

EVELYN JENIFFER DE LIMA TOLEDO

**Aplicação do campo elétrico em dímeros de
água**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade de
São Paulo para obtenção do título de Mestre
em Ciências (Físico-Química).

Orientador: Prof. Dr. Milan Trsic

São Carlos
2011

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 07/10/2011

Evelyn Jeniffer de Lima Toledo

AGRADECIMENTOS

A minha família pelo suporte emocional e financeiro.

Ao professor Milan Trsic pela orientação no desenvolvimento deste trabalho, pela confiança e pela paciência.

Aos professores, Hamilton Varela, Roberto Luiz Andrade Haiduke, Maria Teresa do Prado Gambardella, Antônio Carlos Bender Burtuloso, Teodorico de Castro Ramalho pelas discussões na metodologia e resultados.

Ao Instituto de Química de São Carlos pela estrutura que possibilitou executar a pesquisa.

A Eliana Cordeiro pela atenção nas correções das referências bibliográficas.

A CAPES, pelo apoio financeiro

A todos os meus amigos e colegas de trabalho pelo companheirismo.

RESUMO

A água, conhecida como solvente universal, participa da maioria das reações químicas e composições biológicas, tem importância vital em nosso planeta, tornando a vida como conhecemos inconcebível sem a sua presença. Tais propriedades advêm da forma como as moléculas interagem entre si, e a principal ligação química existente é a ligação de hidrogênio. Portanto, compreender como ela acontece e ser capaz de manipulá-la pode ser considerada uma importante técnica na busca de novos comportamentos. Esta dissertação visa compreender como o campo elétrico nas suas variantes: direção, sentido e intensidade podem afetar a água. Sendo tal estudo realizado através de cálculos utilizando métodos de química quântica: Teoria do Funcional da Densidade e a Teoria de Perturbação Moller-Plesset de segunda ordem. Como resultado obteve-se que quando o campo elétrico é aplicado em uma direção e sentido fora do plano da ligação de hidrogênio, a estrutura inicial tende a se rearranjar produzindo uma estrutura mais fracamente ligada do que a ordinária. Quando aplicamos o campo no plano da ligação de hidrogênio, temos resultados mais pronunciados, sendo que, se o sentido for : Doador -> Receptor a estrutura resultante estará mais fracamente ligada e se o sentido for Receptor -> Doador a estrutura produzida estará mais fortemente ligada. Os resultados obtidos mostram também que tais mudanças acontecem principalmente devido a alterações eletrostáticas, como mudança na densidade de carga da ligação de hidrogênio. Também confirmou-se um ponto crítico no campo $0,15 \text{ V/\AA}$, como sugerido na literatura. Esta singularidade foi atribuída neste trabalho à uma transição estrutural. O campo também modificou a importância das interações secundárias, principalmente entre os átomos de oxigênio, e ao desligá-lo, o sistema tende a voltar ao estado inicial.

ABSTRACT

The water is known as the universal solvent, part of most chemical reactions and biological compositions, it is vitally important to our planet, making life as we know it inconceivable without its presence. These properties arise from how the molecules interact, and the main existing chemical link is the hydrogen bond. Therefore, to understand how this happens and be able to manipulate it can be considered an important technique in the search for new behaviors. Thus, this paper aims to understand how the electric field in its variants: direction, sense and intensity can affect the water. This study is undertaken through calculations using quantum chemistry methods: Density Functional Theory and Moller-Plesset Perturbation Theory to Second Order. As a result was found that when the electric field is applied in direction and sense out of the plane of the hydrogen bond, the initial structure tends to rearrange itself to produce a more loosely bound than the ordinary. When the electric field is applied in the hydrogen bond plane, the results obtained are more pronounced. Sense is: Donor → Receiver initial structure will be more loosely connected and that when the sense is Receiver → Donor initial structure will be tightly linked. Our results also show that such changes occur mainly due to electrostatic changes, mainly in the change in the charge density of hydrogen bond. It was also confirmed a critical point in the field 0, 15 V / Å, as suggested by Vegiri. This was attributed to a structural transition. The field also changed the importance of secondary interactions, especially between the oxygen atoms. And when the field is shutdown the system tends back to its initial structure.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1-** Representação das ligações do (a) Monômero C_2H_2 , e (b) do complexo $C_2H_4O..C_2H_2$ 35
- Figura 3.1-** Estrutura do dímero ordinário obtida da literatura [75] e os eixos cartesianos. 36
- Figura 3.2-** Diagrama das etapas de otimização do dímero e suas respectivas nomenclaturas 37
- Figura 3.3-** Input da otimização do dímero de água sem o campo elétrico 37
- Figura 3.4-** Representação de um campo de dipolo elétrico gerado em um ponto P 40
- Figura 3.5-** Input do cálculo da energia do dímero com inclusão da correção BSSE 41
- Figura 4.1-** Estrutura inicial do dímero relativo à aplicação do campo elétrico na direção X, sentido positivo 48
- Figura 4.2-** Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Antes da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido Positivo 52
- Figura 4.3-** Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), Antes da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido Positivo 53
- Figura 4.4-** Estruturas dos dímero otimizado na presença do campo elétrico na direção X, sentido positivo (campo em $V/\text{Å}$, Distância em Angstrom) 55
- Figura 4.5-** Transição Estrutural sofrida pelo dímero durante a aplicação de um campo elétrico na direção X, sentido positivo 57

- Figura 4.6-**Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Durante a mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido Positivo 59
- Figura 4.7-**Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), Durante a mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido Positivo 61
- Figura 4.8-** Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido Positivo e após este ser desligado 62
- Figura 4.9-**Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), (Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido Positivo e após este ser desligado 63
- Figura 4.10-**Energia do dímero sem e com Correção BSSE na direção X sentido Positivo para o campo 0,8 V/Å 64
- Figura 4.11-** Estrutura inicial do dímero relativo à aplicação do campo elétrico na direção X, sentido negativo. 65
- Figura 4.12-** Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Antes da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido negativo 69
- Figura 4.13-** Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), Antes da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido negativo 70
- Figura 4.14-** Estruturas dos dímero otimizado na presença do campo elétrico na direção X, sentido negativo (campo em V/Å, Distância em Angstrom) 73
- Figura 4.15-** Transição Estrutural sofrida pelo dímero durante a aplicação de um campo elétrico na direção X, sentido negativo 74

- Figura 4.16-** Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Durante a mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido negativo 76
- Figura 4.17-** Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), Durante a mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido negativo 78
- Figura 4.18-** Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido negativo e após este ser desligado 79
- Figura 4.19-** Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), (Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido negativo e após este ser desligado 81
- Figura 4.20-** Energia do dímero sem e com Correção BSSE na direção X sentido negativo para o campo 0,8 V/Å 82
- Figura 4.21-** Estrutura inicial do dímero relativo à aplicação do campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo. 83
- Figura 4.22-** Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Antes da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido (a) positivo e (b) negativo 90
- Figura 4.23-** Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), Antes da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido (a) positivo e (b) negativo 91
- Figura 4.24-** Estruturas dos dímero otimizado na presença do campo elétrico na direção Y sentido (a) positivo e (b) negativo (campo em V/Å, Distância em Angstrom) 95
- Figura 4.25-** Transição Estrutural sofrida pelo dímero durante a aplicação de um campo elétrico na direção Y sentido (a) positivo e (b) negativo. 98

- Figura 4.26**-Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Durante a mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido (a) positivo e (b) negativo. 101
- Figura 4.27**-Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), Durante a mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo na direção Y sentido (a) positivo e (b) negativo 103
- Figura 4.28**-Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido (a) positivo e (b) negativo e após este ser desligado 106
- Figura 4.29**-Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), (Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido (a) positivo e (b) negativo e após este ser desligado 107
- Figura 4.30**-Energia do dímero sem e com Correção BSSE na direção Y sentido (a) positivo e (b) negativo para o campo $0,8 \text{ V/\AA}$ 109
- Figura 4.31**-Estrutura inicial do dímero relativo à aplicação do campo elétrico na direção Z sentido positivo 110
- Figura 4.32**- Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Antes da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo 114
- Figura 4.33**-Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), Antes da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo 115
- Figura 4.34**-Estruturas dos dímero otimizado na presença do campo elétrico na direção Z sentido positivo (campo em V/\AA , Distância em Angstrom). 118
- Figura 4.35**- Transição Estrutural sofrida pelo dímero durante a aplicação de um campo elétrico na direção Z sentido positivo 119

- Figura 4.36**-Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Durante a mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo. 122
- Figura 4.37**-Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), Durante a mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo na direção Z sentido positivo. 123
- Figura 4.38**-Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo e após este ser desligado 126
- Figura 4.39**-Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), (Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo e após este ser desligado 127
- Figura 4.40**-Energia do dímero sem e com Correção BSSE na direção Z sentido positivo para o campo 0,8 V/Å 128
- Figura 4.41**-Estrutura inicial do dímero relativo à aplicação do campo elétrico na direção Z sentido negativo 128
- Figura 4.42**- Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Antes da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo 132
- Figura 4.43**-Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), Antes da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo 133
- Figura 4.44**-Estruturas dos dímero otimizado na presença do campo elétrico na direção Z sentido negativo (campo em V/Å, Distância em Angstrom) 136
- Figura 4.45**-Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Durante a mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo 140

Figura 4.46-Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), 141
Durante a mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo na direção Z sentido negativo

Figura 4.47-Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n 143
(n=1-9), Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo e após este ser desligado

Figura 4.48-Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), 144
(Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo e após este ser desligado)

Figura 4.49-Energia do dímero sem e com Correção BSSE na direção Z sentido 145
negativo para o campo 0,8 V/Å

LISTA DE TABELAS

- Tabela 2.1**-Valores de densidade eletrônica $\rho(r)$ das principais ligações químicas do monômero C_2H_2 , e do complexo $C_2H_4O...C_2H_2$ 34
- Tabela 4.1**-Energia Total, Momento de Dipolo, Energia de Dissociação no Equilíbrio, Energia de Dissociação no Infinito do dímero na ausência do campo elétrico com e sem correção BSSE 47
- Tabela 4.2**-Energia Total do Dímero Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido positivo 49
- Tabela 4.3**-Momento de Dipolo do Dímero Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido positivo. 49
- Tabela 4.4**-Densidade de Carga na Ligação de Hidrogênio Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido positivo. 50
- Tabela 4.5**-Ordem de Ligação OH Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido positivo 50
- Tabela 4.6**-Ordem de Ligação OO Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido positivo 51
- Tabela 4.7**-Energia de Dissociação no Equilíbrio Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido positivo 51
- Tabela 4.8**-Energia de Dissociação no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido positivo 54
- Tabela 4.9**- Distância Relativa aos Raios de Van der Waals das estruturas do dímero otimizadas para um campo elétrico na direção X, sentido positivo (em Angstrom) 56

Tabela 4.10- Efeito do campo elétrico na direção X, sentido positivo, nas interações e geometrias dos dímeros	58
Tabela 4.11- Energia Total do Dímero Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo.	66
Tabela 4.12- Momento de Dipolo do Dímero Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo	66
Tabela 4.13- Densidade de Carga na Ligação de Hidrogênio, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X sentido negativo.	67
Tabela 4.14- Ordem de Ligação OH, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo	67
Tabela 4.15- Ordem de Ligação OO, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo	68
Tabela 4.16- Energia de Dissociação no Equilíbrio, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo	68
Tabela 4.17- Energia de Dissociação no Infinito, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo	71
Tabela 4.18- Distância Relativa aos Raios de Van der Waals das estruturas dos dímeros otimizadas para um campo elétrico na direção X, sentido negativo (em Angstrom).	74
Tabela 4.19- Efeito do campo elétrico, na direção X sentido negativo, nas interações e geometrias dos dímeros	75

Tabela 4.20 -Energia Total do Dímero Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo	84
Tabela 4.21 -Momento de dipolo Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo	85
Tabela 4.22 -Densidade de Carga na Ligação de Hidrogênio Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo	86
Tabela 4.23 -Ordem de Ligação OH Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo	87
Tabela 4.24 -Ordem de Ligação OO Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo	88
Tabela 4.26 -Energia de Dissociação no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo	93
Tabela 4.27 -Distância Relativa aos Raios de Van der Waals da estrutura dos dímeros otimizados para um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo	97
Tabela 4.28 -Efeito do campo elétrico, na direção Y sentido positivo e negativo, nas interações e geometrias dos dímeros	100
Tabela 4.29 -Energia Total do Dímero Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo	111
Tabela 4.30 -Momento de dipolo do Dímero Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo	111

Tabela 4.31 -Densidade de Carga na Ligação OH Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo	112
Tabela 4.32 -Ordem de ligação OH Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo	112
Tabela 4.33 -Ordem de ligação OO Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo	113
Tabela 4.34 -Energia de Dissociação no Equilíbrio Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo	113
Tabela 4.35 -Energia de Dissociação no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo	116
Tabela 4.36 -Distância Relativa aos Raios de Van der Waals da estrutura dos dímeros otimizados para um campo elétrico na direção Z sentido positivo	119
Tabela 4.37 -Efeito do campo elétrico, na direção X sentido positivo, nas interações e geométricas dos dímeros	120
Tabela 4.38 -Energia Total do Dímero Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo	129
Tabela 4.39 -Momento de Dipolo do Dímero Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo	129
Tabela 4.40 -Densidade de Carga na Ligação de Hidrogênio Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo	130
Tabela 4.41 -Ordem de Ligação OH Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo	130

Tabela 4.42-Ordem de Ligação OO Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo. 131

Tabela 4.43-Energia de Dissociação no Equilíbrio Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo 131

Tabela 4.44-Energia de Dissociação no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo 135

Tabela 4.45-Distância Relativa aos Raios de Van der Waals.da estrutura do dímero otimizados para um campo elétrico na direção Z sentido negativo (em Angstrom) 136

Tabela 4.46-Efeito do campo elétrico, na direção Z sentido negativo, nas interações e geometrias dos dímeros 138

APÊNDICE

- APÊNDICE A-** Energia do Monômero A, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido positivo 148
- APÊNDICE B-** Momento de Dipolo do Monômero A, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X sentido positivo 148
- APÊNDICE C-** Energia do Monômero B Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X sentido positivo 149
- APÊNDICE D-** Momento de Dipolo do Monômero B Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X sentido positivo 149
- APÊNDICE E-** Energia do Monômero no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X sentido positivo 150
- APÊNDICE F -** Momento de dipolo do Monômero no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X sentido positivo 150
- APÊNDICE G-** Energia do Monômero A, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo 151
- APÊNDICE H-** Momento de Dipolo do Monômero A, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo 151
- APÊNDICE I-** Energia do Monômero B, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo 152

APÊNDICE J- Momento de Dipolo do Monômero B, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo	152
APÊNDICE K- Energia do Monômero no Infinito, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo	153
APÊNDICE L- Momento de Dipolo do Monômero no Infinito, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo	153
APÊNDICE M- Energia do Monômero A Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo	154
APÊNDICE N- Momento de Dipolo do Monômero A Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo	155
APÊNDICE O- Energia do Monômero B Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo.	156
APÊNDICE P- Momento de Dipolo do Monômero B Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo	157
APÊNDICE Q- Energia do Monômero no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo	158
APÊNDICE R- Momento de Dipolo do Monômero no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo	159
APÊNDICE S- Energia do Monômero A Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z, sentido positivo	160

APÊNDICE T- Momento de Dipolo do Monômero A Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z, sentido positivo	160
APÊNDICE U- Energia do Monômero B Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z, sentido positivo	161
APÊNDICE V- Momento de Dipolo do Monômero B Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z, sentido positivo	161
APÊNDICE X- Energia do Monômero no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z, sentido positivo	162
APÊNDICE Z- Momento de Dipolo do Monômero no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z, sentido positivo	162
APÊNDICE W- Energia do Monômero A Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo	163
APÊNDICE Y- -Momento de Dipolo do Monômero A Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo	163
APÊNDICE AA- Energia do Monômero B Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo	164
APÊNDICE BB- Momento de Dipolo do Monômero B Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo	164

APÊNDICE CC- Energia do Monômero no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo. 165

APÊNDICE DD- Momento de Dipolo do Monômero no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo 165

SUMÁRIO

1.Introdução		
	1.1 A Água	12
	1.2 A água e o campo elétrico	14
	1.3 A ligação de hidrogênio	18
	1.4 O dímero de água	18
2. Metodologia		
	2.1 Resolução da equação de Schrödinger	20
	2.1.1 Hartree-Fock e Moller-Plesset.	22
	2.1.2 Density Functional Theory	26
	2.2 Conjunto de Base.	28
	2.2.1 Conjunto de Base de Pople	29
	2.3 Erro de Superposição do Conjunto de Base (BSSE)	30
	2.4 Átomos em moléculas (AIM)	32
3. Cálculos		36
	3.1 Otimização das estruturas	37
	3.2 Linha de Comando	38
	3.3 Campo elétrico	39
	3.4 Refinamento das observáveis	40
	3.5 Correção BSSE	41
	3.6 Orbitais Moleculares	41
.	3.7 Átomos em moléculas (AIM)	42
.	3.8 Energia de dissociação	42
.	3.9 Efeito geométrico e Efeito nas interações	43
.	3.10 Raio de Van der Waals	45
.	3.11 Efeito do campo na ligação de hidrogênio	45

4. Resultados e Discussões	
4.1 Resultados prévios	46
4.2 Sem Campo.	46
4.3 Direção X, Sentido positivo	46
4.3.1 Antes	48
4.3.2 Durante	55
4.3.3 Depois	61
4.4 Direção X Sentido Negativo	
4.4.1 Antes	65
4.4.2 Durante	72
4.4.3 Depois	79
4.5 Direção Y, Sentido Positivo e Sentido Negativo	
4.5.1 Antes	83
4.5.2 Durante	94
4.5.3 Depois	105
4.6 Direção Z, Sentido Positivo	
4.6.1 Antes	110
4.6.2 Durante	117
4.6.3 Depois	124
4.7 Direção Z, Sentido Negativo	
4.7.1 Antes	128
4.7.2 Durante	136
4.7.3 Depois	142
5. Conclusões	146
6. Apêndice	148
7. Referências	166

1.INTRODUÇÃO

1.1 A ÁGUA

A água é o líquido inorgânico mais abundante do mundo [1]. Corresponde cerca de 2/3 da superfície do Planeta e aproximadamente 70% da constituição dos seres vivos [2], auxilia na digestão de comida, transporte de resíduos e controle da temperatura corporal. Não tem cheiro, cor nem sabor. Sua excelente habilidade em dissolver muitas substâncias, permite nossas células usarem nutrientes e minerais. Age modificando as paisagens, moldando rochas, formando rios, mares e lagos. É o único composto químico encontrado naturalmente no estado sólido, líquido e gasoso [1]. Como vapor, ela se comporta como qualquer outra molécula isolada. Na forma de gelo, apresenta uma estrutura ordenada. Na forma líquida, uma imensidão de possibilidades [3].

