we found that with localized orbitals, the VB calculations with just Kekulé structures does not lead to the square to rhombic distortion in $I_{h,1}$, but including the Pauling structures it deforms correctly. Accurate calculations with delocalized orbitals for the same system lead to the gs binding energies *per atom* (au) of -5.715 with Kekulé and -7.171 with Kekulé plus Pauling structures. This first *ab initio* test of Pauling's resonating VB theory for small metal clusters, confirms the importance of the "metallic orbital" and the highly covalent character of the metal-metal bond. (Fapemig, Finep, CNPq).

1. L. Pauling, Phys. Rev., **54** (1938) 899; Proc. Royal S. London, **A196** (1949) 343.

VALENCE BOND THEORY OF ANIONIC METALLIC LITHIUM CLUSTERS

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

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

Keywords: VB THEORY, ANIONIC CLUSTERS, Li CLUSTERS

We apply Pauling's Resonating Valence Bond Theory [1] to small ($N < 10$) anionic lithium clusters ($[\text{Li}_n]^-$). Our Valence Bond description is capable to predict metallic properties for the system and presents qualitative and quantitative results that are better than the previous Molecular Orbital calculations found in the literature [2]. For Li_3 we got -22,35 for the gs energy (au) with three structures against -22,22 of the CI calculations by Boustani and Koutecky [2]. We infer that the Valence Bond description of anionic systems is advantageous over Molecular Orbital Theory. (CNPq, Finep, Fapemig)

1. L.Pauling, Phys.Rev., **54** (1938) 899; Proc. Royal S. London, **A196** (1949) 343.
2. I.Boustani, J.Koutecky, J.Chem.Phys., **88** (1988) 5657.

VALENCE BOND THEORY OF THE SOLID HYDROGEN METALLIC STATE

Reinaldo O. Vianna (PQ) , José R. Mohallem(PQ) and Hélio Chacham(PQ)

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

Keywords: SOLID HYDROGEN, VALENCE BOND, METALLIC ORBITAL

Solid hydrogen is a material that presents quite interesting properties [1]. For instance, it can have its volume reduced ten times as pressure varies from 0 to 150 GPa. At 150 GPa it presents a metal-insulator transition.

The metallic state of solid hydrogen can be thought as arising from charge transfer between adjacent hydrogen molecules. We apply Pauling's Resonating Valence Bond theory of metals [2] to clusters with 2 to 5 hydrogen molecules in order to investigate such a possibility. At intermolecular separations corresponding to pressures of about 150 GPa our model presents metallic properties.

According to our preliminary calculations, the coefficients of the VB Pauling structures reach a peak at an intermolecular separation of 1.7 Å. We interpret this result as indicative of the insulator-metal transition.

1. H. Chacham, L. M. Falicov and B. Koiller, Phys. Rev. B, **50** (1994) 7195.

2. L. Pauling, Phys. Rev., **54** (1938) 899; Proc. Royal S. London, **A196** (1949) 343.

CORE LEVEL STUDIES OF FREE CLUSTERS

Olle Bjorneholm

Departamento de Fisica, Universidade de Brasilia, Brasilia DF

Clusters, aggregates containing from 3 up to perhaps 100 000 atoms, bridge the gap between the isolated atom and the "infinite" solid. They thus offer a possibility to study the microscopic origin of macroscopic properties, and may also exhibit novel, size-dependent physical and chemical properties. In this contribution, a core level spectroscopical study of free rare gas clusters using synchrotron radiation will be presented. In both the x-ray absorption and the photoelectron spectra clearly separated contributions from the surface and the "bulk" of the clusters were identified. From these, information about the size-dependence of the electronic and geometric structure at the cluster surface were derived using simple models. Furthermore, cluster-specific electronic states were observed. These results suggests that cluster science will be a very interesting field for further experimental and theoretical work in the future.

CORRELAÇÃO ELETRÔNICA E O MÉTODO MONTE CARLO QUÂNTICO

Paulo Hora Acioli (PQ) - Departamento de Física, Universidade de Brasília.

palavras-chaves: Monte Carlo Quântico, Correlação eletrônica e gás de elétrons não homogêneo.

