

Fig. 1

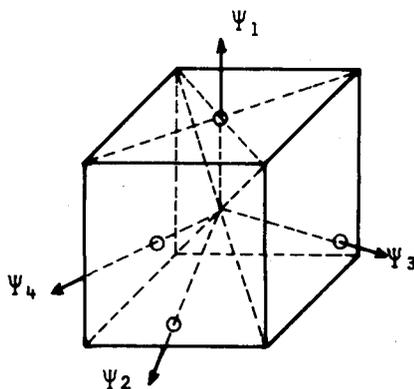


Fig. 2

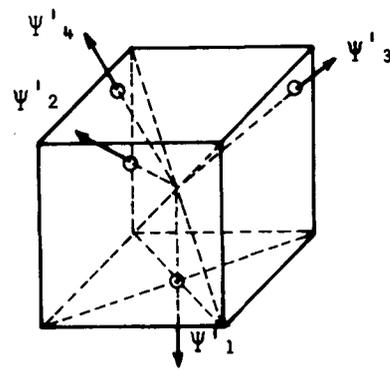


Fig. 3

A figura 1 mostra a correlação de coordenadas (xyz e $r\theta\phi$).

Inscreveram-se os resultados em cubos, para uma melhor visualização (figuras 2 e 3), obedecendo os valores dos ângulos acima relacionados e a orientação das coordenadas da figura 1.

Para a interpretação do fenômeno, deve-se lembrar em primeiro lugar que uma hibridização resulta da fusão de orbitais atômicos, através de uma troca sincrônica de funções de onda (amplitudes). O que houve, então, foi uma alteração na função de onda Ψ_{pz} , passando de um conjunto de funções de onda híbridas para outro, isto é, de um sistema de sincronismo para outro. Ocorreu, assim, a inversão configuracional do carbono tetraédrico ou sp^3 .

REFERÊNCIAS

- 1 Lowry, T.H.; Richardson, K.S.; Mechanism and Theory in Organic Chemistry; 2nd ed.; Harper & Row; New York (1981) p. 291.
- 2 March, J.; Advanced Organic Chemistry; 2nd ed.; McGraw-Hill Kogakusha; Tokyo (1977) p. 265.
- 3 Durrant, P.J.; Durrant, B.; Introduction to Advanced Inorganic Chemistry; Longmans, Green and Co. Ltd.; London (1966) p. 145 e 149.
- 4 Schneider, I.; Química Quântica; Meridional EMMA; Porto Alegre (1976) p. 88 e 101.
- 5 Schneider, I.; Química Nova (1979) 2, 168.

ARTIGO

FORÇA DO OSCILADOR GENERALIZADA PARA O N_2

Carlos E. Bielschowsky^a, Marco A.C. Nascimento^a e Eduardo Hollauer^b

^a Instituto de Química - UFRJ - Departamento de Físico-Química
Cidade Universitária, CT Bloco A; 21910 - Rio de Janeiro (RJ)

^b Instituto de Química da UFF - Morro do Valonguinho; 42001 - Niterói (RJ)

Recebido em 04/01/89

ABSTRACT

Generalized Oscillator Strengths (GOS) and Optical Oscillator Strengths (OOS) have been calculated for the electron impact excitation of the $X^1\Sigma_g^+$ state of the N_2 molecule to the $b'^1\Sigma_u^+$, $c'^1\Sigma_u^+$, $b^1\Pi_u$, $c^1\Pi_u$ and $o^1\Pi_u$

electronic excited states, in the Born-Ochkur-Bonham approximation, using highly correlated CI wave functions, including up to quadruple excitations from the respective reference configurations. The results are compared with other theoretical calculations and with the available experimental values.

1. INTRODUÇÃO

Os processos de excitação e ionização da molécula de N_2 , por impacto de elétrons, desempenham um importante papel na compreensão de fenômenos atmosféricos, tais como aurora boreal. Isto se deve por ser esta molécula um dos principais constituintes da atmosfera até altitudes de cerca de 200 km. Além disso, estes processos têm importância em fenômenos relacionados com a química do meio interestelar, com a composição de cometas e com a opacidade das estrelas.