A água exhibe apenas ligações do tipo sigma que não absorvem na região do visível. Conseqüentemente vapores de água são transparentes nesta região espectroscópica. Assim, a luz incidida, ao invés de ser absorvida é espalhada, tornando o vapor de água um dos mais importantes para o efeito estufa. Fenômeno este, responsável pelo aquecimento da superfície do planeta; sem ele, a temperatura média seria menor do que o ponto de congelamento da água [3]. Além disso, é graças a essa transparência, que a luz consegue atingir o fundo dos oceanos e lagos permitindo que algas realizem fotossíntese [1,4].

As características peculiares da água são essenciais para a vida, dentre elas destacam-se:

- Alta constante dielétrica (Alta solubilidade de substâncias iônicas) [1,4];

- Alta tensão superficial (Faz com que as gotas se aglutinem ao invés de se espalharem) [1,4];

- Alto calor específico (A água pode absorver muito calor antes de começar a esquentar, ajudando a regular a velocidade em que o ar muda de temperatura. Razão pela qual a mudança entre as estações é gradual, especialmente perto dos oceanos) [1,4];

- Anfótera: (comporta-se como ácido e base, sendo capaz de reagir consigo própria) [1,4];

-Densidade máxima à 4°C (Faz com que o gelo seja menos denso do que o líquido. Como consequência, a água sólida na superfície dos oceanos funciona como uma eficiente tela térmica, mantendo o calor e a vida na água sob o gelo, já que esta permanece no estado líquido. Se tal anomalia não existisse, a água líquida permaneceria na superfície, entraria em contato com a atmosfera fria, se solidificaria indo para o fundo, não deixando nenhuma esperança de vida à todos os animais ou plantas aquáticas) [1,3].

- A viscosidade diminui com a pressão (Para líquidos ordinários a viscosidade aumenta quando a pressão é aplicada em uma temperatura fixa, pois a distância entre as moléculas diminui, restringindo a amplitude das rotações e translações, o que torna o líquido mais viscoso) [1].

Dentre os estados físicos, o líquido é o que apresenta maior diversidade, devido à presença de uma flexível e densa rede de ligações de hidrogênio. Essas possibilitam que outras moléculas sejam acomodadas, o que faz da água um excelente solvente, além de uma importante geradora de estruturas moleculares, tal como micelas de detergente, membranas biológicas de bicamadas lipídicas, filmes de Langmuir-Blodgett, envelamento de proteínas. A rede de ligação de hidrogênio provê uma flexibilidade estrutural para muitas

macromoléculas, o que as tornam flexíveis e evolutivas, requisito essencial para os organismos vivos [3].

1.2 A ÁGUA E O CAMPO ELÉTRICO

A água mesmo sendo um dos sistemas mais abordados pela ciência tem uma descrição incompleta. Entre os fenômenos incompreendidos, seu comportamento sob a ação de um campo elétrico tem despertado atenção, desde que em 1962, um artigo publicado na *Nature*, reportou a produção de pequenos filamentos de gelo, após submetê-la, à baixa temperatura e a uma diferença de potencial de 6 kV [5].

A transição da água líquida para o gelo sob o efeito do campo elétrico tem sido utilizada como explicação para o aumento das chuvas de granizos, em regiões de tempestades de trovões. Acredita-se que a transição acontece mesmo sob um menor resfriamento do que o ordinário [6-8].

A possibilidade de solidificação da água é tão instigante, que mesmo após pesquisadores reportarem não haver nenhum efeito apreciável [9,10] muitos ainda continuam a investir no processo [11-13].

Simulações de dinâmica molecular predizem que para a transição líquido-gelo é necessário um campo de $0,5 \text{ V/Å}$ [14, 15]. Entretanto, existem indícios teóricos de que a intensidade pode ser diminuída ou até removida mesmo à temperatura de 300K, desde que a água esteja contida em um espaço menor do que 7Å [11]. Porém pesquisadores [12] através de um minucioso experimento, inferiram que o campo pode ser reduzido, mas não dispensado, pois o confinamento não é suficiente, apesar de necessário. A explicação sugerida

é de que em um espaço menor, a entropia de translação das moléculas do líquido é reduzida. Outra simulação que parecia confirmar a mudança de estado foi realizada em 1999. Utilizando um sistema de 1000 moléculas, através do método Monte Carlo, cientistas encontraram uma maior regularidade estrutural após aplicar um campo elétrico entre 0,15 e 0,2 V/Å. A população de clusters com anéis de 6 membros aumentou, assim a água foi forçada a se ordenar. A surpresa maior veio quando, através do cálculo de difusão, descobriu-se que ela se encontrava no estado líquido, ou seja, surgia então, a possibilidade de se obter água líquida com maior regularidade estrutural [16].

Cálculos teóricos com um campo elétrico na faixa de 0,05 à 1,00 V/Å à 200K em um sistema de 32 moléculas, mostraram que a 0,15 V/Å elas começam a se ordenar, e que a partir de 0,3 V/Å estruturas mais abertas e desordenadas foram favorecidas. Enquanto que apenas a partir de 1,00 V/Å voltam a se organizar [17]. Tanto 0,15 quanto 0,5 V/Å foram identificados como pontos críticos, devido a um abrupto aumento do tempo de relaxação, o qual permanece constante para campos entre eles. [18] Sendo que, o aquecimento desloca os pontos críticos para campos mais baixos [19].

O campo elétrico induziu uma anisotropia espacial devido ao alinhamento do dipolo da molécula ao longo da direção do campo, resultando em ligações de hidrogênio mais fortes e coeficiente de difusão menor. A estrutura do líquido teve uma mudança abrupta quando um campo de 0,1 V/Å foi aplicado, já o cluster, só foi alterado à 0,15 V/Å. A explicação sugerida foi que o cluster tem habilidade de acomodar um torque externo mudando seu volume e forma, enquanto que isso não é possível a volume e forma constante no líquido [20].

Muitos resultados apontam no sentido do aumento da regularidade estrutural e no fortalecimento da ligação de hidrogênio, como é o caso do trabalho desenvolvido por Suresh,

Satish e Choudhary (2006); para eles, apesar de algumas moléculas poderem ser estabilizadas com seu dipolo perpendicular ao campo, elas podem ser vistas como defeitos, tendo um importante papel no transporte e nas propriedades de solvatação, já que a fração de tais moléculas é relativamente pequena, quando comparada a centenas com o dipolo alinhado na direção do campo [21].

Apesar de experimentos e cálculos indicarem a solidificação da água sob a influência do campo, estudos de Monte Carlo indicam que micropartículas de gelo $(\text{H}_2\text{O})_{40}$, sob condições estratosféricas, se fundem a uma temperatura de 60 K mais baixa quando o campo elétrico está presente [13]. Cálculo que corrobora com os resultados de Girardi e Figueiredo (2006) [22], para estes, o campo elétrico não apenas enfraquece a ligação, mas dependendo da magnitude, pode destruí-la, mudando consideravelmente as propriedades do sistema. Hernández-Rojas et. al. (2006) [23] estudando o octâmero em um campo uniforme, verificou que a média do número de ligações de hidrogênio era reduzida por restringir o grau de liberdade da molécula. O mesmo comportamento foi observado para clusters pequenos $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=2-5$, e quanto maior o cluster, maior deveria ser a intensidade [24]. Enquanto que dímeros podem ser dissociados por um pulso de 0,2 Volt [25].

Mesmo com as divergências teóricas, as pesquisas se desenvolveram no campo experimental. Por exemplo, durante a produção de petróleo, formam-se emulsões de óleo e água, criando um problema para a separação [26]. Ao se aplicar o campo elétrico, as gotas de água se organizam, resultando na aglutinação das mesmas [27-29]. A explicação atual é de que um campo fraco induz a migração de íons adsorvidos na superfície da gota. Os potenciais das superfícies adjacentes, que já não são iguais, se tornam ainda mais diferentes, aumentando a taxa de coalescência [30, 31].

O campo elétrico também é capaz de deformar gotas em uma superfície sólida [32] e caso ele seja aplicado no sentido vertical e a superfície seja hidrofóbica a gota irá saltar sem se romper [33].

Experimentos e cálculos teóricos de raios-X, mostraram que a água em uma superfície de Prata, Ag(111), tem sua orientação determinada pelo campo elétrico [34, 35]. A camada de água próxima a superfície do metal tem maior densidade do que a água do *bulk*, implicando no rompimento das ligações de hidrogênio [34, 36]. Porém, alguns resultados advindos de simulações sugerem não haver um aumento significativo da densidade, assim as ligações deveriam se manter intactas [37, 38].

A água sobre superfícies metálicas é um importante fator em sistemas eletroquímicos e/ou eletrocatalíticos, podendo interferir na frequência vibracional de espécies adsorvidas, alterar o potencial redox, afetando a qualidade do eletrodepósito [39-42].

Recentes pesquisas mostram que o campo elétrico externo tem um profundo efeito na água confinada em nanoporos, como canais de íons em membranas e aquoporinas, zeólitas e nanotubos de carbono [43,44], além de aumentar a taxa de evaporação [45].

Apesar das diversas possibilidades de aplicação, ainda é escassa a investigação em nível *ab initio*. Entre as poucas, destacam-se os trabalhos de Dykstra (1999) [46] e Choi, Pak, e Kim (2006) [47].

Dykstra (1999) [46] investigou a estrutura e estabilidade da água trímica como função de um campo elétrico entre 0,3 V/Å e 0,5 V/Å. Concluindo que para o campo de 0,3 V/Å a estrutura mais estável é cíclica, enquanto que para campos maiores que 0,4 V/Å, a estrutura aberta torna-se energeticamente favorável.

Choi, Pak, e Kim (2006) [47] mostraram em detalhes um estudo *ab initio* da geometria, energia e momento de dipolo dos clusters ((H₂O)_n n=3-5) em função do campo

elétrico, e confirmando os resultados de Dykstra (1999) [46] reportaram que estruturas abertas e alinhadas ao momento de dipolo ao longo da direção do campo, são mais estáveis à medida que a intensidade aumenta, e que o fortalecimento ou enfraquecimento da ligação de hidrogênio está relacionada com a direção relativa do campo aplicado.

1.3 A LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO

A ligação de hidrogênio tem um papel importante em uma grande faixa de fenômenos químicos e biológicos. É importante na descrição do comportamento de muitos materiais sintéticos. Embora mais forte que a maioria das outras forças intermoleculares é mais fraca do que as ligações iônicas e covalentes.

Como pode-se perceber, na literatura existem pesquisadores que acreditam que a ligação de hidrogênio está sendo fortalecida pela presença do campo elétrico, enquanto outros indicam que ela é rompida. A discrepância entre os resultados indica falta de parâmetros bem definidos.

1.4 O DÍMERO DE ÁGUA

O protótipo da ligação de hidrogênio é o encontrado entre duas moléculas de água [48]. A água dímera é usada constantemente como modelo devido seu baixo custo computacional, permitindo a incorporação do efeito de correlação eletrônica [49]. A própria água dímera é de considerável interesse devido a sua possível presença na atmosfera da terra [50] e sua contribuição em bandas de espectros [51].

O estudo da interação entre duas moléculas de água é também importante para se entender as propriedades da água líquida, do gelo e da hidratação de qualquer sistema químico e biológico. Inclusive é de interesse para o desenvolvimento do potencial analítico para o estudo de soluções e líquidos [52].

A um primeiro olhar parece ser uma estrutura fácil de analisar, mas apesar do avanço na ciência, tanto teórica como experimentalmente, é ainda objeto de resultados discrepantes. Existem muitos valores para a energia de dissociação, distância de equilíbrio, etc.[52-56]. Do ponto de vista teórico, estes valores dependem da matriz inicial utilizada, do método, da base, da forma como a superfície potencial é construída e interpretada. Pois existem inúmeras possibilidades.

Portanto, como é notória a importância da ligação de hidrogênio, e devido às divergências sobre a aplicação do campo elétrico na água, o objetivo deste trabalho é avaliar o efeito do campo elétrico na ligação de hidrogênio, utilizando como protótipo o dímero de água. Visa-se compreender o efeito da intensidade, sentido e direção do campo na formação da ligação química, diminuindo o caráter empirista das aplicações e fornecendo subsídios para explicação de comportamentos até o momento em desacordo. Afinal o atrito entre os resultados torna a técnica muitas vezes desacreditada, fazendo com que pareça uma grande panacéia.

2. METODOLOGIA

2.1 RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

A equação de Schrödinger na forma independente do tempo e não relativística é escrita como:

$$\hat{H}(r, R)\Psi(r, R) \cong E\Psi(r, R) \quad 2.1$$

Sendo E a energia total do sistema, Ψ a função de onda, \hat{H} o operador Hamiltoniano, r coordenadas dos elétrons, R as coordenadas dos núcleos. \hat{H} é composto por:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad 2.2$$

Onde, T_e = Energia Cinética Eletrônica, T_n = Energia Cinética Nuclear, V_{nn} = Energia de repulsão núcleo-núcleo, V_{ne} = Energia potencial de atração núcleo-elétron e V_{ee} = Energia potencial de repulsão elétron-elétron.

A equação de Schrödinger só pode ser resolvida de forma exata para sistemas monoelétrônicos. Para sistemas polielétrônicos algumas dificuldades são encontradas. A primeira delas advém da relação entre o movimento eletrônico e nuclear, e é resolvida através da aproximação de Born-Oppenheimer [57].

A aproximação de **Born-Oppenheimer** é resultado da grande diferença entre a velocidade dos elétrons e do núcleo, assim a energia cinética do núcleo é desconsiderada

enquanto que a repulsão entre os núcleos é mantida constante, resultando no seguinte hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad 2.3$$

A função de onda pode então ser escrita como um produto em que um dos fatores tenha uma fraca dependência das coordenadas nucleares (eq 2.4):

$$\Psi(r, R) \cong \Psi(r; R)\Phi(R) \quad 2.4$$

Assim, $\Psi(r; R)$ é uma função de onda associada a parte eletrônica da equação de Schrödinger, para um conjunto fixo de coordenadas nucleares. Enquanto $\Phi(R)$ corresponde à parte nuclear.

Agora o desafio é encontrar a solução para a parte eletrônica, pois sua função de onda $\Psi(r, R)$ é dependente das coordenadas de todos os elétrons. Logo a interação intereletrônica precisa ser equacionada.

A energia de interação eletrônica (V_{ee}) é então particionada em dois termos: a repulsão entre os elétrons (V_J) e um termo troca-correlação (V_{XC}) que inclui toda a parte remanescente das interações elétron-elétron. Assim o termo de interação eletrônica do hamiltoniano é descrita pela equação 2.5.

$$V_{ee} = V_J + V_{XC} \quad 2.5$$

É na forma de se equacionar o potencial de troca-correlação que as metodologias se diferenciam de forma significativa [57].

2.1.1 HARTREE-FOCK E MOLLER-PLESSET

Como só é possível resolver a equação de Schrödinger de forma exata para sistemas com 1 elétron, para sistemas multieletrônicos o termo de interação eletrônica foi subdividido em componentes monoelétrônicos. Conseqüentemente, fez-se necessário um operador e uma função de onda para cada elétron.

Assim, a função de onda total (Ψ) é o produto entre as funções de onda (Φ) para cada elétron (n):

$$\Psi(1,2,3,\dots,n)=\Phi_1(1)\Phi_2(2)\Phi_3(3)\dots\Phi_n(n) \quad 2.6$$

E o operador Hamiltoniano não perturbado (H_0), é a somatória dos operadores individuais, denominados operador Fock (f), onde i é o elétron em questão, N o número total de elétrons [58].

Portanto o Hamiltoniano de Hartree-Fock é:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N f(i) \quad 2.7$$

A energia total (E) equivale à soma das energias individuais (\mathcal{E}_n), onde n é o elétron.

$$E = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 + \dots + \epsilon_n \quad 2.8$$

Obtidas através da equação Hartree-Fock:

$$f(i)\Phi_i(r_i) = \epsilon_i\Phi_i(r_i) \quad 2.9$$

O operador Fock ($f(i)$) é definido pela equação 2.10:

$$f(i) = h(i) + v^{HF}(i) \quad 2.10$$

$h(i)$ é a energia cinética dos elétrons (T_e) mais a energia potencial (V_{en}) devido a atração elétron-núcleo:

$$h(i) = T_e + V_{en} \quad 2.11$$

$v^{HF}(i)$ é o potencial Hartree-Fock, equivale ao campo médio ao qual o elétron está sujeito, é definido pela seguinte equação:

$$v^{HF}(i) = \sum_b [J_b(i) - K_b(i)] \quad 2.12$$

Onde $J_b(i)$ é o operador Coulomb, que representa o potencial médio gerado por um elétron no orbital b . $K_b(i)$ é o operador de Troca, decorrente da natureza anti-simétrica da função de onda, ele faz a troca entre os elétrons do orbital b e do orbital em que o operador atua [57].

Métodos HF e pós-HF utilizam a função de onda para encontrar a observável. Assim é necessário descrever uma boa função de onda, ou seja, que contemple a indistinguibilidade eletrônica e anti-simetria com relação à troca de um orbital para o outro. Fock e Slater propuseram que uma função de onda que satisfizesse estas exigências, deveria ser escrita como um determinante, onde cada elemento é um spin-orbital [59].