A energia de correlação é uma contribuição pequena, mas muito importante, para a energia total de um sistema eletrônico. Dentre os métodos tradicionais para o estudo de correlação eletrônica podemos citar métodos tais como Coupled Clusters (CC), interação de configurações (CI), teoria de perturbação de muitos corpos, em química quântica, e teoria do funcional da densidade, muito popular em cálculos em estado sólido. Uma alternativa que tem obtido resultados acurados para cálculo de energia de correlação de sistemas, tais como o gás de elétrons homogêneo, átomos, moléculas, sólidos e clusters, é o método Monte Carlo Quântico. Neste método a equação de Schrödinger é transformada em uma equação de difusão, que é simulada usando métodos estocásticos. Neste trabalho revemos aspectos básicos do método Monte Carlo Quântico em duas de suas variações, Monte Carlo variacional (VMC) e de difusão (DMC). Revemos algumas aplicações, tais como cálculo de energia de correlação para o gás de elétrons homogêneo, cálculos em átomos e pequenas moléculas, e o gás de elétrons não homogêneo (superfície metálica no modelo jellium). As energias de correlação obtidas por Ceperley e Alder, parametrizadas por Perdew e Zunger é uma das mais usadas em cálculos do tipo de teoria do funcional da densidade (DFT) na aproximação da densidade local (LDA). Infelizmente o uso da LDA para sistemas não homogêneos é questionável e melhores aproximações são desejadas ou até mesmo necessárias. Neste trabalho apresentamos resultados parciais dos cálculos que realizamos em superfícies metálicas no modelo jellium, que podem servir para obtenção de melhores aproximações do funcional de troca e correlação. Calculamos densidade eletrônica, função trabalho, energia de superfície e função de correlação entre pares para superfície no modelo jellium à densidade correspondente a magnésio ($r_s=2.66$). Desde que existe uma expressão exata do funcional de troca e correlação, em termos da função de correlação entre pares, o conhecimento de tal função perto da superfície pode ser muito útil para a obtenção de aproximações para funcional de troca e correlação que sejam válidas em sistemas não homogêneos. A partir da função de correlação entre pares podemos concluir que o buraco de troca e correlação é aproximadamente esférico em que regiões em que a densidade se aproxima da densidade do sólido e tende a se alongar na direção perpendicular à superfície, à medida que o elétron se aproxima da superfície, demonstrando o caráter anisotrópico dos efeitos de correlação eletrônica neste tipo de sistema.

Entidades financiadoras: CAPES e NSF Grant N^o DMR-91-17822.

LITHIUM PERCHLORATE, AB INITIO STUDY OF THE STRUCTURAL AND SPECTRAL CHANGES ASSOCIATED WITH ION PAIRING

R. Aroca^a, B. Klassen^a and G. A. Nazri^b

^aMaterials and Surface Science Group, University of Windsor, Windsor, Ontario, N9B 4P4, Canada

^bGeneral Motors Research Laboratories, Warren, MI, 48090, USA

The anion ClO_4^- and the ion pair of $\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$ have been studied by *ab initio* quantum chemical methods. Optimized geometries for monodentate, bidentate, and tridentate structures have been determined up to the MP2/6-311+G* level of theory. Vibrational frequencies were determined for the ClO_4^- anion and the $\text{Li}^+\text{ClO}_4^-$ ion-pair up to the HF/6-311+G* level of theory. Comparisons are made with experimental Raman spectra of electrolyte solutions. At the highest level of theory, the bidentate structure was found to be preferred over monodentate or tridentate configurations.

* Author to whom correspondence should be directed.

DENSITY FUNCTIONAL THEORY OF SOLVENT EFFECTS

Renato Contreras and Patricia Pérez

Departamento de Química, Facultad de Ciencias,

Universidad de Chile, Casilla 653-Stgo, Chile.

It is possible to formulate the Reaction Field (RF) theory of solvent effects, by considering the linear response function of Density Functional Theory (DFT) as the starting point. The energy functional for an arbitrary electronic system coupled to a spin-independent electrostatic external field is derived. From this energy functional, the Born expression is recovered for spherically symmetric atomic systems. The extension of the DFT-RF model to molecules is also described. A Kohn-Sham like formalism is proposed to compute solvation energies within a self consistent field frame.

An interesting alternative formulation of the DFT-RF model, obtained by a suitable Legendre transformation in the basic variables (number of electrons N and external potential $\phi(r)$) leaves the solvation energy in terms of the global DFT reactivity indices, chemical potential and chemical hardness. This formulation is very useful for predicting reactivity patterns from gas to solution phase. Some examples will be given to illustrate the model.

THE INTERPLAY BETWEEN SOLUTE SOLVATION AND SOLUTE-SOLUTE INTERACTIONS

T. H. Lilley

Biothermodynamics Laboratory, Chemistry Department and the Krebs Institute for Biomolecular Research, The University, Sheffield S3 7HF,

United Kingdom.