O espectro de perda de energia desta molécula, na região entre 10 e 15 eV, é composto de diversas bandas vibracionais, associadas principalmente a cinco transições eletrônicas discretas, permitidas por regras de seleção de dipolo. Essas transições ligam o estado fundamental ($X^1\Sigma_g^+$) aos estados finais $b'^1\Sigma_u^+$, $c'^1\Sigma_u^+$, $b^1\Pi_u$, $c^1\Pi_u$ e $o^1\Pi_u$.

Estes processos foram objeto de diversos trabalhos experimentais e teóricos, para energias de impacto inferiores a 100 eV. Experimentalmente Chutjian et al.¹ determinaram a seção de choque diferencial (SCD) para cada um desses processos, através de espectros com boa resolução em energia. Além disto, foi medida a variação relativa das intensidades em função do ângulo de espalhamento para alguns destes processos^{2,3}. Teoricamente, determinaram-se as SCDs para os processos de excitação do estado fundamental aos estados $b'^1\Sigma_u^+$ e $c'^1\Sigma_u^+$, com o método de Ondas Distorcidas⁴ utilizando funções de onda moleculares obtidas pelo método de Interação de Configurações (CI), incluindo-se apenas excitações simples.

Para maiores energias de impacto, a situação atual é bem diferente. Experimentalmente apenas espectros com baixa resolução em energia foram determinados (largura a meia altura de 0,6 eV). Nesta condição experimental os espectros na região entre 10 e 15 eV, em perda de energia, mostram apenas duas bandas, compostas basicamente de diversas transições vibrônicas, aos estados finais acima mencionados.

Esta experiência foi primeiramente realizada por Silverman et al.⁵ que determinaram a intensidade de cada banda em função do ângulo de espalhamento, convertendo posteriormente seus resultados em Força do Oscilador Generalizada (FOG). Mais recentemente Lucas⁶ determinou a variação angular da área destas duas bandas, convertendo estes resultados em FOG. Os resultados determinados desta forma estão relacionados basicamente com a soma das FOGs para cada um dos processos de excitação mencionados.

Teoricamente, as SCDs e FOGs foram determinadas apenas na aproximação de Born-Ochkur-Bonham^{7,8} utilizando funções de onda moleculares Hartree-Fock (HF) para descrever o alvo. Sabe-se⁹ que na descrição de alguns dos estados excitados é necessário levar em conta a correlação eletrônica. Em consequência, conforme mencionado no trabalho de Chung e Lin⁷, os resultados teóricos, calculados com funções de onda HF, podem estar sujeitos a erros superiores a 100%.

No presente trabalho determinamos a FOG para cada um dos processos mencionados, na aproximação de Born-Ochkur-Bonham, utilizando funções de onda CI para

descrever os estados fundamental e excitados do alvo. As funções de onda CI incluem até excitações quádruplas num espaço variacional formado por 21 orbitais moleculares. A soma das FOGs obtidas desta maneira, para cada um dos cinco processos de excitação, é comparada com os resultados experimentais de Lucas⁶. Determinamos também a Força do Oscilador Ótico (FOO) para estes processos, e os comparamos com diversos valores experimentais e teóricos^{4,10-13}.

2. METODOLOGIA

As FOGs para os diversos processos de excitação foram determinadas utilizando tanto funções de onda moleculares HF quanto CI, representadas em base gaussiana cartesiana. Escolhemos uma base suficientemente flexível para descrever todos os estados excitados considerados, bem como o estado fundamental. Tomando como ponto de partida a base (10s,6p)/[5s/4p] determinada por Dunning¹⁴, construímos a base (12s, 7p, 1d)/[9s, 5p, 1d] mostrada na tabela 1. Nesta base, a energia do estado fundamental, em nível HF, é de 109,968 hartrees.