Para sistemas pequenos, a equação HF pode ser resolvida com relativa facilidade, mas torna-se inviável a medida que este aumenta. Considerando isso, Roothaan apresentou uma abordagem matricial para a resolução da equação HF. A idéia é expandir os orbitais moleculares e/ou os orbitais atômicos, como uma combinação linear de orbitais atômicos. A equação resultante é resolvida através do método do campo auto-consistente (self consistent field, SCF) [57].

Neste procedimento, utiliza-se inicialmente um conjunto de funções aproximadas para se encontrar a solução da equação de Schrödinger. O resultado obtido é utilizado como função de onda tentativa para se obter novas soluções, e assim sucessivamente até que não sejam observadas mudanças apreciáveis nas funções de uma iteração para a próxima. Se o conjunto-base fosse completo, teríamos o resultado exato para a função de onda molecular dentro da aproximação HF [57].

A idéia geral utilizada no método HF é a de que uma partícula se movimenta em um campo médio gerado pelos núcleos e pelos demais elétrons. Assim ele reduz um problema de n elétrons para n problemas de 1 elétron, o qual interage com os núcleos e com um campo médio produzido pelos demais. Esta aproximação faz com que se perca informação a respeito da interação causada pelo movimento correlacionado dos elétrons, e uma pequena parte da energia total é desconsiderada. Essa corresponde à energia de correlação eletrônica, definida como a diferença entre a energia exata não relativística e a energia obtida no limite HF [57].

Esta contribuição na energia é importante para a descrição detalhada de propriedades que sejam mais sensíveis a qualidade da função de onda, como propriedades que envolvem diferença de energia, polarizabilidade, momento dipolar, etc.

Dentre as aproximações que permitem obter a energia de correlação eletrônica a Teoria de Perturbação Eletrônica de Rayleigh e Schrödinger é bastante popular, é baseada na divisão do Hamiltoniano em duas partes [57].

$$H=H_0+\lambda H' \quad 2.13$$

Onde H_0 é um hamiltoniano de referência e corresponde a um sistema para o qual se conhece a função de onda. H' representa uma pequena perturbação sofrida pelo sistema. O coeficiente λ , define a intensidade da perturbação. A equação de Schrödinger passa a ser escrita como:

$$(H_0+\lambda H')\Psi_n=E_n\Psi_n \quad 2.14$$

$$\Psi_n = \lambda^0\Psi_n^{(0)} + \lambda^1\Psi_n^{(1)} + \lambda^2\Psi_n^{(2)} + \lambda^3\Psi_n^{(3)} + \dots \quad 2.15$$

$$E_n = \lambda^0 E_n^{(0)} + \lambda^1 E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(3)} + \dots \quad 2.16$$

Onde $\Psi_n^{(0)}, E_n^{(0)}$ são a função de onda e a energia para o sistema não perturbado, sendo que o sobrescrito corresponde a ordem da perturbação. O zero quer dizer que não está perturbado.

Se todas as $\Psi_n^{(0)}$ forem conhecidas pode-se calcular Ψ_n e E_n .

O desenvolvimento das equações leva a expressão para a correção de segunda ordem para a energia:

$$E_0^{(2)} = \frac{|\langle \psi_n^{(0)} | H' | \psi_0^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad 2.17$$

A escolha do hamiltoniano Hartree-Fock como sendo o hamiltoniano não perturbado leva ao método de Perturbação de Møller-Plesset, MPn. Onde n é a ordem na qual a perturbação é truncada. Portanto, a teoria da perturbação de Møller-Plesset é um caso particular da teoria da perturbação Rayleigh-Schrödinger [57].

2.1.2 DFT (DENSITY FUNCTIONAL THEORY- TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE)

O método DFT depende fortemente do tipo de potencial de troca-correlação usado, a qualidade e a composição da base [52].

Iniciado por Hohenberg e Kohn quando demonstraram que a energia é um funcional (função de outra função) da densidade eletrônica, permitindo que fosse obtida sem a função de onda [57].

A densidade foi determinada através das equações de Kohn e Sham, assim se conhecermos o V_{XC} teremos a energia exata do sistema, pois tudo que é desconhecido, todas as correções são incluídas no potencial de troca-correlação, o que torna o método DFT, em princípio exato. A aproximação surge quando é preciso expressar explicitamente o funcional de troca-correlação [60].

A descrição do V_{XC} vem sendo desenvolvida durante as últimas décadas na forma de funcionais. Em linhas gerais, alguns parâmetros são otimizados para reproduzir algumas das características dos funcionais exatos ou são ajustados para reproduzir a energia do

potencial de troca-correlação obtida por outros métodos quânticos. E é devido a esses ajustes que muitas discussões são geradas sobre a classificação do DFT como um método *ab initio* ou semi-empírico. O fato é, o DFT não pode ser considerado um método semi-empírico convencional, pois estes são parametrizados para reproduzirem resultados experimentais. Existem também alguns funcionais puros por não conterem nenhum parâmetro semi-empírico e por isso devem ser considerados *ab initio* [57,60].

O primeiro funcional de troca e correlação foi o LDA (Local Density Approximation), onde o modelo é um gás uniforme de elétrons que se move em um ambiente de cargas positivas de forma que o sistema seja eletricamente neutro. O número de elétrons e o volume do gás são considerados próximos ao infinito e a densidade eletrônica constante em todo espaço. Esse modelo é bastante razoável para metais simples, porém é muito limitado, pois além da densidade ter que ser constante, só funciona para sistemas de camada fechada, ou seja, com todos os elétrons emparelhados. Para incluir sistemas em que é desigual o número de elétrons alfa e beta, o método foi expandindo e denominado aproximação LSD (Local Spin-Density). Entretanto o modelo continuava muito restrito, portanto, para ampliar a aplicação do método, era necessário desenvolver um funcional que considerasse a não homogeneidade da densidade eletrônica, o que foi feito através do uso do gradiente da densidade pelo método GEA (Gradient Expansion Approximation), tornando possível variar de forma suave a densidade, porém os resultados não eram satisfatórios. Então, uma nova aproximação foi desenvolvida a partir das idéias gerais do GEA e foi intitulada (Generalized Gradient Approximation-GGA) [57,60].

Na aproximação do Gradiente Generalizado, a energia de troca e correlação passa depender tanto da densidade eletrônica de um ponto como da densidade eletrônica em torno desse ponto.

Existem várias propostas para o funcional de troca e correlação baseado no GGA, entre as mais utilizadas está o funcional B3LYP.

B3LYP é um funcional de troca e correlação híbrido por incluir componentes de troca calculada a partir da teoria de Hartree-Fock, sendo que [57,60] :

B3: funcional de troca de Becke com 3 parâmetros híbridos (B3)

LYP: Funcional de correlação de Lee, Yang e Par (LYP).

2.2 CONJUNTO DE FUNÇÃO DE BASE

Conjunto de funções de base são funções usadas para criar os orbitais moleculares através de uma combinação linear dos orbitais atômicos. Apesar das funções de Slater apresentarem características desejáveis para representar orbitais moleculares, elas não são adequadas para cálculos envolvendo muitos centros, devido a ineficiência em se resolver um elevado número de integrais. Dessa forma as funções de Slater foram substituídas por um produto de funções gaussianas, pois uma única função gaussiana é muito pobre para representar adequadamente os orbitais atômicos, sendo necessária várias destas funções [57].

Os conjuntos de base são nomeados conforme o número de funções de base para cada orbital atômico. Uma base com apenas uma função para cada orbital atômico é denominada base mínima. Uma base com duas funções ou dois conjuntos contraídos para cada orbital é denominada de duplo-zeta de valência (DZV, Double-zeta-valence ou também split-valence). Uma base com três funções ou três conjuntos contraídos é denominada triplo-zeta de Valência (TZV, triple-zeta-valence), (TZ, triple-zeta), e assim por diante [57].

Em geral, as camadas internas dos átomos não sofrem alteração significativa com a mudança do ambiente molecular, de modo que é comum manter as camadas internas com

apenas um conjunto contraído, e as de valência, que devem ter maior flexibilidade, com dois, três, ou mais conjuntos [57].

2.2.1 CONJUNTOS DE BASE DE POPLE

A notação para conjunto de series split-valence decorrente do grupo do John Pople é X-YZg. Onde X representa o numero de primitivas Gaussianas comprimidas para representar os elétrons internos. O Y e Z indicam que os orbitais de valência são compostos de duas funções de base cada. O primeiro é composto de uma combinação linear de Y primitivas funções gaussianas, o outro é composto de uma combinação linear de Z funções Gaussianas primitivas. Neste caso, a presença de 2 números depois do hífen implica que o conjunto de base é um duplo-zeta. As triplo-zeta são descritas com 3 números após o hífen X-YZWg. Neste trabalho utilizou-se um conjunto triplo-zeta, 6-311G, onde os orbitais do caroço são uma contração de 6 gaussianas primitivas e a parte de valência é representada por três conjuntos independentes de gaussianas [57,60].

Em um ambiente molecular a distribuição eletrônica dos átomos sofre deformações, o que gera a necessidade de se introduzir funções com um momento angular mais alto do que as existentes. Por exemplo, sistemas onde somente orbitais s ($l=0$) estão presentes, podemos introduzir funções p ($l=1$). Essas funções são denominadas funções de polarização, são indicadas depois do símbolo G, com uma designação separada para átomos pesados e hidrogênios [57].

Funções de polarização adicionam flexibilidade ao conjunto de base, permitindo que os orbitais moleculares possam ser mais assimétricos em torno do núcleo do átomo, o que descreve as distorções das nuvens eletrônicas em moléculas ou clusters. O símbolo (d)

representa a adição de uma primeira função de polarização d, o que contribui significativamente para a energia de correlação. A adição de uma segunda função d tem um efeito menor [57].

A presença de carga negativa aumenta o volume dos átomos. Para descrever essa mudança, introduzem-se primitivas s para o hidrogênio e sp para os demais átomos com expoentes menores do que os já existentes nas funções de mesma simetria. Essas funções são denominadas difusas e a designação antecede o símbolo G. São denotadas por + ou ++. Com o primeiro + indicando um conjunto de funções para átomos pesados, e o segundo + diz que uma função difusa também foi acrescentada ao hidrogênio. Uma notação alternativa é o uso do símbolo * [61].

Assim a base 6-311++G (2d,2p) apresenta um conjunto de funções difusas nos átomos pesados e uma função nos hidrogênios, além de 2 funções de polarização d no átomo pesado e 2 p no átomo de hidrogênio.

2.3 ERRO DE SUPERPOSIÇÃO DO CONJUNTO DE BASE (BSSE)

A energia total calculada não é igual a duas vezes a energia de cada monômero isoladamente, isso porque estes interagem e, portanto deve-se considerar essa interação. Se consideramos duas moléculas A e B. A energia de interação pode ser calculada subtraindo da energia do sistema AB a energia de seus subsistemas:

$$\Delta E_{\text{int}}(\text{AB}) = E_{\text{R}}(\text{AB}) - E(\text{A}) - E(\text{B}) \quad 2.18$$

$\Delta E_{\text{int}}(\text{AB})$ = Energia de interação entre os sub-sistemas A e B

$E_{\text{R}}(\text{AB})$ = Energia total do supersistema formado pela associação dos subsistemas

$E(\text{A}), E(\text{B})$ = Energia total dos sub-sistemas isolados A e B respectivamente.

Para estimar a energia de interação da equação 2.18, levando em consideração as bases utilizadas, a equação proposta por Roothaan é dada por:

$$\Delta E(AB) = E_{AB}^{\alpha U \beta}(AB) - E_A^{\alpha}(A) - E_B^{\beta}(B) \quad 2.19$$

$E_y^x(Z)$ = Energia do sistema Z, na geometria Y computada com o conjunto de base X

Sendo U, o símbolo matemático união.

Porém, para clusters fracamente ligados com bases localizadas (tipo Slater, gaussianas e orbitais numéricos) onde o efeito de correlação eletrônica advém mais da correlação intra-monômeros do que pelas interações inter-moleculares, os cálculos não apresentam bons resultados devido a uma inconsistência no conjunto de base [62]. A base utilizada no cálculo da energia do supersistema é formada pela superposição das bases utilizadas no cálculo das energias dos subsistemas. Assim temos um conjunto de base mais completo para o supersistema do que para cada sistema isolado, portanto, as moléculas agregadas se estabilizam mais do que os monômeros quando isolados, gerando um artefato conhecido como erro de superposição de base do conjunto (BSSE) [63,64].

Os efeitos do BSSE mostram-se menores com o aumento do conjunto de funções-bases e desaparecem se a base utilizada estiver completa (limite Hartree-Fock), porém isso não é viável computacionalmente. Portanto, o efeito BSSE será mais importante para sistemas grandes (com um grande número de interações) e cálculos com pequenas bases [65].

Outra forma de se diminuir o erro, é o procedimento desenvolvido por Boys e Bernardi conhecido como método de correção de counterpoise (contrapeso) CP, onde em cada subsistema é incluída as funções de base do outro subsistema, ou seja, para cada subsistema são computadas as bases do sistema completo [64].

Assim:

$$\Delta E^{CP}(AB) = E_{AB}^{\alpha U \beta}(AB) - E_A^{\alpha U \beta}(A) - E_B^{\alpha U \beta}(B) \quad 2.20$$

Logo todas as energias são computadas com o mesmo conjunto de base.

A correção BSSE proposta por Boys e Bernardi é dada pela diferença entre as equações 2.20 e 2.19 [66].

$$BSSE = \Delta E^{CP}(AB) - \Delta E(AB) \quad 2.21$$

$$= \{E_{AB}^{\alpha U\beta}(AB) - E_A^{\alpha U\beta}(A) - E_B^{\alpha U\beta}(B)\} - \{E_{AB}^{\alpha U\beta}(AB) - E_A^{\alpha}(A) - E_B^{\beta}(B)\}$$

$$BSSE = \Delta E^{CP}(AB) - \Delta E(AB) = \{E_A^{\alpha}(A) - E_A^{\alpha U\beta}(A)\} + \{E_B^{\beta}(B) - E_B^{\alpha U\beta}(B)\} \quad 2.22$$

Embora cada fragmento tenha além de seus orbitais, os orbitais do outro fragmento, os átomos que a eles se referem não estão presentes. Esses átomos então são chamados de “fantasmas”. Quando um sistema AB é formado a partir de dois subsistemas isolados A e B, para verificar a energia de formação de AB, a energia de cada subsistema isolado é melhor descrita utilizando a geometria do sistema AB, ocultando ora as coordenadas atômicas do subsistema A, ora as coordenadas do subsistema B. Em código de estrutura eletrônica isto é feito atribuindo-se uma carga nuclear igual a zero para os átomos fantasmas [67].

2.4 ÁTOMOS EM MOLÉCULAS (AIM)

Apesar da ligação de hidrogênio não ser uma ligação forte (sua energia encontra-se entre 2-10 kcal/mol), ela é importante na determinação das propriedades das substâncias. Sua natureza tem sido estudada usando uma teoria desenvolvida por R.F.W. Bader, Atoms in Molecules (AIM), a qual é baseada na análise topológica da densidade de carga eletrônica [68].

Na teoria AIM, os átomos são conseqüências da maneira como os elétrons se distribuem através do espaço, em um campo atrativo exercido pelos núcleos. O núcleo é um atrator imerso em uma nuvem de densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ (onde \mathbf{r} , representa um ponto no espaço de densidade ρ). A densidade eletrônica determina a aparência e a forma da matéria, sendo zero no ponto exato do núcleo, e máxima na região em volta deste. Um vetor gradiente da densidade $\nabla\rho(\mathbf{r})$ é calculado em etapas infinitesimais, formando uma trajetória que origina de um ponto localizado entre dois atratores (núcleos), os chamados Pontos Críticos de Ligação (BCP-Bond Critical Point), ponto este em que o vetor gradiente também é nulo e aponta na direção do aumento da densidade eletrônica.

A identificação dos BCP foi apresentada como uma proposta evolutiva aos conceitos da população de recobrimento equivalente de Mulliken, a qual foi usada durante muito tempo em estudos de ligações químicas e interações intermoleculares. Quando duas trajetórias de $\nabla\rho$ direcionadas aos núcleos são formadas a partir de um único BCP, estas são chamadas de Linhas Interatômicas (IL-Interatomic Lines) ou Trajetórias de Ligação (BP-Bond Path). Em outras palavras, quando alguma BP interliga dois atratores, admite-se que estes dois núcleos formam uma ligação química. A localização dos BCP é feita através do Laplaciano da densidade eletrônica ($\nabla^2\rho$)[68].

Como o laplaciano é uma segunda derivada, seu sinal indica regiões de concentração e depleção de carga eletrônica com respeito ao seu vizinho. Por exemplo, se densidade eletrônica se acumula nos BCP das ligações químicas o $\nabla^2\rho < 0$, assim teremos uma ligação do tipo covalente ou insaturadas. Por outro lado, $\nabla^2\rho > 0$ indica que os núcleos atômicos suportam toda a concentração de carga, o que caracteriza interações intra ou intermoleculares (ligações de hidrogênio e ligações de di-hidrogênio) [69]. Exemplos da ordem de grandeza da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ em ligações químicas podem ser visualizadas

na Tabela 2.1, enquanto que a representação das ligações destas estruturas podem ser observadas na Figura 2.1

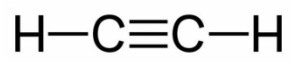
Tabela 2.1- Valores de densidade eletrônica $\rho(r)$ das principais ligações químicas do monômero C_2H_2 , e do complexo $C_2H_4O...C_2H_2$

Sistema	Ligação	$\rho(r)^*$
C_2H_2	H-C	0,290
	$C\equiv C$	0,401
$C_2H_4O...C_2H_2$	H-C	0,288
	$C\equiv C$	0,402
	C-C	0,264
	C-O	0,157
	$C-H^2$	0,287
	$C-H^1$	0,286
	(H...n)	0,009
	$(H^2...C^3)$	0,004
	$(H^2...C^4)$	-

*Todos os valores apresentados são interpretados em unidades eletrônicas (u.e.) [70].