For some years we have been studying the thermodynamic properties of amino acids, peptides, and derivatives of these, mainly in aqueous solutions, but also in other solvent systems. Most of the work we have done has been directed towards obtaining information on the interactions which occur between solvated molecules and relating these to molecular structure. However, we have also pursued some studies, in which attention has been given to thermodynamic expressions of the solvation of isolated molecules.

In much of our work on solute-solute interactions we have directed our attention to the excess properties of solutions and used a Group Additivity approach to rationalise the information obtained. The Group Additivity expression adopted allows the energetics of the interactions of solvated groups to be evaluated. Among other things, we have found that the secondary amide group (CONH) interacts with itself less well than the tertiary amide group (CON) self-interacts. In other words, removal of hydrogen-bonding capacity increases the interaction.

If one considers the hydration of solutes then the enthalpy of hydration i.e. the molar enthalpy change for the transfer of a solute, infinitely dilute in the gas phase, to an infinitely dilute aqueous solution, can also be written in terms of group contributions and we find that the secondary amide group interacts more exothermically with the solvent than does the tertiary amide group.

The indications are, therefore, that the secondary amide group interacts more favourably with water than does the tertiary amide group. The implication of this is that, in consequence, the secondary group will have less tendency to interact with solutes in water than will the tertiary group. Several other examples illustrating what seems to be a general unifying chemical principle on the interplay between the solvation of solutes and their propensity for interaction, will be presented.

ÍNDICE DE AUTORES

A

Abdallah, J., 71
Acioli, P.H., 213
Albuquerque, L.M.M., 32
Alencastro, R.B., 162
Almeida, W.B., 113, 114, 115, 116, 117
Alves, C.N., 179
Alves, J.L.A., 205
Alves, O.L., 57
Andrade, A.V.M., 92
Anjos, P.N.M., 95
Antunes, R., 87
Araujo, R.C.M., 84
Arbilla, G., 32, 33, 34
Armelin, E.A., 165
Aroca, R., 214
Alvars, T.D.Z., 69
Azevedo, J.A.T., 144
Azevedo, W.M., 28, 29, 97

B

Barbosa, A.G.H., 145, 146
Barboza, J.C.S., 63
Barcza, M.V., 63
Barlette, V.E., 68
Barone, P.M.V.B., 4, 5, 12
Barrak, E.R., 13
Bastone, E.C., 206
Bauerfeldt, G.F., 34
Bechepeche, A.P., 123
Belchior, J.C., 192, 193
Beratan, D., 173
Bielschowsky, C.E., 31, 105
Bisch, P.M., 50
Bjornholm, O., 212
Blaszkowski, S.R., 157, 159
Bohland-Filho, J., 147
Booksh, K.S., 197
Borges Jr., I., 105
Borin, A.C., 73
Borin, J.A., 38, 39
Boyle, A., 19, 20, 106
Braga, C.F., 199
Braga, J.P., 112, 193
Braga, M., 78, 79, 90
Braga, S.F., 4
Brescansin, L.M., 130, 131, 134, 174
Brito, A.N., 182
Bruni, A.T., 194
Bruns, R.E., 15, 55, 64, 65, 81, 83
Bulhoes, L.O.S., 118, 124

C

Cabral, C.B., 91

Caldas, M.J., 7
Camargo, A.C., 122
Camilo Jr., A., 5, 9, 10
Campos, A.F., 89
Canuto, S., 2
Cardoso, M.J.E.M., 35, 142
Cardoso, S.P., 26
Carneiro, J.W.M., 26, 27, 63
Carvalho, C.R.C., 177
Castro, S.C., 13
Chacham, H., 205, 211
Chahine, J., 101
Clark, R.E.H., 71
Contreras, R., 215
Cordeiro, J.M.M., 195
Costa Jr., N.B., 92, 96
Costa, L.S., 102
Costa, M.C.A., 154, 155
Coulinho-Neto, M.D., 198
Cruz, J.C.D., 201
Csanak, G., 71
Custodio, R., 66, 69, 74, 75, 76, 99, 100, 152, 153

D

Dantas, S.O., 4, 6, 12
Dal Pino Jr., A., 53
Dardenne, L.E., 51
Davidson, E.R., 190
Degreve, L., 37, 45, 46, 47, 48, 49
De Paoli, M.A., 19, 20, 106
Dias, G.H.M., 155
Dias, N.L., 151
Donate, P.M., 164, 165, 166
Duarte, M.A., 45

E

Eberlin, M.N., 58, 59, 60, 61
Emerenciano, V.P., 172
Esteves, P.M., 143
Estrin, D.A., 22