Nos cálculos em nível CI, o espaço variacional foi formado pelos sete (7) orbitais moleculares ocupados, acrescidos de orbitais virtuais de simetrias $\sigma_g(2)$, $\sigma_u(2)$, $\pi_g(6)$ e $\pi_u(4)$, num total de 21 orbitais moleculares. As funções de onda para os estados fundamental e excitados foram

Tabela 1. Base (12s, 7p, 1d)/[9s, 5p, 1d]

As linhas sólidas indicam o esquema de contração. Os coeficientes não relacionados são iguais a 1,0

Tipo de função	Expoente	Coefficiente
s	5909,4400	0,002004
	877,45100	0,015310
	204,74900	0,074293
	59,83760	0,253364
	<hr/>	
	19,998100	
	7,192700	
	2,686000	
	0,700000	
	0,213300	
	0,126500	
	0,028000	
	0,011540	
	p	26,786000
5,956400		0,116407
1,707400		0,390110
<hr/>		
d	0,531400	
	0,155400	
	0,052286	
	0,012950	
	0,760000	

determinadas permitindo-se excitações simples, duplas, triplas e quádruplas (SDTQ), dos sete (7) orbitais ocupados aos quatorze (14) orbitais virtuais, limitando-se entretanto, a duas, o número máximo de excitações provenientes do sub-espaço formado pelos três orbitais mais internos ($1\sigma_g$, $1\sigma_u$, e $2\sigma_g$). O número final de configurações geradas foi de aproximadamente 4000 por simetria.

Para os estados finais de simetria Σ_u calculamos a FOG para os processos de excitação do estado fundamental aos estados $b'^1\Sigma_u^+$ e $c'^1\Sigma_u^+$ sendo o primeiro destes mais intenso. A maior contribuição para a FOG deste processo, $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b'^1\Sigma_u^+$, advém da configuração correspondente a uma excitação simples de um elétron do orbital $1\pi_u$ ao orbital $1\pi_g$. Para descrever bem este processo, o espaço virtual para aqueles estados foi construído com a técnica de orbitais virtuais melhorados (IVO), de Hunt e Goddard¹⁵, considerando excitações a partir do orbital $1\pi_u$.

Para estados finais de simetria Π_u , calculamos a FOG para excitações do estado fundamental aos estados finais $b^1\Pi_u$, $c^1\Pi_u$ e $o^1\Pi_u$, sendo o primeiro desses o mais intenso. A maior contribuição para a FOG deste processo, $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^1\Pi_u$, vem da configuração correspondente à excitação de um elétron do orbital $2\sigma_u$ ao $1\pi_g$. Como decorrência, o espaço virtual foi construído com IVOs obtidos a partir de excitações do orbital $2\sigma_u$.

Não incluímos correções no sentido de levar em consideração as observadas perturbações vibracionais de alguns dos processos considerados^{9,11}.

Para os cálculos das FOGs construímos um código computacional que permite, em princípio, a determinação da FOG, na aproximação de Born-Ochkur-Bonham, para qualquer tipo de alvo (de átomos a moléculas poliatômicas não lineares) utilizando tanto funções de onda HF quanto CI, com qualquer grau de correlação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

a) Força do Oscilador Ótico

Entre as diversas medidas experimentais, Guntler et al.¹¹ com fonte sincrotron, e Carter¹⁰ com fonte convencional, determinaram a FOO para um grande número de transições vibrônicas nesta região do espectro. Zipf e Gormen¹² determinaram a FOO para a transição $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^1\Pi_u$.

Resultados teóricos para FOO dos processos $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow b'^1\Sigma_u^+$ e $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c'^1\Sigma_u^+$ foram obtidos por Lee e McKoy⁴ e Hazi¹³ com funções de onda moleculares CI, incluindo apenas excitações simples.

A FOO para a soma dos processos considerados neste trabalho foi determinado por Lucas⁶, que obteve um valor de 1,20. Este valor está em acordo com nosso resultado teórico de 1,24.

A tabela 2 mostra os resultados para a FOO e energia de excitação obtidos no presente trabalho, comparados

Tabela 2.

	Este Trabalho C.I.	Este Trabalho H.F.	Ref. (4) C.I.	Ref. (4) H.F.	Ref. (13) C.I.	Ref. (11) exp.	Ref. (12) exp.	Ref. (9) exp.	Ref. (10) exp.	Ref. (6) exp.
$b'^1\Sigma_u^+$	ΔE	15.7	13.6	15.4	16.8	15.2	14.1	—	14.4	—
	F.O.O.	0.31	0.62	0.34	0.67	0.47	0.32	—	—	0.18
$c'^1\Sigma_u^+$	ΔE	14.8	13.5	14.5	15.3	12.8	12.9	—	12.9	—
	F.O.O.	0.26	0.06	0.23	0.02	0.11	0.19	—	0.14	0.07
$b^1\Pi_u$	ΔE	14.4	16.1	—	—	—	12.8	—	—	—
	F.O.O.	0.43	0.68	—	—	—	0.46	0.28	—	0.17
$c^1\Pi_u$	ΔE	14.9	13.5	—	—	—	12.9	—	—	—
	F.O.O.	0.09	0.07	—	—	—	0.16	—	—	0.08
$o^1\Pi_u$	ΔE	14.1	—	—	—	—	13.6	—	—	—
	F.O.O.	0.15	0.11	—	—	—	0.10	—	—	—
Soma da FOO das 5 Transições	1.24	1.54	—	—	—	—	—	—	—	1.20