Portanto baixos valores de ρ , juntamente com os resultados positivos do Laplaciano indicam a formação de ligação de hidrogênio em cada BCP intermolecular.

Enfim, AIM, proporciona uma simples e eficiente descrição de como um átomo se localiza e se comporta em uma ligação química. Logo pode ser utilizado para caracterizar as ligações de hidrogênio diretamente da distribuição de densidade eletrônica [71] e tem sido usada no estudo de moléculas sob ação de um campo elétrico externo [72,73].



(a)

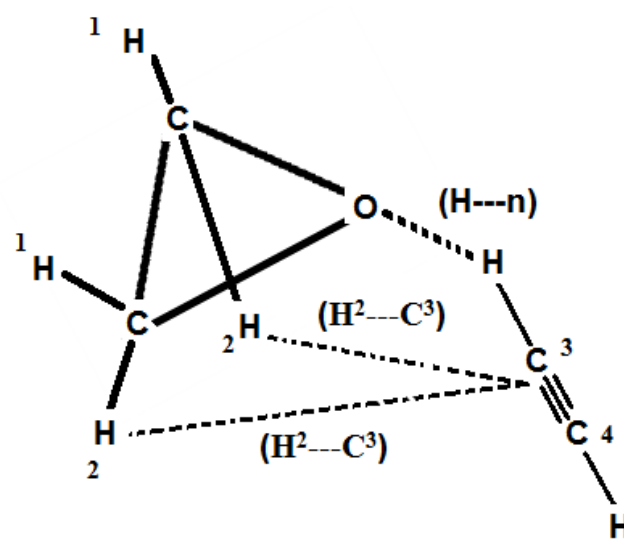


Figura 2.1- Representação das ligações do (a) Monômero C_2H_2 , e (b) do complexo $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}\dots\text{C}_2\text{H}_2$.

3. CÁLCULOS

Os cálculos foram realizados no pacote do programa Gaussian03 [74].

Todas as otimizações da geometria foram feitas com o método DFT, funcional B3LYP e base 6-311++G(2d,2p), enquanto que as propriedades tiveram seus valores refinados com o método MP2/6-311++G(2d,2p) com e sem a correção da superposição das bases através do método Counterpoise.

A estrutura do dímero (Figura 3.1), obtida na literatura [75] foi otimizada na ausência do campo elétrico e então denominado como *Sem Campo*. Essa foi mantida congelada enquanto um campo era adicionado, os resultados obtidos foram intitulados *Antes*, uma alusão ao momento anterior a alteração estrutural. A geometria é então descongelada, sendo otimizada na presença dos campos, e então designada *Durante*, uma referência ao período em que a estrutura está com uma nova geometria e o campo está presente. A estrutura é novamente congelada, e o campo é retirado; esses resultados são intitulados como *Depois* por remeter-se ao estado após o campo ser desligado. Para melhorar a visualização das fases do procedimento, um esquema pode ser visualizado na Figura 3.2.

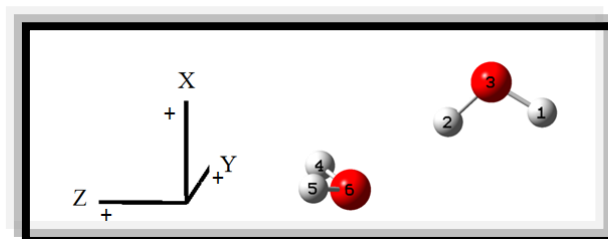


Figura 3.1- Estrutura do dímero ordinário obtida da literatura [75] e os eixos cartesianos.

Os campos foram aplicados na direção X, Y, Z no sentido positivo e negativo, sendo que a origem está centrada sobre o átomo 1, a posição relativa dos monômeros pode ser visualizada na Figura 3.1 .

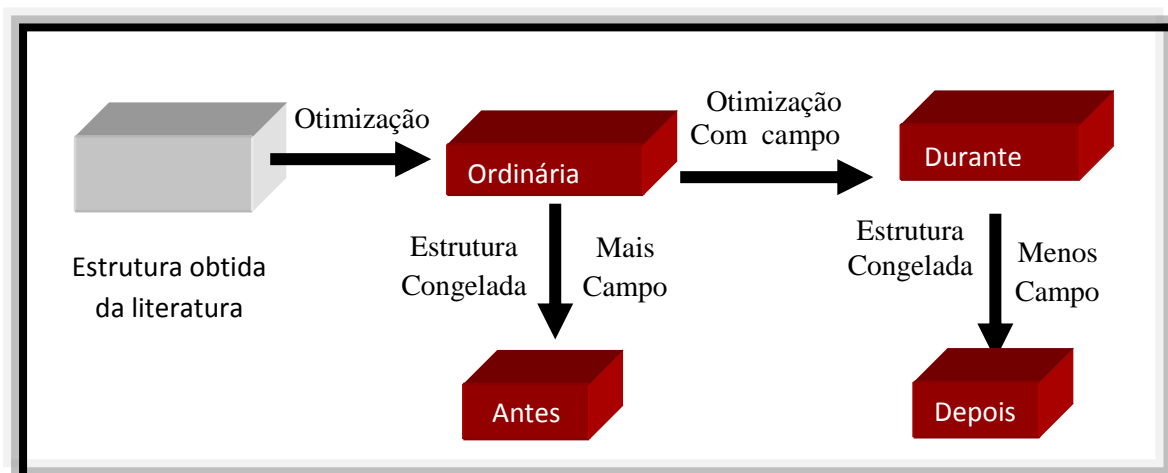


Figura 3.2-Diagrama das etapas de otimização do dímero e suas respectivas nomenclaturas.

As intensidades dos campos foram: 0,05; 0,15; 0,3; 0,4; 0,5; 0,6 e 0,8 V/Å. A faixa de campo foi escolhida de forma a contemplar campos abaixo e acima dos valores tipicamente utilizados.

3.1 OTIMIZAÇÃO DAS ESTRUTURAS

Para otimizar as estruturas o input utilizado pode ser observado na figura 3.3

```

# opt=(z-matrix,maxcycle=999) b3lyp/6-311++g(2d,2p) nosymm
Title Card Required
0 1
H      0.00000000    0.00000000    0.00000000
H      0.00000000    0.00000000    1.51129900
O      0.59548800    0.00000000    0.75127400
H     -1.00675300    0.77374800    3.69330600
H     -1.05070100   -0.73968600    3.69880200
O     -1.11473500    0.01739000    3.11102300
  
```

Figura 3.3-Input da otimização do dímero de água sem o campo.

3.2 LINHA DE COMANDO

opt : Palavra chave requerida para realizar a otimização da geometria. A geometria será ajustada até que um ponto estacionário na superfície potencial seja encontrado, o algoritmo padrão para a otimização é o algoritmo de Berny [76]. O uso da palavra chave **Z-matrix** diz que a otimização será feita em coordenadas cartesianas.

O algoritmo de Berny é baseado no programa escrito por H.B. Schlegel [76]. Nele a otimização é iniciada com uma suposição para a matriz Hessiana (uma matriz quadrada de derivadas parciais de segunda ordem), construída usando a conectividade atômica e um campo de força simples. Posteriormente cada passo pode ser dividido em 3 partes, são elas:

- (a) São obtidas correções para a matriz;
- (b) Pesquisa um mínimo entre um ponto atual e um ponto anterior;
- (c) Estima-se a localização do ponto estacionário em todo espaço n-dimensional usando um gradiente;

A cada passo, o gradiente e o vetor deslocamento são testados para ver se a otimização da geometria convergiu. O gradiente da raiz quadrada média e o valor absoluto do maior componente do gradiente devem diminuir abaixo de seus respectivos limites. O deslocamento estimado deve passar por um teste semelhante ao da raiz quadrada média e o valor absoluto do maior componente. Se essas condições são satisfeitas, a otimização é considerada completa. Caso contrário o processo continua até que o número máximo de passos seja excedido.

Assim, a matriz inicial é melhorada em cada ponto, portanto é importante que a estrutura inicial seja boa ou então a otimização não irá se iniciar corretamente ou gastará

muitas etapas para melhorá-la. A fim de evitar que o número de passos não seja suficiente para otimização, inclui-se a palavra chave: **maxcycle=999** que indica o número máximo de passos para otimização. Um número alto de passos evita que o cálculo precise ser reiniciado.

Quando alterar o número de passos não for suficiente, pode-se resolver o problema reiniciando o cálculo através do arquivo checkpoint, onde o programa busca a última configuração e passa a otimizar a estrutura daquele ponto, ou olhando atentamente o arquivo de saída (output) e escolhendo a configuração mais adequada (configuração de mais baixa energia que esteja tendendo a uma convergência).

A palavra chave **B3LYP/6-311++G(2d,2p)** indica o funcional/base utilizados.

O efeito do campo na geometria do dímero é desconhecido, mas espera-se que esta seja alterada. Por padrão, a otimização usa a simetria onde for possível para reduzir o custo computacional. Em geral, se configurar o problema com uma dada simetria o Gaussian irá retê-la, se a conhecer. Entretanto a simetria pode ser desabilitada, acrescentando a palavra chave **Nosymm**, o que deixará o dímero mais relaxado.

A primeira linha após o título do sistema, tem dois números inteiros, a carga e a multiplicidade de spin respectivamente, para o nosso sistema temos **0** e **1**, ou seja a molécula é neutra e é um singleto.

As linhas abaixo da carga e multiplicidade especificam o elemento e as coordenadas cartesianas (em Angstroms) para cada átomo do sistema.

3.3 CAMPO ELÉTRICO

Para que um Campo finito seja acrescentado, introduz-se a palavra chave **Field= a ± b**. Indicando que um campo de dipolo elétrico de intensidade $0,0001*b$ unidades atômicas

na direção a . O sinal indica o sentido do campo elétrico. O campo elétrico em um ponto P chamado de dipolo elétrico é o campo gerado pela presença de um par de cargas puntiformes (q), de mesmo valor e sinais contrários, separadas por uma distância d .

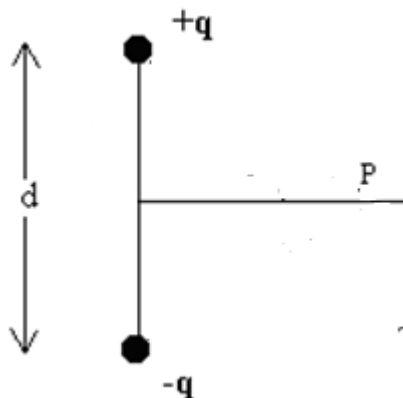


Figura 3.4- Representação de um campo de dipolo elétrico gerado em um ponto P .

3.4 REFINAMENTO DAS OBSERVÁVEIS

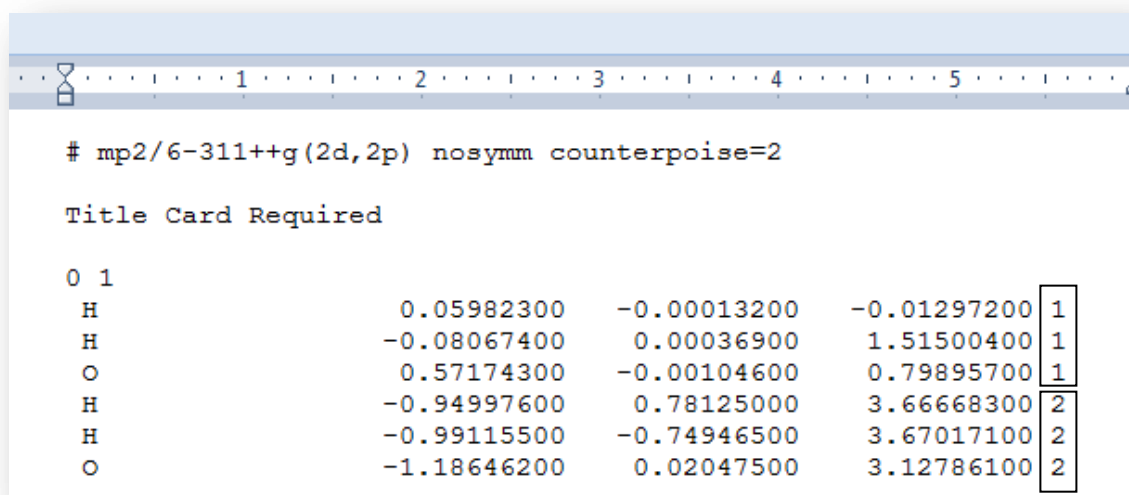
Após a otimização ser feita, as energias foram obtidas com o método MP2/6-311++G(2d,2p). Para isso, basta criar um input a partir da geometria otimizada anteriormente com os resultados obtidos no output da otimização. O layout do novo input será o mesmo, basta trocar a linha de comando por:

```
#mp2/6-311++g(2d,2p)
```

O modo mais simples e popular de calcular a energia de interação consiste em subtrair do dímero a soma das energias dos monômeros na mesma base [64].

3.5 CORREÇÃO BSSE

Para incluir a correção de BSSE, basta incluir no input a palavra chave **Counterpoise =A**. Onde A é o número de fragmentos presente no sistema, e então identificar na matriz qual átomo pertence a qual fragmento. A indicação está circulada na figura 3.5.



```
# mp2/6-311++g(2d,2p) nosymm counterpoise=2

Title Card Required

0 1
H      0.05982300  -0.00013200  -0.01297200  1
H     -0.08067400   0.00036900   1.51500400  1
O      0.57174300  -0.00104600   0.79895700  1
H     -0.94997600   0.78125000   3.66668300  2
H     -0.99115500  -0.74946500   3.67017100  2
O     -1.18646200   0.02047500   3.12786100  2
```

Figura 3.5-Input do cálculo da energia do dímero com inclusão da correção BSSE.

3.6 ORBITAIS MOLECULARES

Para obter os orbitais moleculares basta colocar como linha de comando **guess=save pop=full** usadas para salvar e imprimir todos os orbitais.

Com essa linha de comando não apenas os valores da energia de cada orbital será fornecido, mas também será possível visualizá-lo em um programa apropriado, tal como o Gaussian View. Contudo não se pode esquecer de salvar o arquivo checkpoint, pois é através dele que a visualização será feita [74].

3.7 ATOMS IN MOLECULES (ATOMOS EM MOLÉCULAS)

Para o cálculo do AIM as palavras chave requeridas são **aim=(all, tight) density**.

A palavra chave density diz que as propriedades dos átomos em moléculas serão obtidas utilizando a densidade MP2.

A palavra chave **all**, diz que será computado todas as propriedades válidas, enquanto que **Tight** garante que o critério de convergência seja mais exigente [74].

3.8 ENERGIA DE DISSOCIAÇÃO

A dissociação do dímero de água pode ser representada pela equação 3.1:



Quando os monômeros estão na região de equilíbrio, a presença de um afeta o outro. Portanto, um monômero isolado é diferente de dois monômeros próximos. Na ausência do campo elétrico essa diferença é pequena, assim pode-se considerar o monômero A e B como equivalentes.

Porém, quando o campo elétrico esta presente, passa-se a ter uma orientação de cada monômero relativa à direção e sentido do campo. Assim, o efeito do campo no monômero A pode ser diferente do efeito no monômero B. Porém, quando os monômeros estão infinitamente separados a ponto de um não sentir a presença do outro, a diferença deixa de existir e denomina-se monômero no infinito.

Logo, os resultados obtidos apresentam dois tipos de energia de dissociação, são elas:

-Energia de dissociação no equilíbrio, quando a geometria do monômero A é diferente da geometria do monômero B, dado pela equação 3.2.

$$E_{\text{dissociação no equilíbrio}} = \text{Energia}((\text{H}_2\text{O})_A + (\text{H}_2\text{O})_B) - \text{Energia}(\text{H}_2\text{O})_2 \quad 3.2$$

-Energia de dissociação no infinito, quando a geometria do monômero é considerada equivalente a do monômero B.

$$E_{\text{dissociação no infinito}} = 2\text{Energia}((\text{H}_2\text{O})_A) - \text{Energia}(\text{H}_2\text{O})_2 \quad 3.3$$

3.9 EFEITO GEOMÉTRICO E EFEITO NAS INTERAÇÕES.

A alteração energética do sistema pode ser atribuída a dois efeitos. São eles:

Efeito Geométrico (EG), Efeito nas Interações (EI)

Onde:

EIA = Efeito na Interação da geometria A

EIB = Efeito na Interação de geometria B

A = Geometria A

B = Geometria B

IntA = Interações em A

IntB = Interações em B

IntAD = Interações em A Distorcidas

IntBD = Interações em B Distorcidas

Cam = Campo

Estrutura inicial = A + intA

Antes = A + intAD + Cam

Durante = B + intBD + Cam

Depois = B + IntB

Efeito Geométrico = Mostra como o campo afeta a geometria.

EG = A + IntA -> B + IntB

$EG = B + \text{IntB} - (A + \text{IntA}) = \mathbf{\text{Depois} - \text{Inicial}}$	3.3
--	-----

Efeito na Interação da geometria A = Efeito do campo nas interações presentes na geometria inicial

EIA = A + intA -> A + intAD + Cam

$EIA = A + \text{intAD} + \text{Cam} - (A + \text{intA}) = \mathbf{\text{Antes} - \text{Inicial}}$	3.4
--	-----

EIB = B + intB -> B + intBD + Cam

$EIB = B + \text{intBD} + \text{Cam} - (B + \text{intB}) = \mathbf{\text{Durante} - \text{Depois}}$	3.5
---	-----

3.10 RAIOS DE VAN DER WAALS

Quando a distância entre dois átomos é menor ou igual a soma de seus raios de Van der Waals, significa que há um contato entre as nuvens eletrônicas, ou seja, uma ligação química é formada.

Assim, para o dímero de água as interações mais importantes são entre (O(3)-O(6) e O(6)-H(2)) por serem as únicas a apresentarem uma distância interatômica menor do que a soma dos raios de Van der Waals.