F

Farah, J.P.S., 52, 172
Faria, G.J.C., 105
Farias, P.M.A., 110, 111
Fernandez-Serra, 17
Ferreira, M.M.C., 197
Ferreira, R., 94, 95
Filho, E.A.S., 36
Filho, H.P.M., 15
Filho, N.L.D., 120
Florianio, W., 156
Fonseca, T.L., 178
Fossey, M.A., 101
Fouraux, E.M., 31
Fraguito, H.L., 3
Franco, D.W., 121
Freitas, L.C.G., 67, 68, 175, 185, 194, 195

Fujimoto, M.M., 130, 131, 134, 135, 136, 141

G

Galembeck, S.E., 163, 164, 165, 166
Galvao, D.S., 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12
Gama, A.A.S., 198
Gambardella, M.T.P., 150
Garbujo, F.L.L., 67
Gardiol, P., 98
Garrido, F.M.S., 57
Gaudio, A.C., 156
Gemal, A.L., 204
Germano, J.S.E., 54
Giordan, M., 74, 152, 153
Goncalves, C.P., 207
Goncalves, P.F.B., 168
Goncalves, R.R., 72
Gozzo, F.C., 58, 59
Guadagnini, P.H., 64, 65, 66
Guimaraes, C.R.W., 162
Guimaraes, T.C.F., 88

H

Hollauer, E., 22, 24, 25
Homem, M.G.P., 139

I

Iga, I., 11, 135, 136, 137, 138, 139, 140, 141
Ishiki, H.M., 164
Ito, A.S., 50

J

Jardim, I.N., 180
Johnston, R.L., 23
Jorge, F.E., 186, 187
Jornada, J.A.H., 170

K

Kirtman, B., 177
Klassen, B., 214
Kowalski, B.R., 197
Kroin, T., 133

L

Ladanyi, B.M., 40, 41, 43
Laks, B., 108
Laper, F.V., 205
Lara, O., 135, 136
Leao, M.B.C., 77, 86
Leite, E.R., 119, 122, 126
Leite, V.M., 85
Lemes, M.R., 53
Lilley, T.H., 216
Lima, E., 78
Lima, G.A.R., 52, 172
Lima, J.B., 121
Lima, M.A.P., 54, 62, 70
Lima, W.R., 21
Lino, J.L.S., 62

Lins, R.D., 94, 95
Livotto, P.R., 168
Longo, E., 118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125,
126, 127, 128
Longo, R.L., 80, 82, 85, 92, 199
Lopes, J.C.D., 201
Lopes, L., 172
Lopes, M.C.A., 11
Lopez, L.E.E., 184
Lourenzoni, M.R., 44
Lucena Jr., J.R., 29, 97

M

Machado, A.B., 182
Machado, A.E.A., 90
Machado, A.M., 129, 130
Machado, F.B.C., 189, 190, 191
Machado, L.E., 129, 130, 131, 132, 133, 134, 174
Maciel, J., 104
Maia, E.R., 204
Makiuchi, N., 51
Malbouisson, L.A., 51
Malta, O.M.L., 72
Marinez, L.E.B., 7, 8
Marone, I., 23
Marques, A.S., 28, 29, 30, 97
Marques, G.S.S., 28, 29, 97
Martins, J.B.L., 118, 121
Martins, R.J., 35
Massabni, A.M.G., 72
Mazzoni, S.C., 205
McWeeny, R., 209
Medeiros, V.M., 89
Melo, C.P., 176, 177, 178
Mendes, C.L.O., 142
Meneses, G.D., 71
Mercadante, R., 160
Michelin, S.E., 133
Miglio, H.S., 140
Mihill, H., 104
Milani, D.M., 126, 128
Miller, J., 93
Miranda-Neto, J.A., 111
Mohallem, J.R., 206, 207, 208, 209, 210, 211
Moliner, V., 200
Monte, S.A., 78
Monzani, A.L., 132
Moraes, F., 111
Moraes, L.A.B., 61
Morgon, N.H., 74, 75, 106, 107
Mota, C.J.A., 143
Moura, G.L.C., 93, 198
Mourera, M., 127
Mundim, K.C., 50
Mundim, S.P., 104
Murrell, J.N., 23, 192