Tabela 3

Força do Oscilador Generalizada (FOG)

θ	F.O.O.											
		0.5	1.7	3.0	4.0	5.0	7.0	8.0	11.0	14.2	19.0	
K^2 (u.a.)		0.008	0.066	0.20	0.36	0.56	1.09	1.42	2.69	4.47	7.96	
$b' \Sigma_u^+$	C.I.	0.31	0.29	0.26	0.21	0.17	0.12	0.058	0.038	0.0998	0.002	0.001
	H.F.	0.62	0.60	0.56	0.45	0.35	0.26	0.13	0.087	0.025	0.003	0.0004
$c' \Sigma_u^+$	C.I.	0.26	0.23	0.18	0.11	0.06	0.03	0.003	0.0008	0.0003	0.0004	0.0003
	H.F.	0.06	0.056	0.051	0.01	0.005	0.008	0.01	0.02	0.01		
$b^1 \Pi_u$	C.I.	0.43	0.41	0.38	0.33	0.28	0.23	0.13	0.10	0.04	0.018	0.006
	H.F.	0.68	0.67	0.62	0.53	0.43	0.34	0.20	0.14	0.06	0.025	0.007
$c^1 \Pi_u$	C.I.	0.09	0.08	0.06	0.03	0.02	0.01	0.002	0.001	0.0002	0.00006	0.00007
	H.F.	0.07	0.06	0.05		0.014	0.005	0.0004	0.0001	0.00004	0.00001	0.00001
$0^1 \Pi_u$	C.I.	0.154	0.15	0.12	0.07	0.04	0.02	0.002	0.0002	0.0007	0.0008	0.0002
	H.F.	0.11	0.10	0.09		0.027	0.01	0.008	0.0003	0.001	0.0007	0.0002

com diversos resultados experimentais e teóricos. Os resultados de Guntler et al.¹¹ foram renormalizados pelo valor de 1,20, determinado por Lucas⁶ para a soma dos valores das FOO. Podemos observar um bom acordo entre os resultados do presente trabalho e os resultados experimentais renormalizados de Guntler et al.¹¹, exceto para o processo $X^1 \Sigma_g^+ \rightarrow c^1 \Pi_u$, que tem uma contribuição pequena para a FOO total. Observa-se também um bom acordo com os resultados teóricos de Lee e McKoy⁴ para os processos $X^1 \Sigma_g^+ \rightarrow b^1 \Sigma_u^+$ e $c^1 \Sigma_u^+$. De fato, estes estados são basicamente descritos por uma mistura de duas configurações, $2\sigma_u^2 3\sigma_g^2 1\pi_u^3 1\pi_g^1$ e $2\sigma_u^2 3\sigma_g^1 1\pi_u^4 3\sigma_u^1$, ambas correspondendo a excitações simples, o que explica o acordo entre nossos resultados, obtidos em nível CI (SDTQ), com os resultados de Lee e McKoy⁴, que incluem somente excitações simples. Entretanto para os estados finais de simetria Π_u , configurações correspondentes a excitações duplas já apresentam importantes contribuições.

A tabela 2 mostra também que os valores teóricos para a FOO obtidos com funções de onda HF apresentam-se em desacordo tanto com os resultados teóricos obtidos em nível CI, quanto com resultados experimentais.