O contato existente entre as nuvens oxigênio-hidrogênio é maior, pois a distância entre os átomos, de forma relativa, é menor na ligação de hidrogênio.

Raio de Van der Waals (OH): 2,72 Angstrom

Raio de Van der Waals (OO): 3,04 Angstrom

Assim,

$$R(OO) = 3,04 - 2,92 = 0,12 \text{ Angstrom} \quad 3.6$$

$$R(OH) = 2,72 - 1,96 = 0,76 \text{ Angstrom} \quad 3.7$$

Sendo 2,92 Å e 1,96 Å a distância interatômica entre os átomos de oxigênio e a distância OH, respectivamente, no dímero de água.

3.11 EFEITO DO CAMPO NA LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Se o sistema ficar sob a presença do campo elétrico tempo suficiente, existem três possibilidades:

1ª Possibilidade: A estrutura se mantém.

2ª Possibilidade: A ligação se quebra.

3ª Possibilidade: A geometria é reestruturada a fim de compensar a perturbação ocasionada pela presença do campo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RESULTADOS PRÉVIOS

Antes de discutir os resultados, é necessário ter em mente algumas questões presentes na literatura, são elas:

- (1) Quando a carga sobre um sistema esta sendo distribuída de forma mais heterogênea, o momento de dipolo aumenta, sobrecarregando uma parte da molécula em detrimento a outras. Assim, arranjos com uma distribuição de carga homogênea são mais estáveis. Para estes, o momento de dipolo é nulo e têm sido associados à existência de números mágicos devido à frequência com que aparecem no sistema [72]. Entretanto, os resultados aqui apresentados mostram que é preciso olhar com mais atenção para o momento de dipolo. Mais importante do que distribuir toda a carga de forma equivalente, é concentrá-la em determinadas regiões. E é isso será apresentado nas páginas a seguir.
- (2) As ligações de hidrogênio têm um maior caráter eletrostático ou orbitalar?

4.2 SEM CAMPO

A estrutura do dímero (Figura 3.1) foi obtida da literatura [75] e então otimizada sem a presença do campo elétrico, com DFT/B3LYP/6-3111++G (2d,2p). Os resultados foram refinados com MP2/6-311++G(2d,2p) e podem ser visualizados na Tabela 4.1

Tabela 4.1- Energia Total, Momento de Dipolo, Energia de Dissociação no Equilíbrio, Energia de Dissociação no Infinito do dímero na ausência do campo elétrico com e sem correção BSSE

Medidas	Sem Correção	Correção BSSE	Experimental
Energia (u. a.)	-152, 6011	-152, 5996	-
Momento de dipolo (Debye)	2,67	-	2,6 Debye [83]
Energia de dissociação no equilíbrio (kcal/mol)	5,52	4,58	5,44±0,7 kcal/mol [60]
Energia de dissociação no infinito (kcal/mol)	5,33	4,39	-

Como pode-se perceber, tanto o momento de dipolo quanto a energia de dissociação concordaram bem com os valores experimentais, corroborando com o método de cálculo e estrutura utilizada.

A diferença entre a energia de dissociação no equilíbrio e no infinito, quando o campo elétrico está ausente, é mínima. Fato já esperado, afinal, como foi descrito na metodologia, os monômeros podem ser considerados equivalentes.

Apesar da correção BSSE ter diminuído a energia de dissociação, será apresentado nas páginas seguintes que a correção manteve a tendência do comportamento, o que neste trabalho é mais importante do que os valores exatos. Além disso, como foi exposto na metodologia, o sistema não é grande enquanto a base é, o que torna a correção pequena.

4.3 APLICAÇÃO DO CAMPO ELÉTRICO NA DIREÇÃO X, SENTIDO POSITIVO

4.3.1 ANTES

Estando a estrutura inicial congelada, o campo elétrico é aplicado, na direção e sentido indicado pela Figura 4.1.

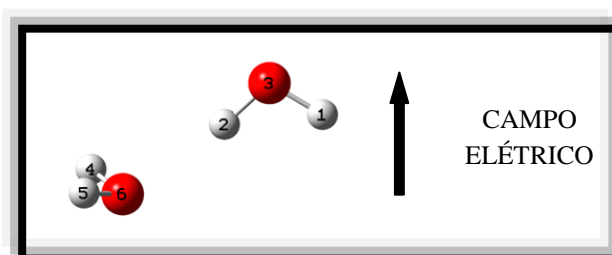


Figura 4.1-Estrutura inicial do dímero relativo à aplicação do campo na direção X, sentido positivo.

Como resultado, a energia total (Tabela 4.2) do sistema diminui ao tornar a distribuição de carga mais heterogênea, ou seja, aumentar o momento de dipolo (Tabela 4.3).

Entretanto o aumento do momento de dipolo acontece de forma a concentrar a carga na ligação de hidrogênio (Tabela 4.4), elevando a ordem de ligação covalente entre os átomos O(6) e H(2) (Tabela 4.5).

A ordem de ligação covalente entre os átomos de oxigênio O(6)-O(3) (Tabela 4.6) também ficou maior.

Para avaliar o efeito do campo na interação química do dímero, foi preciso analisar o comportamento de seus constituintes. Os resultados podem ser observados nos Apêndices A-F.

Tabela 4.2-Energia Total do Dímero Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes (u. a.)	Durante (u. a.)	Depois (u. a.)
0,05	-152, 6016	-152, 6017	-152, 6010
0,15	-152, 6029	-152, 6047	-152, 6000
0,30	-152, 6048	-152, 6092	-152, 5999
0,40	-152, 6062	-152, 6125	-152, 5998
0,50	-152, 6076	-152, 6170	-152, 5998
0,60	-152, 6092	-152, 6207	-152, 5997
0,80	-152, 6118	-152, 6271	-152, 5995

Sem campo= -152.6011 u. a.

Tabela 4.3-Momento de Dipolo do Dímero Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes (D)	Durante (D)	Depois (D)
0,05	2,69	3,14	3,12
0,15	2,74	4,52	4,41
0,30	2,81	4,63	4,42
0,40	2,85	4,70	4,42
0,50	2,90	4,89	4,51
0,60	2,95	5,00	4,53
0,80	3,04	5,17	4,56

Sem campo= 2, 67 D

Tabela 4.4-Densidade de Carga na Ligação de Hidrogênio Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes	Durante	Depois
0,05	0, 02336	0, 02309	0, 02307
0,15	0, 02339	0, 02211	0, 02207
0,30	0, 02344	0, 02260	0, 02252
0,40	0, 02347	0, 02317	0, 02306
0,50	0, 02351	0, 02337	0, 02316
0,60	0, 02355	0, 02374	0, 02347
0,80	0, 02361	0, 02472	0, 02435

Sem campo: 0,02334

Tabela 4.5-Ordem de Ligação OH Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes	Durante	Depois
0,05	0, 0673	0, 0661	0, 0660
0,15	0, 0675	0, 0640	0, 0637
0,30	0, 0678	0, 0659	0, 0654
0,40	0, 0680	0, 0666	0, 0664
0,50	0, 0682	0, 0672	0, 0668
0,60	0, 0684	0, 0681	0, 0679
0,80	0, 0688	0, 0694	0, 0681

Sem campo: 0, 0673

Todas essas mudanças culminaram em um acréscimo da energia de dissociação (Tabela 4.7) para o sistema em equilíbrio.

Tabela 4.6- Ordem de Ligação OO Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes (D)	Durante (D)	Depois (D)
0,05	0,0607	0,0591	0,0590
0,15	0,0610	0,0577	0,0576
0,30	0,0613	0,0590	0,0587
0,40	0,0616	0,0603	0,0600
0,50	0,0619	0,0626	0,0619
0,60	0,0623	0,0639	0,0630
0,80	0,0629	0,0666	0,0652

Sem campo: 0,0606

Tabela 4.7- Energia de Dissociação no Equilíbrio Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes (kcal/mol)	Durante (kcal/mol)	Depois (kcal/mol)
0,05	5,52	5,46	5,40
0,15	5,65	4,89	4,83
0,30	5,90	4,96	4,77
0,40	6,02	4,96	4,71
0,50	6,15	5,52	4,71
0,60	6,34	5,65	4,64
0,80	6,53	6,02	4,58

Sem campo: 5,52 kcal/mol

Esse aumento da energia de dissociação no equilíbrio, mesmo que pequeno, parece advir das mudanças eletrostáticas provocadas pela presença do campo elétrico. Pois ao analisarmos as energias dos orbitais moleculares, percebe-se que a presença do campo elétrico ao aumentar a degenerescência entre os orbitais do Monômero B e do Monômero A, também

eleva o GAP (Figura 4.2) entre o LUMO do Monômero B e o HOMO do Monômero A, ou seja, dificulta a transferência de carga.

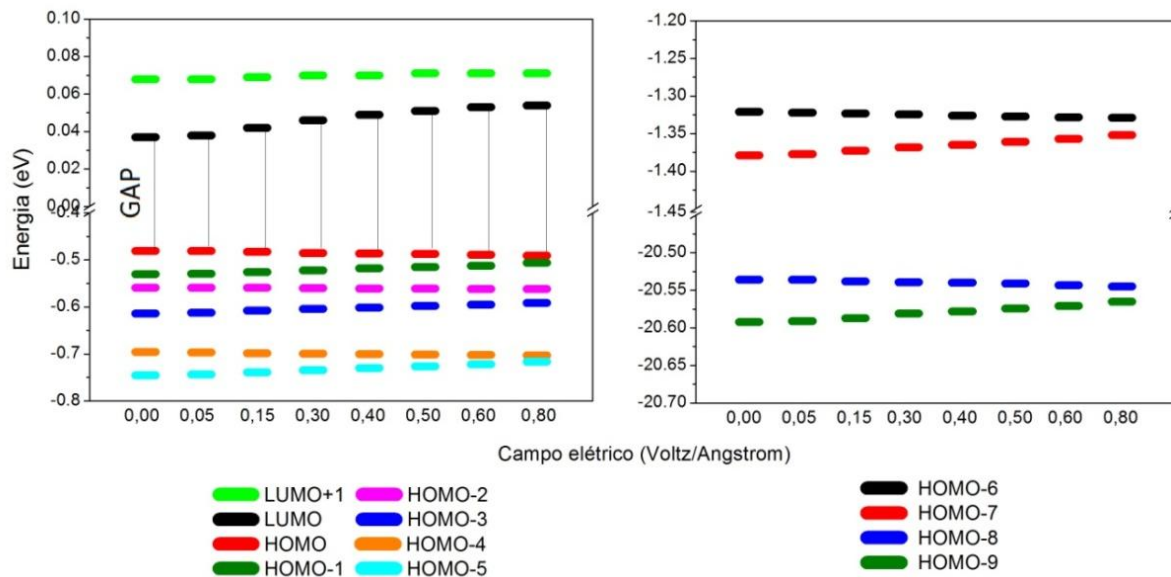


Figura 4.2-Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Antes da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido Positivo.

Essa maior degenerescência é resultado da diminuição energética dos orbitais HOMO e HOMO-n (n=1-4) do monômero A, e do aumento da energia desses mesmos orbitais para o monômero B, por serem eles os responsáveis pela formação dos orbitais supermoleculares do dímero (HOMO e HOMO-n(n=1-9)).

Quanto à forma dos orbitais moleculares (Figura 4.3), a alteração foi pouco significativa. Apenas os orbitais HOMO-7 e HOMO-3 tiveram suas nuvens de recobrimento aumentadas. Enquanto o HOMO-2 teve sua nuvem diminuída, fazendo com que a nuvem de ambos os monômeros deixassem de se tocar (Figura 4.3).

Assim, enquanto as mudanças eletrostáticas caminharam paralelamente à energia de dissociação do equilíbrio, as alterações dos orbitais seguem no sentido oposto.

O fato da energia de dissociação do equilíbrio aumentar enquanto os orbitais de fronteira se afastam, não exclui a contribuição orbitalar. Talvez, se caminhassem na mesma direção, o aumento da energia de dissociação do equilíbrio teria sido mais intenso, e não apenas de 1,01 kcal/mol, valor pequeno que, no entanto, representa cerca 18,30% da interação de hidrogênio, avaliada em 5,52 kcal/mol.

	0,00	0,05	0,15	0,30	0,40	0,05	0,60	0,8
HOMO								
HOMO-1								
HOMO-2								
HOMO-3								
HOMO-4								
HOMO-5								
HOMO-6								
HOMO-7								
HOMO-8								
HOMO-9								

Figura 4.3-Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), Antes da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido Positivo

Enquanto a energia de dissociação no equilíbrio se eleva, a energia de dissociação no infinito decresce significativamente (Tabela 4.8). Então, se a ligação se quebrar, o sistema dará origem a dois monômeros infinitamente separados.

Tabela 4.8- Energia de Dissociação no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes (kcal/mol)	Durante (kcal/mol)	Depois (kcal/mol)
0,05	4,77	4,83	5,27
0,15	3,58	4,71	4,64
0,30	1,88	4,64	4,58
0,40	0,75	4,58	4,52
0,50	-0,38	5,40	4,52
0,60	-1,51	5,58	4,46
0,80	-3,51	5,84	4,46

Sem campo: 5,39 kcal/mol

Assim, o pequeno aumento da energia de dissociação sugere que teremos uma estrutura um pouco mais favorável eletrostaticamente. Porém se esta conseguir se romper, possivelmente dará origem a dois monômeros, pois a energia de dissociação no infinito é significativamente menor.

Sabe-se que o campo elétrico é um agente perturbador, portanto é pouco provável que a estrutura inicial se mantenha indefinidamente, afinal, a estabilidade proporcionada pelo campo é bem pequena. A possibilidade do dímero se quebrar dando origem a dois monômeros é remota, pois se este existe na sua forma ordinária é pouco provável que em condições normais haja energia suficiente para romper a ligação da estrutura inicial no equilíbrio.

Assim é esperado, mesmo que demore que a estrutura seja direcionada para uma nova geometria.

4.3.2 DURANTE

As coordenadas do sistema foram liberadas e a estrutura se reposicionou de forma a procurar a melhor geometria (Figura 4.4).

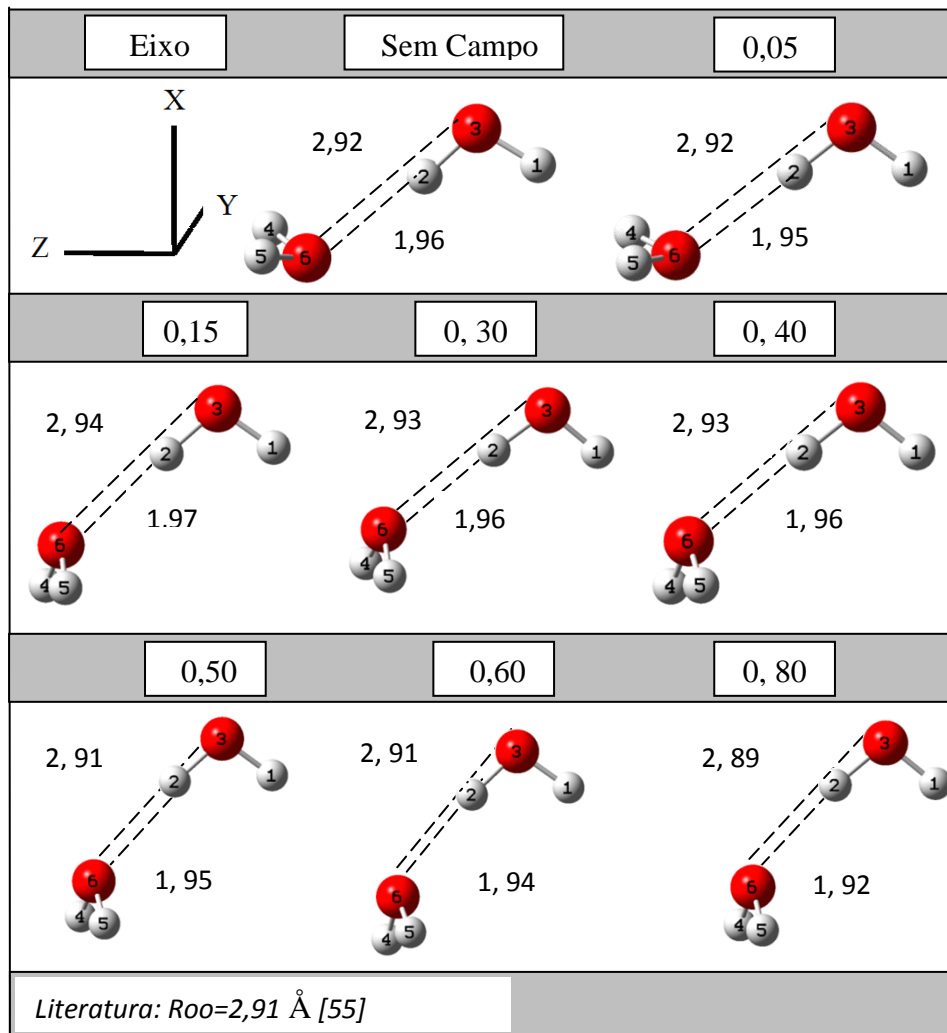


Figura 4.4-Estruturas do dímero otimizado na presença do campo elétrico na direção X, sentido positivo (campo em $V/\text{Å}$, Distância em Angstrom).

Diferente do que se esperava, as distâncias entre Oxigênio-Oxigênio e Oxigênio-Hidrogênio não foram significativamente afetadas (Figura 4.4), chegando a uma variação de 0,03 Angstrom para ambas. A alteração também não ocorreu de forma linear, mas atingiu um ponto máximo no campo de 0,15 V/Å para o OO e OH.

Como na ausência do campo, somente as distâncias OO e OH são menores do que a soma dos raios de Van der Waals. Os valores relativos podem ser observados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9- Distância Relativa aos Raios de Van der Waals das estruturas dos dímeros otimizadas para um campo elétrico na direção X, sentido positivo (em Angstrom).