Mu-Tao, L., 129, 130, 131, 132, 133, 134, 135,
136, 141, 174

N

Nascimento, I. C., 69
Nascimento, M. A. C., 143, 144, 145, 146, 157,
158
Nascimento, P. G. B. D., 163
Nascimento, R. S. V., 146
Nazri, G. A., 214
Nero, J., 108
Neto, B. B., 64, 83, 84
Neto, J. J. S., 21, 102, 103, 182, 183, 184
Neto, J. R., 101
Neto, L. A. S., 149
Neto, M. O., 16
Neto, O. R., 191
Nunes, V. P., 48

O

Olabe, J. A., 22
Oliveira, A. E., 55
Oliveira, J. B. L., 28, 97
Oliveira, L. M., 208

P

Padua, A., 111
Pavao, A. C., 76, 77, 86, 88, 91, 209
Pereira, G. K., 166
Perez, P., 215
Peppe, C., 127
Perottoni, C. A., 170
Pickholz, M. A., 109
Pimentel, A. S., 33
Pimpim, R. S., 60
Pinheiro, C. S., 181
Pinheiro, J. C., 179, 180
Pires, J. M., 36, 156
Planas, S. A., 3
Pliego Jr., J. R., 112, 113, 117
Politi, J. R. S., 185
Possiano, C. R., 31
Profeti, D., 48
Prudente, F. V., 103

Q

Queiroz, A. A. A., 13
Quina, F. H., 52
Quintale Jr., 45, 46, 47
Quintao, A. D., 210
Quintella, C. M., 104

R

Ramos, M. N., 81, 83, 84
Reis, L. M., 161
Resende, S. M., 113, 114, 115, 117
Ribeiro, E. M. S., 131
Ribeiro, S. J. L., 72
Riveros, J. M., 107

Rocha, A. B., 31
Rocha Filho, T. M., 183
Rocha, W. R., 116, 117
Rodrigues, B. L., 150
Rodrigues, E., 150
Ruiz, I. R., 123
Ruiz, M. B., 17

S

Sa, A. J. L. S., 128
Sa, G. F., 92
Salahub, D. R., 171
Saleh, A. M., 14
Sambrano, J. R., 126
Sanchez, I. P., 137, 138
Santana, S. R., 82
Santen, R. A., 157, 159
Santos, C. C. M., 101
Santos, C. O. P., 123
Santos, D. A., 9
Santos, F. M., 57
Santos, H. F., 117
Santos, J. D., 119, 120, 122, 124, 127, 128
Santos, J. M. T., 99, 100
Santos, M. C., 3, 6, 9, 14, 109, 147
Santos, R. F., 204
Sartori, C. S., 70
Scarminio, I. S., 64
Schilling, P., 56
Schor, H. H. R., 202, 203
Seidl, P. R., 27
Sensato, F. R., 118, 124
Serra, A. A., 63
Silva, A. B. F., 179, 180, 186, 187, 188
Silva, C. O., 144
Silva, E. C., 32, 142, 144
Silva, E. P., 54
Silva, F. C. M., 202, 203
Silva, F. L. B., 161
Silva, G. M., 181
Silva, J. B. P., 81, 83
Silva, L. B., 175
Silva, S. L., 188
Silveira, E., 31
Silveira, E. F., 1
Simas, A. M., 92, 93, 96
Skaf, M. S., 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44
Slep, L. D., 22
Smeyers, Y. G., 17
Soares, T. A., 94, 95
Sobrinho, A. A., 129
Soltz, D., 19
Sorrilha, A. E. P. M., 59, 60
Sosa, R. M., 98
Souza, A. C. A., 56
Souza, A. R., 161
Souza, F. N., 86

Souza, G. G. B., 56, 104
Souza, H. F., 28, 29, 97
Souza, M. C., 30
Srivastava, R. M., 87
Stamato, F. M. L. G., 200
Stassen, H., 167
Steele, W. A., 167
Stefani, V., 168
Subramanian, N., 89
Subramanian, S., 148
Szentpaly, L., 196

T

Taft, C. A., 27, 88
Takahata, Y., 18, 154
Takakura, F. I., 4
Tapia, O., 200
Taveira, A. M. A., 134
Taylor, P. R., 169
Teixeira, F. E. C., 144
Tostes, J. G. R., 27
Treu Jr., O., 123
Trsic, M., 148, 149, 150, 160, 179, 180, 188

U

Umeda, E., 46
Ursini, C. V., 155

V

Varela, J. A., 119, 122, 123, 125, 126
Vasconcellos, L. A. S., 128
Vechi, S. M., 49
Vianna, J. D. M., 51
Vianna, R. O., 206, 207, 209, 210, 211

X

Xavier Jr., I. M., 110, 111
Xavier, L. A., 137, 138

Z

Zacharias, C. R., 53