No que concerne às energias de transição, observamos da tabela 3 que os valores obtidos com funções de onda CI, são sempre um pouco maiores do que os valores experimentais. Se compararmos os resultados obtidos por Lee e McKoy⁴, em nível HF e CI (S), podemos concluir que efeitos de relaxação são extremamente importantes na descrição dos estados excitados. Como as bases utilizadas em nosso trabalho e no de Lee e McKoy⁴ são de qualidade comparável, poderíamos esperar o mesmo tipo de

comportamento caso realizássemos um cálculo CI que incluísse apenas excitações simples. No entanto, quando introduzimos correlação, os resultados de energia de transição pioram consideravelmente. Isto se deve ao fato de estarmos utilizando orbitais otimizados para o estado fundamental na representação dos estados excitados. Com isso, e também devido ao caráter limitado do cálculo CI, o estado fundamental fica melhor descrito.

b) Força do Oscilador Generalizada

Na tabela 3 mostramos os resultados das FOGs dos cinco processos de excitação considerados, para vários valores do quadrado do momento transferido (K^2), obtidos tanto com funções de onda HF quanto CI.

Conforme esperado, observa-se um grande desacordo entre os resultados em nível HF e CI, indicando claramente que efeitos de correlação são importantes na descrição dos estados envolvidos nos processos.

Infelizmente não se dispõe de resultados experimentais para a FOG de cada um dos processos considerados. Pode-se, entretanto, comparar a soma dos resultados teóricos das FOGs com os resultados experimentais. Na figura 1 os resultados teóricos da FOG, obtidos com funções de onda HF e CI, para a soma dos processos considerados, são comparados com os resultados experimentais de Lucas⁶. Observa-se um bom acordo entre os resultados teóricos em nível CI e os resultados experimentais, para valores pequenos de K^2 . Os resultados obtidos em nível HF mostram um desacordo de cerca de 100%.

Para valores maiores de K^2 , os resultados teóricos, mesmo os obtidos em nível CI, começam a divergir dos resul-