Interação	0,00	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
6(o)-2(h)	0.76	0.77	0.75	0.76	0.76	0.77	0.78	0.79
6(o)-3(o)	0.12	0.12	0.10	0.11	0.11	0.13	0.13	0.15
6(o)-1(h)	-0.66	-0.61	-0.60	-0.60	-0.59	-0.46	-0.44	-0.40
4(h)-2(h)	-0.05	-0.11	-0.15	-0.12	-0.10	-0.15	-0.15	-0.14
4(h)-3(o)	-0.62	-0.70	-0.75	-0.72	-0.71	-0.74	-0.73	-0.71
4(h)-1(h)	-1.49	-1.51	-1.34	-1.30	-1.29	-1.21	-1.18	-1.13
5(h)-2(h)	-0.06	-0.12	-0.15	-0.12	-0.10	-0.15	-0.15	-0.15
5(h)-3(o)	-0.63	-0.72	-0.77	-0.73	-0.70	-0.74	-0.74	-0.73
5(h)-1(h)	-1.50	-1.52	-1.35	-1.30	-1.27	-1.20	-1.19	-1.16

O campo de 0,15 V/Å não apenas forneceu a maior separação OO e OH, mas também gerou uma transição estrutural (Figura 4.5).

Em termos de geometria, é a transição estrutural que realmente chama a atenção e não a distância da ligação OH como acreditava-se. Portanto, estando à estrutura inicial livre para se movimentar, o monômero B se posiciona de forma a orientar seus hidrogênios no sentido contrário ao campo (Figura 4.5).

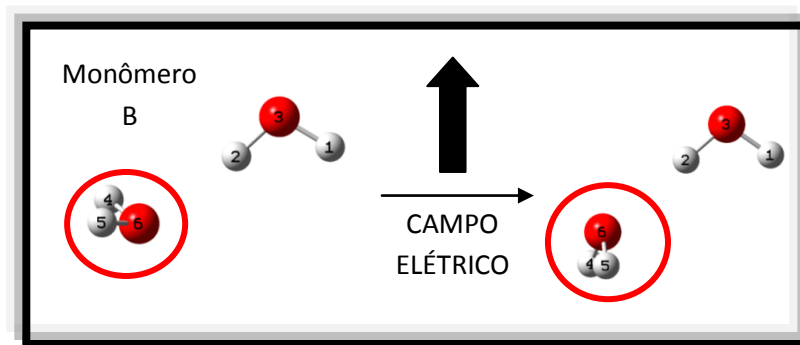


Figura 4.5- Transição Estrutural sofrida pelo dímero durante a aplicação de um campo elétrico na direção X, sentido positivo.

Esse mesmo campo ($0,15 \text{ V/\text{Å}}$) foi denominado como crítico [17, 18, 20, 82] por causar um aumento abrupto no tempo de relaxação. O que pode ser explicado pela própria alteração estrutural, afinal, o sistema deve levar um tempo relativamente maior para voltar ao estado ordinário após ter sofrido a transição geométrica.

O rearranjo gera um decréscimo energético significativamente alto (Tabela 4.2) em relação à estrutura inicial com ou sem o campo, ou seja, o dímero foi levado a uma configuração energética mais estável desde que o campo esteja presente.

Ao subdividir-se a energia total em suas contribuições: Interações intermoleculares (EIA, EIB) e Geométrica (Tabela 4.10), percebe-se que:

- O campo elétrico favoreceu as interações entre os monômeros na estrutura inicial (diminuição EIA);
- A alteração geométrica é energeticamente desfavorável (aumento do EG);
- A presença do campo beneficiou intensamente as interações na nova estrutura (diminuiu o EIB);

Apesar do aumento do EG e da diminuição do EIA, desfavorecendo a mudança geométrica, estes são ínfimos em comparação ao ganho de estabilidade energética oriunda de uma interação mais favorável na estrutura resultante (EIB). Portanto, a perda de estabilidade

proporcionada pela variação estrutural é compensada pelas novas interações. Assim, a existência do novo arranjo deve ser atribuída à mudança nas interações e não à variação geométrica.

Tabela 4.10- Efeito do campo elétrico na direção X, sentido positivo, nas interações e geometrias dos dímeros.

EG (kcal/mol)	EIA (kcal/mol)	EIB (kcal/mol)	EG+EIB (kcal/mol)
0,06	-0,31	-0,42	-0,37
0,69	-1,14	-2,94	-2,24
0,75	-2,32	-5,84	-5,08
0,82	-3,21	-7,98	-7,18
0,82	-4,09	-10,79	-9,96
0,88	-5,06	-13,20	-12,30
1,00	-6,74	-17,35	-16,34

As energias dos monômeros também foram calculadas, assim como seus momentos de dipolo, e podem ser visualizadas nos Apendices-A-F.

Apesar da diminuição energética, tanto do dímero quanto dos monômeros, ao calcular-se a energia de dissociação do equilíbrio, percebe-se que essa passa por um mínimo no campo 0,15 V/Å, se tornando maior do que a da estrutura ordinária a partir do campo 0,5 V/Å. Enquanto que o momento de dipolo aumentou de forma intensa (Tabela 4.3).

Contudo, diferentemente do *Antes*, o momento de dipolo aumenta de forma a diminuir a densidade de carga na ligação de hidrogênio (Tabela 4.4) assim como a ordem de ligação OH e OO, sendo que todos passam por um mínimo no campo 0,15 V/Å e se tornam mais altas do que a estrutura ordinária a partir do campo 0,5 V/Å.

Desse modo, pode-se observar que a energia de dissociação do equilíbrio tem, mais uma vez, sua variação paralela as mudanças eletrostáticas.

Tanto a distribuição de cargas como a energia de dissociação de equilíbrio são decorrentes da mudança estrutural, pois estas acompanham a distância da ligação OO e OH, onde ambas passam por um máximo no campo 0,15 V/Å, ponto em que se tem a menor energia de dissociação de equilíbrio.

A energia dos orbitais moleculares (Figura 4.6) também foi alterada. Resultando em um aumento da degenerescência entre os orbitais supermoleculares do dímero (HOMO-n(n=1-9)), assim como entre os orbitais LUMO e LUMO+1.

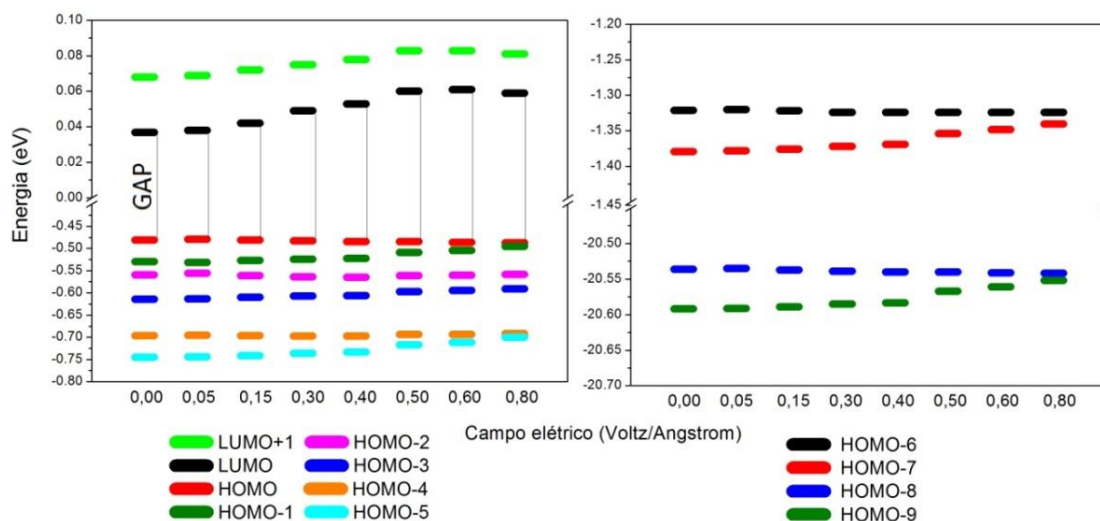


Figura 4.6- Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Durante a mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido Positivo.

A maior degenerescência advém da diminuição energética dos orbitais do tipo HOMO, HOMO-n(n=1-4) do monômero A, enquanto que os mesmos orbitais para o monômero B tiveram um acréscimo em sua energia. A energia dos orbitais moleculares LUMO para ambos os monômeros aumentou, porém de forma mais intensa para o monômero

B. Como consequência o GAP (Figura 4.6) entre o LUMO do monômero B e o HOMO do monômero A se eleva, ou seja, a transferência de carga entre esses orbitais é dificultada.

Quanto à forma dos orbitais moleculares, a alteração foi pequena, estas são equivalentes ao *Antes*, indicando que a alteração adveio da presença do campo e não da mudança geométrica (Figura 4.7).

-HOMO-7, HOMO-3: A partir do campo $0,5 \text{ V/\AA}$, o orbital sobre a molécula A passa a interferir construtivamente com o orbital da molécula B, e as nuvens eletrônicas se tornam apenas uma.

-HOMO-6: A nuvem sobre o monômero B aumenta para o campo $0,8 \text{ V/\AA}$.

-HOMO-2: Os orbitais se separam em duas nuvens a partir do campo $0,5 \text{ V/\AA}$.

Portanto, ao se observar o GAP, percebe-se que como este continua aumentando com o campo, só pode estar contribuindo favoravelmente para intensidades menores ou iguais à crítica.

O campo também alterou a energia de dissociação no infinito de forma a reduzi-la significativamente (Tabela 4.8).

Assim, apesar da energia diminuir intensamente, a instabilidade provocada pela distribuição de cargas gera uma estrutura com uma menor energia de dissociação no equilíbrio do que a estrutura inicial com campo, o que permite que a ligação se quebre, originando dois monômeros, já que a energia de dissociação no infinito é ainda menor. Contudo, dentre as novas estruturas, aquelas obtidas com campos mais altos serão mais difíceis de separar. Sendo que a interação OO tende a se aproximar da ordem de grandeza OH, ou seja, o campo aumenta a relativa importância da interação entre os átomos de oxigênio.

	0	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
HOMO								
HOMO-1								
HOMO-2								
HOMO-3								
HOMO-4								
HOMO-5								
HOMO-6								
HOMO-7								
HOMO-8								
HOMO-9								

Figura 4.7-Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), Durante a mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido Positivo

4.3.3 DEPOIS

Ao se desligar o campo, a energia total não apenas aumenta (Tabela 4.2) como atinge valores maiores do que a estrutura inicial sem campo, o que já era esperado pelo resultado positivo do EG (Tabela 4.10).

Nesse momento, o momento de dipolo sofre um leve decréscimo (Tabela 4.3), mas ainda é maior do que na estrutura ordinária. O mesmo comportamento é observado para a densidade de carga na ligação de hidrogênio (Tabela 4.4), para a ordem de ligação OH (Tabela 4.5) e OO (Tabela 4.6).

Todas as mudanças culminaram em uma diminuição da energia de dissociação para valores menores do que o da estrutura ordinária, tanto no equilíbrio (Tabela 4.7) quanto no infinito (Tabela 4.8). Quanto maior era o campo o qual a estrutura estava sendo submetida, menor a energia de dissociação. Provavelmente porque o novo arranjo não será capaz de lidar com o excesso de carga remanescente, ou seja, a distribuição de cargas gerada pela presença do campo não é suportável.

Quanto aos orbitais moleculares tem-se a perda da degenerescência (Figura 4.8) adquirida pela presença do campo.

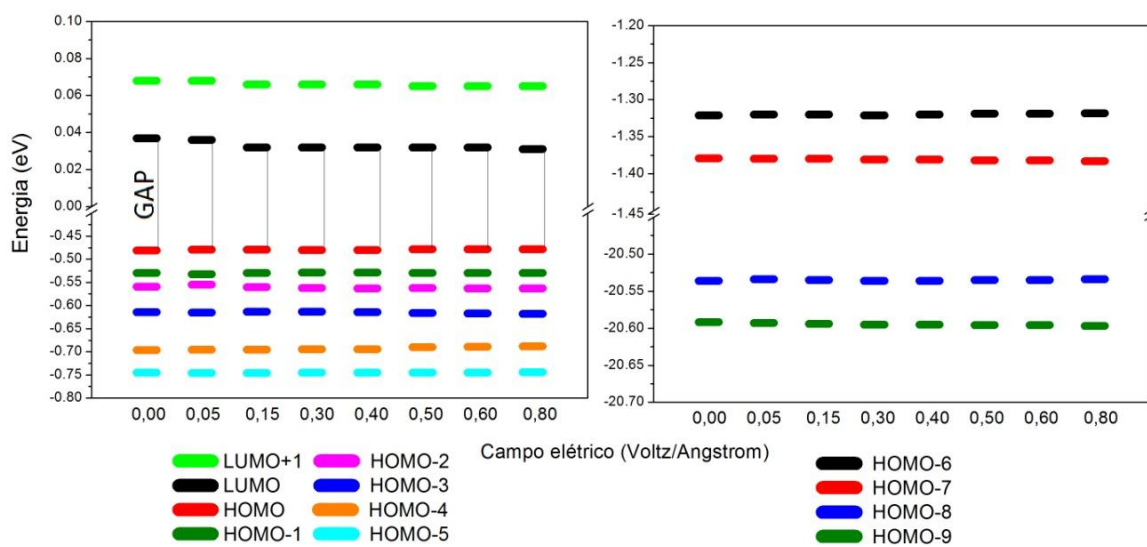


Figura 4.8- Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido Positivo e após este ser desligado.

A volta à forma ordinária (Figura 4.9) confirma que as alterações eram resultados do campo e não da geometria. Assim, mais uma vez observa-se que os OM não contribuem favoravelmente com a energia de dissociação do equilíbrio. Todos os resultados corroboram para que o sistema volte ao arranjo ordinário tão brevemente quanto possível.

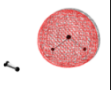

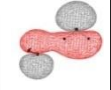
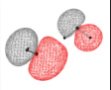
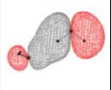
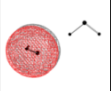
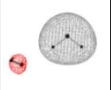
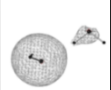
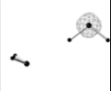
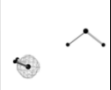
	0	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
HOMO								
HOMO-1								
HOMO-2								
HOMO-3								
HOMO-4								
HOMO-5								
HOMO-6								
HOMO-7								
HOMO-8								
HOMO-9								

Figura 4.9-Forma dos Orbitais Moleculares. HOMO e HOMO-n (n=1-9), (Depois, X, positivo).

O mesmo padrão de comportamento é observado quando os cálculos são submetidos à correção do tipo BSSE, porém com valores maiores. Um resumo do

comportamento da energia do dímero sob a influência do campo elétrico na direção X, sentido positivo para o campo $0,8 \text{ V/\AA}$ pode ser visualizado na Figura 4.10.

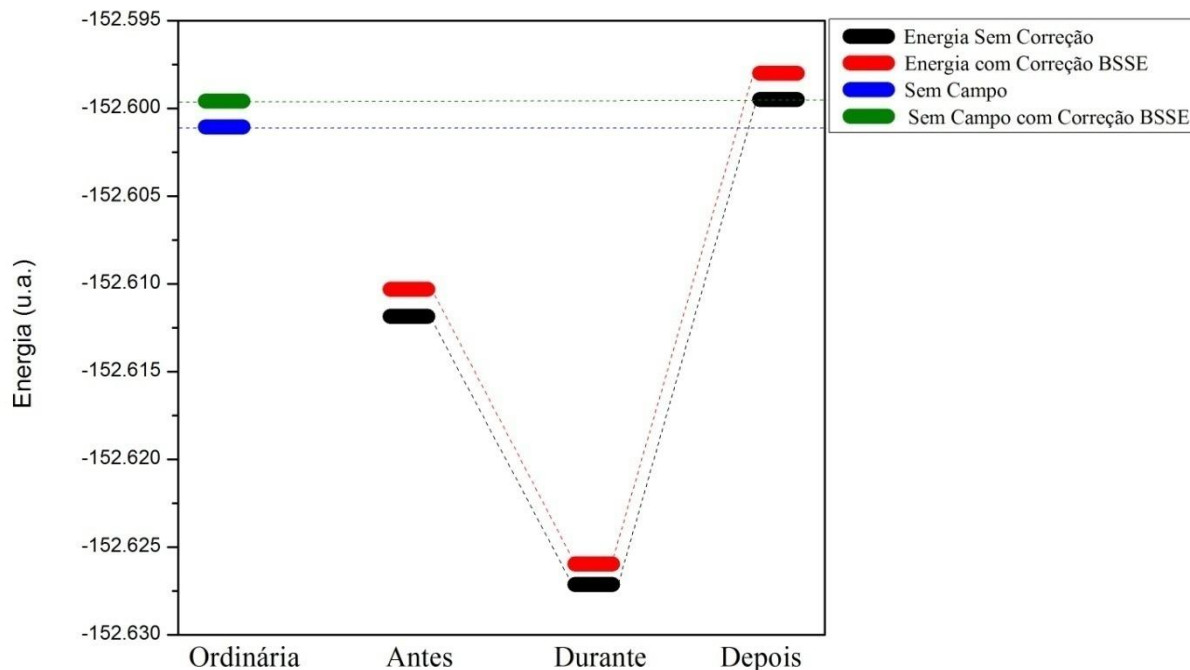


Figura 4.10--Energia do dímero sem e com Correção BSSE na direção X sentido Positivo para o campo $0,8 \text{ V/\AA}$

Resumindo, a aplicação do campo elétrico na direção X, sentido positivo, produz inicialmente uma estrutura mais fortemente ligada, entretanto esse aumento da energia de dissociação é pequeno, o que nos leva a crer que o dímero sofrerá uma reestruturação. O novo arranjo está mais fracamente ligado do que a ordinário, e caso esta se rompa dará origem a dois monômeros infinitamente separados. Os resultados sugerem que a mudança na interação (energia de dissociação) deve ser atribuída às mudanças eletrostáticas. Também confirmou-se o ponto crítico sugerido por Vegiri [17,18,20,82], sendo esta singularidade atribuída à

transição estrutural. E ao se desligar o campo elétrico, a estrutura tende a voltar ao arranjo inicial.