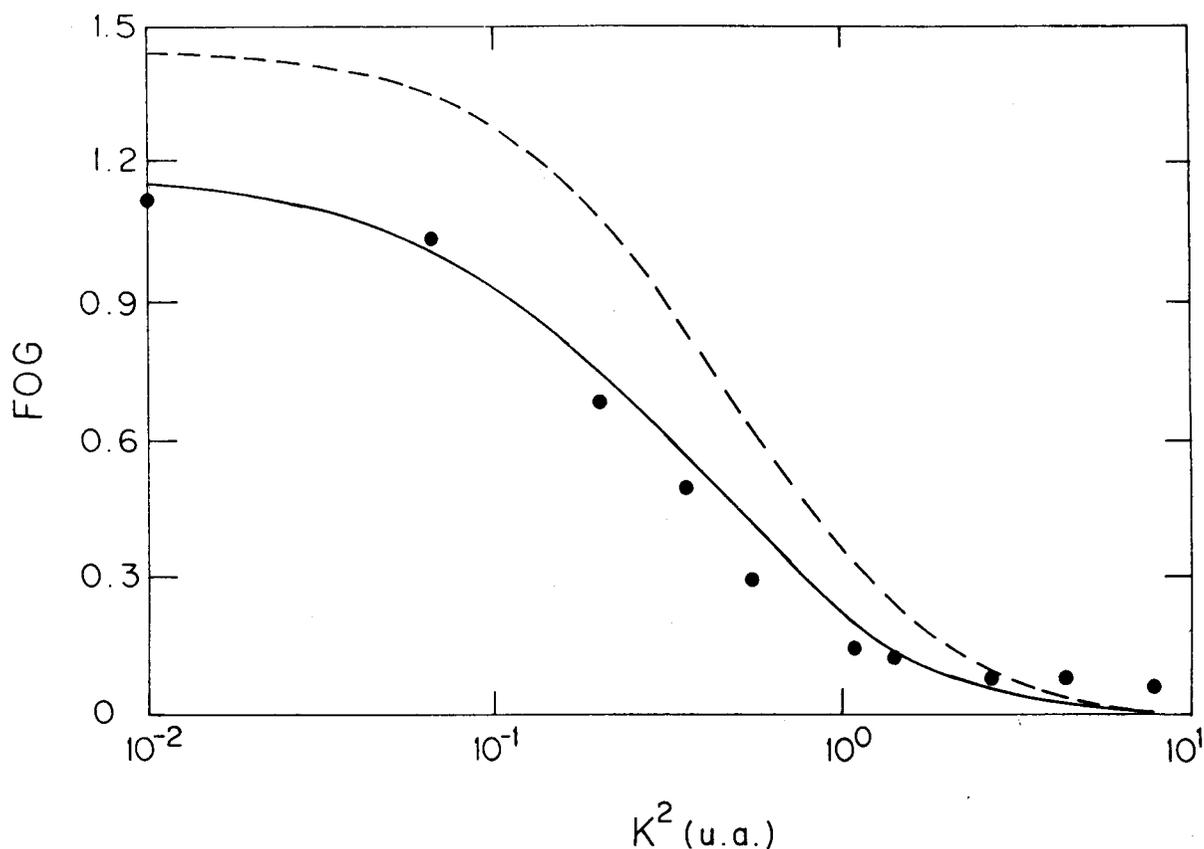


Figura 1. Soma da Força do Oscilador Generalizada (FOG) para excitação do estado fundamental aos seguintes estados finais: $b^1\Sigma_u^+$, $c^1\Sigma_u^+$, $b^1\Pi_u$, $c^1\Pi_u$ e $o^1\Pi_u$: (—) Born - CI (este trabalho); (...) Born-HF (este trabalho); (●) resultados experimentais (ref. 6)

tados experimentais. Este comportamento, característico da Primeira Aproximação de Born, tem sido encontrado em diversos outros casos estudados^{16,17}. Ele decorre provavelmente do fato de que maiores valores de K^2 correspondem a maior penetração do elétron incidente na nuvem eletrônica do alvo, ou seja, a maior interação entre o projétil e o alvo. Neste caso, termos de ordem mais alta na série de Born deverão apresentar contribuições não desprezíveis. Portanto, a menos que levemos em conta esses termos, de pouco adiantará qualquer tentativa de se melhorar a qualidade das funções de ondas empregadas.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos, tanto para as forças do oscilador ótico (FOO) quanto para as forças do oscilador generalizadas (FOG), mostram claramente a necessidade de se considerar efeitos de relaxação e correlação na descrição do alvo. Diferenças de até 100% são observadas em cálculos com funções de onda Hartree-Fock (HF) e correlacionadas (CI).

Os valores calculados para a FOO de cada um dos processos considerados, apresentam um bom acordo com os valores experimentais, exceto para o processo $X^1\Sigma_g^+ \rightarrow c^1\Pi_u$, que pouco contribui para a FOO total.

A soma das FOGs de cada um dos processos considerados mostra um bom acordo com o valor obtido experimentalmente, para pequenos valores de K^2 . Para valores maiores de K^2 os resultados teóricos, mesmo os obtidos em nível CI, começam a divergir dos resultados experimentais, indicando, possivelmente, a necessidade de inclusão de termos de ordem mais alta na série de Born.

REFERÊNCIAS

- Chutjian, A.; Cartwright, D.C.; Trajmar, S.; *Phys. Rev. A* (1977) 16, 1052.
- Lassetre, E.N.; Skerbelle, A.; Dillon, M.A.; Ross, K.J.; *J. Chem. Phys.* (1968) 48, 5066.
- Williams III, A.J.; Doering, J.P.; *J. Chem. Phys.* (1969) 51, 2859.
- Mu-Tao, L.; McKoy, U.; *Phys. Rev. A* (1983) 28, 697.
- Silverman, S.M.; Lassetre, E.N.; *J. Chem. Phys.* (1965) 42, 3420.
- Lucas, C.A. — "Excitação Eletrônica da molécula de N_2 através do impacto de elétrons de 1 K e V", Tese de Mestrado, Instituto de Química, UFRJ (1984).
- Chung, S.; Lin, C.C.; *Phys. Rev. A* (1972) 6, 988.
- Domenicucci, A.G.; Miller, K.J.; *J. Chem. Phys.* (1977) 66, 3927.