4.4 -DIREÇÃO X, SENTIDO NEGATIVO

4.4.1 ANTES

Estando a estrutura inicial congelada, o campo elétrico é aplicado, na direção e sentido indicado pela Figura 4.11.

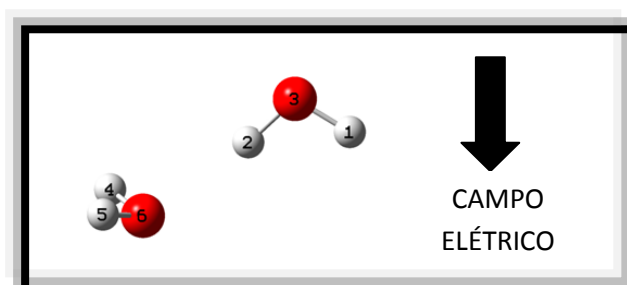


Figura 4.11- Estrutura do dímero relativo à aplicação do campo na direção X, sentido negativo.

Como consequência, tem-se um aumento da energia total (Tabela 4.11) ao tornar a distribuição de cargas mais homogênea, ou seja, diminuir o momento de dipolo (Tabela 4.12).

A diminuição do momento de dipolo aconteceu de forma a reduzir a densidade de carga na ligação de hidrogênio (Tabela 4.13), diminuindo a ordem de ligação covalente OH (Tabela 4.14) e OO (Tabela 4.15) à medida que a intensidade do campo elétrico se eleva.

Tabela 4.11-Energia Total do Dímero Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes (u.a.)	Durante (u.a.)	Depois (u.a.)
0,05	-152, 6005	-152, 6005	-152, 6010
0,15	-152, 5993	-152, 5998	-152, 6004
0,30	-152, 5979	-152, 6003	-152, 6002
0,40	-152, 5969	-152, 6005	-152, 6001
0,50	-152, 5960	-152, 6008	-152, 5999
0,60	-152, 5952	-152, 6011	-152, 5999
0,80	-152, 5939	-152, 6019	-152, 5997

Sem campo= -152,6011 u.a.

Tabela 4.12-Momento de Dipolo do Dímero Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes (D)	Durante (D)	Depois (D)
0,05	2,65	2,19	2,21
0,15	1,60	1,04	1,09
0,30	2,54	0,87	0,86
0,40	2,50	0,87	0,83
0,50	2,46	0,70	0,57
0,60	2,42	0,74	0,57
0,80	2,36	0,79	0,46

Sem campo= 2,67 D

Tabela 4.13-Densidade de Carga na Ligação de Hidrogênio, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes	Durante	Depois
0,05	0, 02333	0, 02312	0, 02313
0,15	0, 0230	0, 02150	0, 02153
0,30	0, 02325	0, 02114	0, 02111
0,40	0, 02322	0, 02060	0, 02055
0,50	0, 02320	0, 02085	0, 02076
0,60	0, 02317	0, 02034	0, 02024
0,80	0, 02313	0, 02012	0, 01997

Sem campo: 0.02334

Tabela 4.14-Ordem de Ligação OH, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes	Durante	Depois
0,05	0, 0672	0, 0667	0,0668
0,15	0, 0670	0, 0607	0, 0608
0,30	0, 0667	0, 0584	0, 0577
0,40	0, 0665	0, 0567	0, 0556
0,50	0, 0664	0, 0563	0, 0547
0,60	0, 0662	0, 0556	0, 0537
0,80	0, 0660	0, 0547	0, 0520

Sem campo: 0,0673

Portanto, a nova distribuição de cargas, reduziu não apenas a ordem de ligação entre os átomos OH, mas também entre os átomos de oxigênio, o que foi energeticamente desestabilizador para o sistema.

Tabela 4.15- Ordem de Ligação OO, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes	Durante	Depois
0,05	0,0605	0,0617	0,0619
0,15	0,0603	0,0644	0,0649
0,30	0,0602	0,0667	0,0671
0,40	0,0600	0,0665	0,0670
0,50	0,0599	0,0702	0,0710
0,60	0,0599	0,0686	0,0697
0,80	0,0598	0,0706	0,0722

Sem campo: 0,0606

Para avaliarmos o efeito do campo na interação química do dímero, foi preciso analisar o comportamento de seus constituintes. Os resultados podem ser observados nos Apêndices G-L.

Todas essas mudanças culminaram em uma diminuição da energia de dissociação para o sistema em equilíbrio (Tabela 4.16).

Tabela 4.16- Energia de Dissociação no Equilíbrio, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes (kcal/mol)	Durante (kcal/mol)	Depois (kcal/mol)
0,05	5,37	5,33	5,46
0,15	5,21	4,83	5,08
0,30	5,08	4,89	5,02
0,40	4,89	4,96	5,02
0,50	4,77	4,89	4,89
0,60	4,64	4,83	4,89
0,80	4,39	4,89	4,89

Sem campo: 5,52 kcal/mol

Portanto, quanto mais intenso o campo elétrico aplicado na estrutura inicial, mais instável ela se torna, o que já era esperado, pois apesar da distribuição de carga ter se tornado mais homogênea, culminando na diminuição do momento de dipolo, ela ocorre no sentido de diminuir a densidade eletrônica da ligação de hidrogênio, além de diminuir a ordem de ligação covalente entre os átomos OH e OO, desestabilizando o sistema. Assim mais uma vez, a energia de dissociação do equilíbrio se apresenta como um reflexo das alterações eletrostáticas. Pois ao se analisar as energias dos orbitais moleculares, percebe-se que a presença do campo ao diminuir a degenerescência entre o monômero B e A, diminui o GAP (Figura 4.12) entre o LUMO do monômero B e o HOMO do monômero A. Portanto, a transferência de carga entre esses orbitais é facilitada.

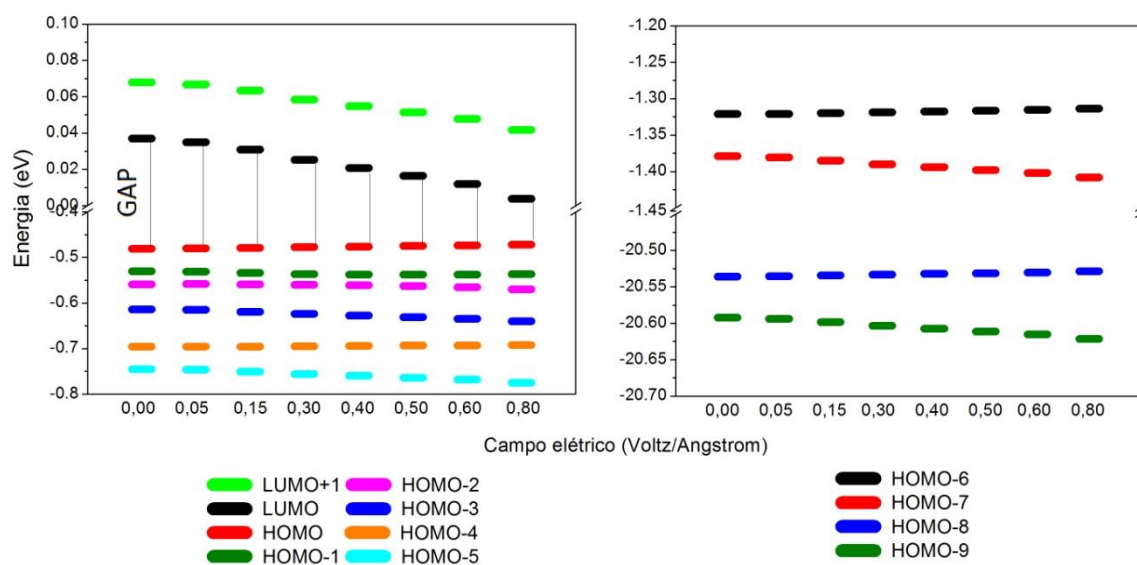


Figura 4.12- Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Antes da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X, sentido negativo.

Essa diminuição da degenerescência é resultado do leve aumento da energia dos orbitais HOMO e HOMO-n(n=1-4) do monômero A e da diminuição desses mesmos orbitais para o monômero B, porém de forma mais intensa. Como são eles os responsáveis pela

formação dos orbitais supermoleculares do dímero (HOMO- n ($n=1-9$)), a degenerescência diminui. Sendo que o LUMO do monômero A diminui enquanto o LUMO do monômero B aumenta.

Quanto à forma dos orbitais moleculares, a alteração foi bem pequena. Apenas o orbital HOMO-7 e HOMO-6 tiveram suas nuvens de recobrimento reduzidas (Figura 4.13).

	0	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
HOMO								
HOMO-1								
HOMO-2								
HOMO-3								
HOMO-4								
HOMO-5								
HOMO-6								
HOMO-7								
HOMO-8								
HOMO-9								

Figura 4.13- Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO- n ($n=1-9$), Antes da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido negativo.

Assim, enquanto as mudanças eletrostáticas caminharam paralelamente à energia de dissociação do equilíbrio, as alterações dos orbitais seguem no sentido oposto.

O fato da energia de dissociação do equilíbrio diminuir enquanto os orbitais de fronteira se aproximam, não exclui a contribuição orbitalar. Talvez, se caminhassem na mesma direção, a diminuição da energia de dissociação do equilíbrio teria sido mais intensa e não apenas de 1,13 kcal/mol, valor pequeno, porém representa cerca de 20,47 % a menos em uma ligação que já é relativamente fraca.

Entretanto, enquanto a energia de dissociação do equilíbrio diminui, a do infinito aumenta (Tabela 4.17), assim, quanto maior o campo mais provável que a estrutura se modifique sem se romper.

Tabela 4.17--Energia de Dissociação no Infinito, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes (kcal/mol)	Durante (kcal/mol)	Depois (kcal/mol)
0,05	5,84	5,84	5,40
0,15	7,09	7,40	5,02
0,30	8,85	10,35	4,89
0,40	9,98	12,24	4,83
0,50	11,17	14,18	4,71
0,60	12,42	16,13	4,71
0,80	14,37	19,26	4,71

Sem campo: 5,33 kcal/mol

Portanto, a diminuição da energia de dissociação sugere que ao se aplicar o campo na direção X, sentido negativo, tem-se uma estrutura um pouco mais desfavorável

eletrostaticamente, que tenderá a se romper, porém não dará origem a dois monômeros distintos, pois a energia de dissociação no infinito aumenta com a intensidade de campo.

Sabe-se que o campo elétrico é um agente perturbador do sistema, portanto é pouco provável que a estrutura inicial se mantenha indefinidamente, afinal o campo elétrico proporciona uma desestabilidade à geometria inicial. A possibilidade do dímero se quebrar dando origem a dois monômeros é remota, pois se o dímero existe na sua forma ordinária é pouco provável que em condições normais aja energia suficiente para levar os monômeros ao infinito.

Assim, acredita-se que mesmo que demore, a aplicação do campo irá direcionar a estrutura para um novo arranjo.

4.4.2 DURANTE

As coordenadas do sistema foram liberadas. A estrutura se reposicionou de forma a procurar a melhor geometria (Figura 4.14).

Como na ausência do campo, as distâncias OO e OH são menores do que a soma dos raios de Van der Waals, porém com a mudança estrutural, interações do tipo HH, apesar de pouco, começam a afetar a interação do dímero. Os valores relativos podem ser visualizados na Tabela 4.18.

Diferente do que se esperava as distâncias entre Oxigênio-Oxigênio e Oxigênio-Hidrogênio não foram significativamente afetadas (Figura 4.14), chegando a uma variação máxima de 0,1 Å para a ligação OH e 0,05 Å para OO. Sendo que a ligação OO diminuiu enquanto OH aumentou com a aplicação do campo elétrico.

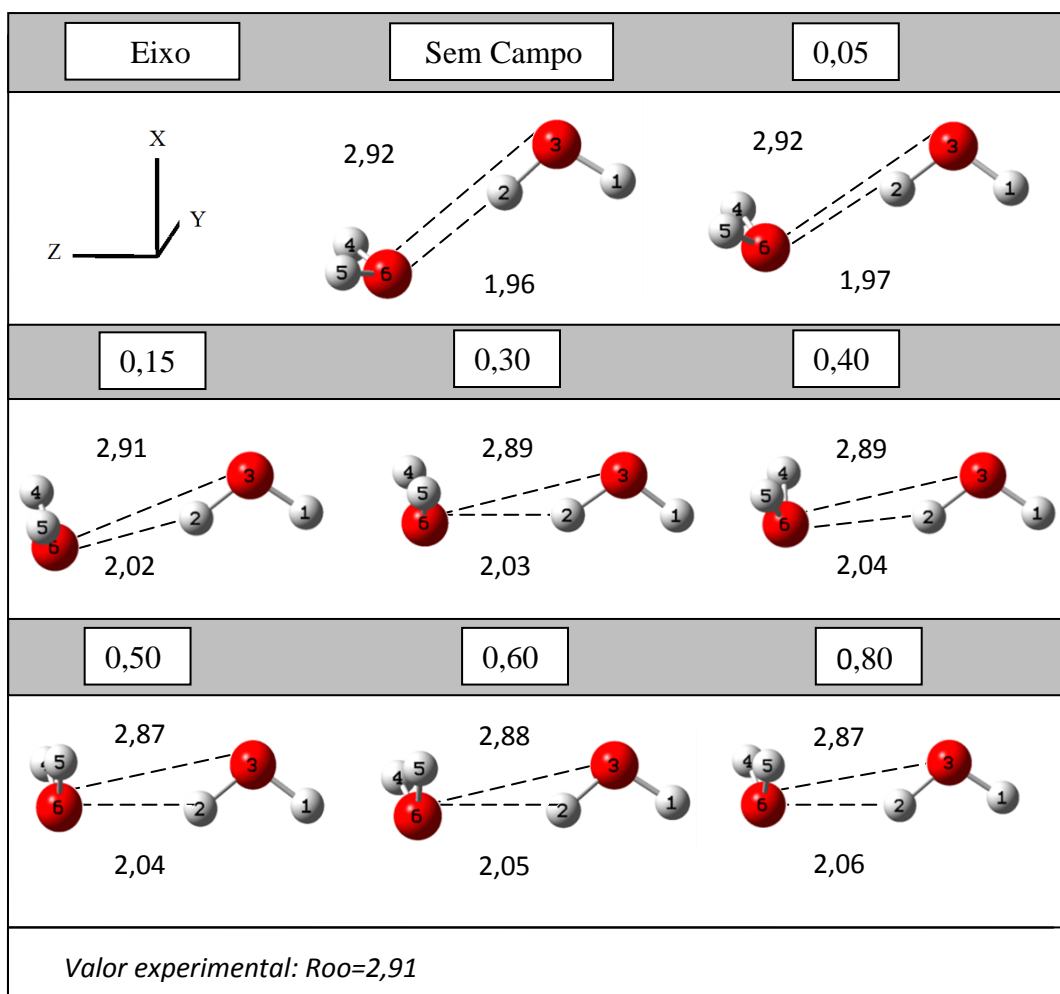


Figura 4.14- Estruturas dos dímero otimizado na presença do campo elétrico na direção X, sentido negativo (campo em $V/\text{\AA}$, Distância em Angstrom).

O campo elétrico $0,15 V/\text{\AA}$ outra vez foi responsável por uma transição estrutural, movimentando o monômero B de forma a posicionar seus átomos de hidrogênio contrário ao campo elétrico (Figura 4.15). Assim, novamente os resultados obtidos corroboram com o ponto crítico encontrado por Vegiri [17, 18, 20, 82].

O rearranjo da geometria gerou um leve aumento da energia em relação à estrutura ordinária (Tabela 4.11), ou seja, a nova configuração ainda na presença do campo é energeticamente mais instável. Entretanto com o aumento da intensidade do campo, a energia

do dímero diminuiu, se tornando menor ou igual à energia da estrutura ordinária apenas a partir do campo 0,6 V/Å.

Tabela 4.18- Distância Relativa aos Raios de Van der Waals das estruturas dos dímeros otimizadas para um campo elétrico na direção X, sentido negativo (em Angstrom).

Interação	0,00	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
6(o)-2(h)	0,76	0,75	0,70	0,69	0,68	0,68	0,67	0,66
6(o)-3(o)	0,12	0,12	0,13	0,15	0,15	0,17	0,16	0,17
6(o)-1(h)	-0,66	-0,71	-0,83	-0,86	-0,87	-0,88	-0,89	-0,90
4(h)-2(h)	-0,05	0,00	0,08	0,06	0,11	0,09	0,08	0,06
4(h)-3(o)	-0,62	-0,54	-0,35	-0,32	-0,23	-0,23	-0,24	-0,24
4(h)-1(h)	-1,49	-1,47	-1,40	-1,42	-1,32	-1,36	-1,37	-1,39
5(h)-2(h)	-0,06	-0,01	0,07	0,06	-0,02	0,04	0,03	0,04
5(h)-3(o)	-0,63	-0,55	-0,37	-0,32	-0,42	-0,30	-0,31	-0,28
5(h)-1(h)	-1,50	-1,48	-1,42	-1,41	-1,19	-1,43	-1,44	-1,43

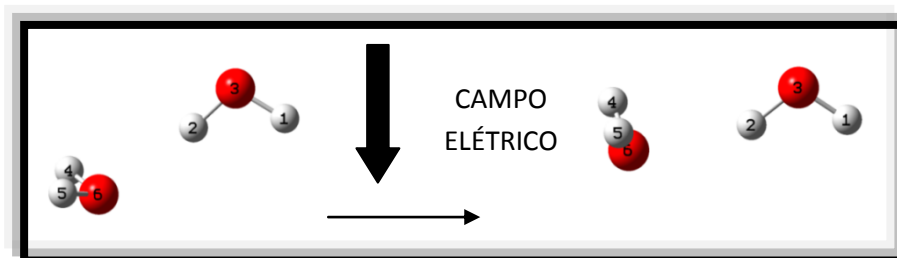


Figura 4.15- Transição Estrutural sofrida pelo dímero durante a aplicação de um campo elétrico na direção X, sentido negativo.