- ⁹ Dressler, K.; *Can. J. Phys.* (1969) 47, 547.
¹⁰ Carter, U.L.; *J. Chem. Phys.* (1972) 56, 4195.
¹¹ Guntler, P.; Saile, V.; Koch, E.E.; *J. Chem. Phys. Lett.* (1977) 48, 245.
¹² Zipf, E.C.; Gorman, M.R.; *J. Chem. Phys.* (1980) 73, 813.
¹³ Hazi, A.U.; *Phys. Rev. A* (1981) 23, 2232.
¹⁴ Dunning, T.H.; *J. Chem. Phys.* (1971) 55, 716.
¹⁵ Hunt, W.J.; Goddard III, W.A.; *Chem. Phys. Lett* (1969) 3, 414.
¹⁶ Bielschowsky, C.E.; Souza, G.G.B.; Lucas, C.A.; Rober-ty, H.M.B.; *Phys. Rev. A* (1988) 38, 3405.
¹⁷ Bielschowsky, C.E.; Nascimento, M.A.C.; Hollauer, E.; resultados não publicados.

ARTIGO

SÍNTESE TOTAL DE UM SESQUITERPENO NATURAL ISOLADO DE *Aplysia brasiliana*. SÍNTESE ENANTIOESPECÍFICA DO (+) -BRASILENOL.

Eliezer J. Barreiro,^{a,*} Fernando A.S. Coelho,^a Paulo R.R. Costa,^c
Andrew E. Greene^b e Antonio A. Serra^b

^a Departamento de Tecnologia Farmacêutica, Faculdade de Farmácia;
Universidade Federal do Rio de Janeiro;

^b LEDSS-3, Université Joseph Fourier de Grenoble, França;

^c Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, Universidade Federal do Rio de Janeiro (RJ)

Recebido em 22/02/89

ABSTRACT

Brasilenol, a metabolite isolated from both *Aplysia brasiliana* and *Laurentia obtusa*, has been synthesized in natural and racemic form. The racemic synthesis confirms the structure and relative stereochemistry of the natural compound. The enantiospecific synthesis confirms the absolute configuration of the natural sesquiterpene.

INTRODUÇÃO

As substâncias naturais isoladas de diversos organismos marinhos são numericamente inferiores àquelas de origem terrestre. Apresentam características estruturais particulares, atraindo o interesse de diversos grupos de químicos orgânicos sintéticos, seja por suas propriedades biológicas, seja pelo próprio desafio acadêmico que algumas representam².

Os moluscos têm fornecido inúmeras substâncias atraentes, sendo que da lesma-marinha do gen. *Aplysia* foram isolados: o derivado trihalogenado acetilênico (1)³, ativo ao nível do sistema nervoso central; a aplisina-20 (2)^{4,5}, um diterpeno; o dactilol (3)⁶, um álcool insaturado sesquiterpênico com um esqueleto do tipo bicíclico [6.3.0] undecano, representando a classe dos poitanos. A espécie *A. brasiliana*, uma lesma-do-mar que habita o Caribe e as águas temperadas do Atlântico Sul, tem fornecido substâncias

como brasileína (4)⁷, um éter-acetilênico clorado que tem sido responsabilizado como uma substância de defesa contra predadores. Nesta mesma espécie foram encontrados os derivados (5)⁸ e (6)⁹, um alenobromado denominado panaceno¹⁰ e um terpeno bromado com esqueleto eudesmano, respectivamente, tendo sido atribuídas a ambos as mesmas propriedades de (4). Fenical e colaboradores isolaram desta espécie um álcool sesquiterpênico com novo esqueleto não-isoprenóide, denominando-o brasilenol (7).¹¹ Esta substância ocorre nas glândulas digestivas do animal junto com diversos outros metabólitos secundários, aos quais tem sido atribuídas propriedades protetoras, fazendo efetivamente parte do sistema de proteção do molusco contra predadores⁷. A conhecida simbiose existente entre lesmas-marinhas deste gênero e algas vermelhas ou verdes tem permitido antecipar-se a possibilidade do brasilenol (7) ser biossintetizado pelas algas simbióticas de *Aplysia*¹².

A estrutura química de (7) foi determinada através de reações de transformação/interconversão de grupos funcionais e análise das propriedades espectroscópicas de (7) e de seus derivados¹¹. A confirmação por síntese do esqueleto do brasilano presente em (7) foi pela primeira vez relatada em 1984¹³. Neste trabalho descreve-se a metodologia sintética desenvolvida para o brasilenol natural, o que permitiu confirmar inequivocamente a estrutura proposta por Fenical e colaboradores¹¹, além de definir sua configuração absoluta.