Ao subdividir-se a energia total em suas contribuições; Interações intermoleculares (EIA, EIB) e Geométrica (Tabela 4.19), percebe-se que:

- O campo elétrico não foi favorável as interações entre os monômeros da estrutura inicial (aumento do EIA),
- A alteração geométrica é energeticamente desfavorável (aumento do EG),

-As interações entre a estrutura final são levemente beneficiadas pela presença do campo (diminuição do EIB).

Tabela 4.19-Efeito do campo elétrico, na direção X sentido negativo, nas interações e geometrias dos dímeros.

EG (kcal/mol)	EIA (kcal/mol)	EIB (kcal/mol)	EG+EIB(kcal/mol)
0,06	0,38	0,31	0,38
0,44	1,13	0,38	0,82
0,56	2,01	-0,06	0,50
0,63	2,64	-0,25	0,38
0,75	3,20	-0,56	0,19
0,75	3,70	-0,75	0,00
0,88	4,52	-1,38	-0,50

Apesar da mudança geométrica não ser favorável (aumento do EG), tanto o aumento do EIA como a diminuição do EIB indicam ser mais propícia uma mudança estrutural à medida que o campo é intensificado. Assim, a existência de um novo arranjo deve ser atribuída à alteração nas interações e não a nova geometria.

As energias dos monômeros também foram calculadas assim como seus momentos de dipolo, e podem ser visualizadas nos Apendices G-L.

O aumento energético (Tabela 4.11) do dímero culmina na diminuição da energia de dissociação do equilíbrio para os campos fracos (Tabela 4.16), mantendo-se praticamente constante a partir de 0,3 V/Å. Fato que pode, mais uma vez, ser explicado pela distribuição de cargas:

O momento de dipolo (Tabela 4.12) diminui de forma a reduzir a densidade de carga na ligação de hidrogênio (Tabela 4.13), assim como a ordem de ligação OH. Porém, a

ordem de ligação entre os átomos de oxigênio aumenta, tornando-se maior do que a existente entre os átomos OH a partir do campo 0,15 V/Å.

Assim, a energia de dissociação do equilíbrio acompanha as mudanças eletrostáticas de forma que para campos fracos, tem-se predominância absoluta da ligação OH, mas à medida que o campo é intensificado, a interação OO tem sua importância relativa aumentada, equilibrando a diminuição do OH a partir do campo 0,3 V/Å.

Essa mudança tanto da energia de dissociação do equilíbrio quanto da densidade de carga e ordens de ligação covalente são decorrentes da variação geométrica. Percebe-se que enquanto o campo aproxima os átomos OO (aumentando a interação entre estes) os átomos OH se afastam.

Quanto à energia dos orbitais moleculares (Figura 4.16), esta também foi alterada. Como resultado, a degenerescência entre os orbitais supermoleculares do dímero (HOMO-n(n=1-9)) aumenta.

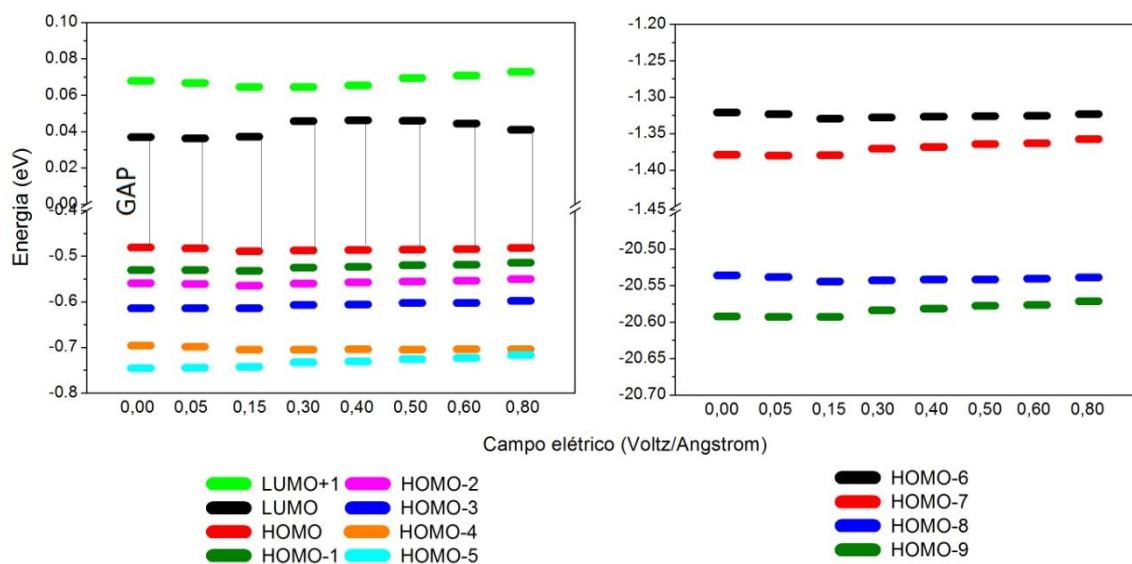


Figura 4.16- Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Durante a mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido negativo.

A maior degenerescência advém do aumento energético dos orbitais do tipo HOMO, HOMO-n ($n=1-4$) para o monômero A e B sendo que para o B acontece de forma mais intensa. A energia dos orbitais moleculares LUMO para o monômero A diminuiu enquanto para o monômero B aumentou. Como consequência o GAP entre o LUMO do monômero B e o HOMO do monômero A se eleva atingindo um máximo no campo $0,3 \text{ V/\AA}$. Portanto para campos fracos a diminuição da energia de dissociação pode estar recebendo uma contribuição favorável dos orbitais moleculares.

Quanto à forma dos orbitais moleculares (Figura 4.17) a alteração foi pequena e diferente do Antes, indicando uma contribuição geométrica.

-HOMO- 5: Surgimento de uma nuvem sobre o monômero A partir do campo $0,4 \text{ V/\AA}$ que nos campos seguintes se reduz.

-HOMO-7: Aumento da nuvem eletrônica a partir do campo $0,3 \text{ V/\AA}$ passando a interagir construtivamente no campo $0,5 \text{ V/\AA}$.

Apesar da energia de dissociação do equilíbrio diminuir para campos fracos, mantendo-se constante para campos maiores, a energia de dissociação no infinito aumentou (Tabela 4.29). Assim sendo, a aplicação do campo elétrico na direção X, sentido negativo, produz estruturas mais fracamente ligadas, mas que não irão se romper em definitivo.

De forma simplificada, a energia de dissociação diminui mantendo-se praticamente constante a partir do campo $0,3 \text{ V/\AA}$, o que pode ser atribuído aos fatores eletrostáticos (diminuição da densidade de carga OH, diminuição da ordem de ligação OH, e um aumento significativo da interação OO, além de uma pequena interação do tipo HH, ambas compensando a diminuição do OH), sendo que a menor interação entre os orbitais (aumento do GAP) que passa por um máximo no campo $0,3 \text{ V/\AA}$ pode estar contribuindo

favoravelmente com a interação de hidrogênio para campos menores ou iguais à $0,15\text{V}/\text{Å}$, e com a interação OO para campos maiores que este.

	0	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
HOMO								
HOMO-1								
HOMO-2								
HOMO-3								
HOMO-4								
HOMO-5								
HOMO-6								
HOMO-7								
HOMO-8								
HOMO-9								

Figura 4.17-Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n ($n=1-9$), Durante a mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido negativo.

Assim, com o aumento da energia, a instabilidade provocada pela distribuição de cargas, e a menor interação entre os orbitais, passa-se a ter uma estrutura com uma menor

energia de dissociação do equilíbrio do que o *Antes*, o que permite que a ligação se torne mais relaxada. Entretanto, como a energia de dissociação no infinito aumenta significativamente, o campo não dará origem a dois monômeros.

4.4.3 DEPOIS

Ao se desligar o campo a energia total não apenas aumenta (Tabela 4.11) como atinge valores maiores do que para a estrutura inicial sem campo, o que já era esperado pelo resultado positivo do EG (Tabela 4.19).

O momento de dipolo (Tabela 4.12) permanece inferior ao da estrutura ordinária sem campo, sofrendo um leve acréscimo para os campos baixos (0,05 e 0,15 V/Å), diminuindo para os campos posteriores.

A densidade de carga na ligação de hidrogênio (Tabela 4.13) é reduzida em relação ao *Durante*, permanecendo menor do que a da estrutura ordinária, assim como a ordem de ligação OH (Tabela 4.14). Entretanto a ordem de ligação OO (Tabela 4.15) sofre um leve aumento compensando a diminuição da ordem de ligação OH.

Todas as mudanças culminaram em um pequeno aumento da energia de dissociação de equilíbrio em relação ao *Durante*, porém este ainda é menor do que a da estrutura ordinária, enquanto a energia de dissociação do infinito diminui para valores menores do que o da estrutura ordinária, ficando próxima a energia de dissociação no equilíbrio, sendo que quanto maior era o campo o qual a estrutura estava sendo submetida, menor a energia de dissociação. O que indica que quanto maior a mudança, tanto estrutural quanto eletrostática, mais instável tornou-se o sistema.

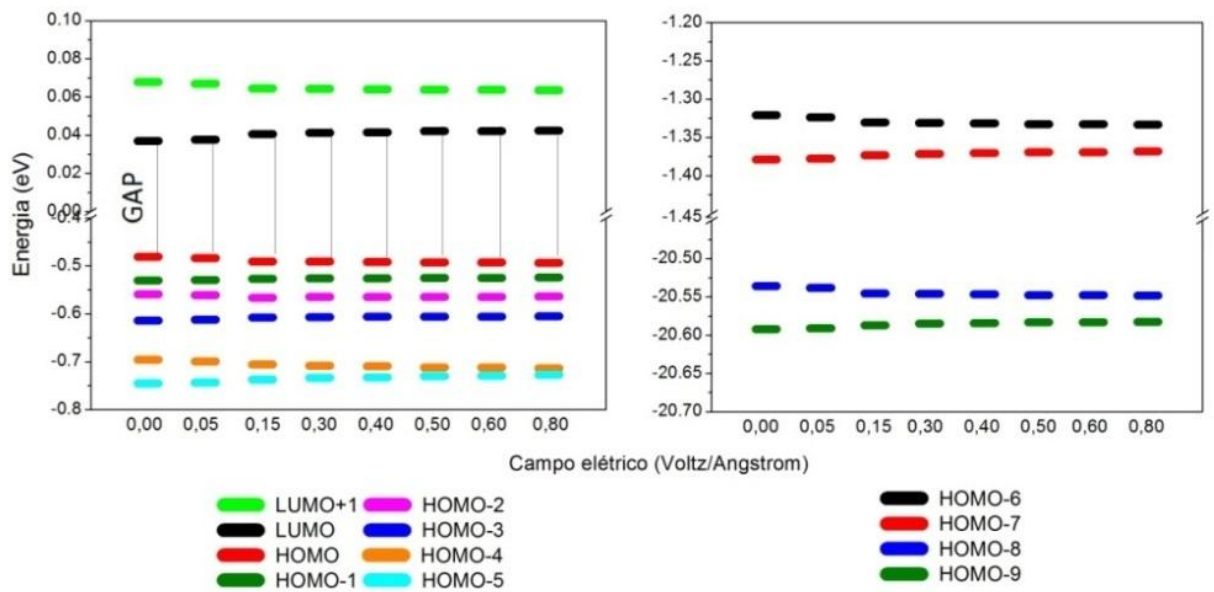


Figura 4.18- Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n ($n=1-9$). Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido negativo e após este ser desligado.

Quanto aos orbitais moleculares, ao se desligar o campo a degenerescência e o GAP aumentaram (figura 4.18), porém a forma (figura 4.19) adquirida no *Durante* é mantida indicando que a mudança orbitalar foi resultado da geometria.

Portanto, todos os resultados indicam que o sistema tende a voltar ao estado inicial tão brevemente quanto possível.

O mesmo padrão de comportamento foi observado quando os cálculos foram submetido à correção do tipo BSSE, porém com valores de energia levemente maiores. Sendo que quanto maior o campo, maior a mudança e mais instável (maior energia) ao desligá-lo (Figura 4.20).

	0	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
HOMO								
HOMO-1								
HOMO-2								
HOMO-3								
HOMO-4								
HOMO-5								
HOMO-6								
HOMO-7								
HOMO-8								
HOMO-9								

Figura 4.19- Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), (Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na Direção X sentido negativo e após este ser desligado).

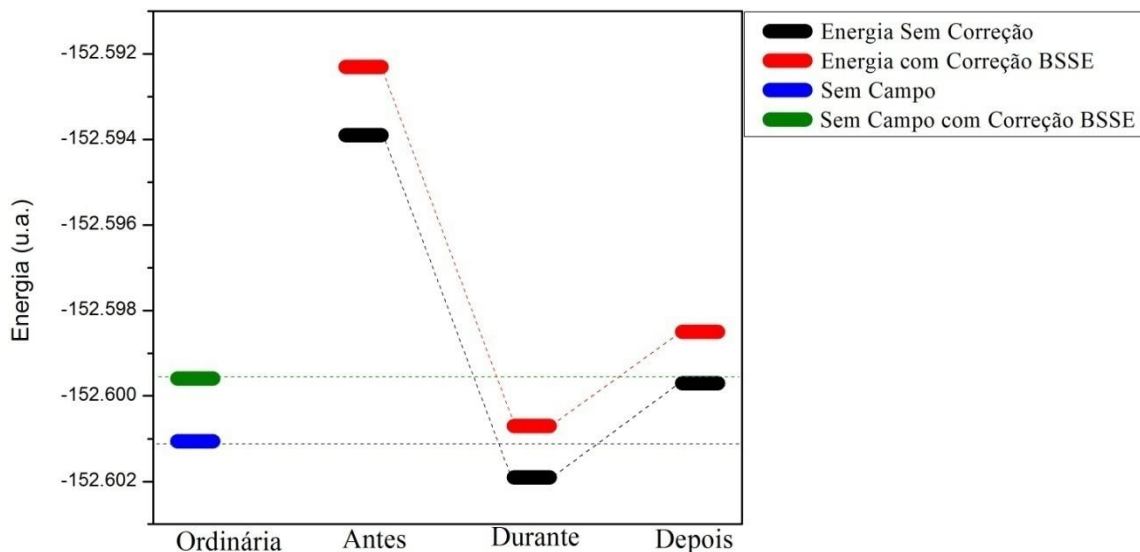


Figura 4.20- Energia do dímero sem correção e com Correção BSSE na direção X sentido negativo para o campo 0,8 V/Å.

Resumindo, a aplicação do campo elétrico na direção X, sentido negativo, produz inicialmente uma estrutura mais fracamente ligada do que a ordinária, mas que não dará origem a dois monômeros infinitamente separados. Essa estrutura estando mais relaxada deve se rearranjar. A nova geometria estará mais fracamente ligada do que a ordinária mas também é pouco provável que dê origem a dois monômeros infinitamente separados. Os resultados sugerem que a mudança na interação (energia de dissociação) deve ser atribuída principalmente às mudanças eletrostáticas. Também confirma-se o ponto crítico sugerido por Vegiri [17,18,20,82] e atribuímos esta singularidade a transição estrutural. Sendo que ao se desligar o campo elétrico, a estrutura tende a voltar ao arranjo inicial.

4.5 DIREÇÃO Y, SENTIDO POSITIVO E SENTIDO NEGATIVO

A aplicação do campo elétrico na direção Y tem o mesmo efeito no sentido positivo e negativo, pois o eixo Y é perpendicular a ligação de hidrogênio, assim, para o sistema não importa se o campo entra ou sai do plano.

4.5.1 ANTES

Estando a estrutura inicial congelada, o campo elétrico é aplicado, na direção Y, sentido positivo e negativo, indicados na Figura 4.21.

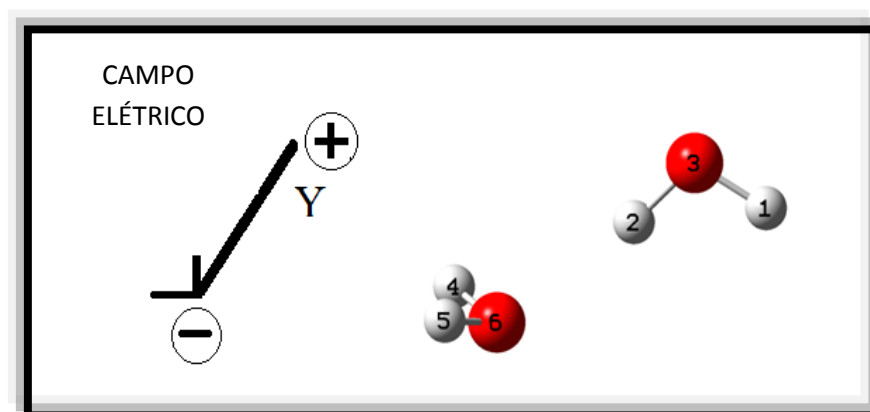


Figura 4.21-Estrutura inicial do dímero relativo à aplicação do campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo.

Como resultado, a energia total sofre um decréscimo (Tabela 4.20) ao tornar a distribuição de cargas mais heterogênea, ou seja, aumentar o momento de dipolo.

O aumento do momento de dipolo (Tabela 4.21) aconteceu de forma bem suave não causando nenhuma modificação significativa na densidade de carga na ligação de hidrogênio (Tabela 4.22) e mantendo praticamente constante a ordem de ligação covalente OH (Tabela 4.23) e OO (Tabela 4.24).

Tabela 4.20-Energia Total do Dímero Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y, sentido positivo e negativo.

Campo (V/Å)	Antes (u.a.)	Durante (u.a.)	Depois (u.a.)
<i>Sentido Positivo</i>			
0,05	-152,6011	-152,6012	-152,6009
0,15	-152,6011	-152,6024	-152,6002
0,30	-152,6013	-152,6048	-152,5999
0,40	-152,6016	-152,6067	-152,5998
0,50	-152,6019	-152,6085	-152,5998
0,60	-152,6022	-152,6105	-152,5997
0,80	-152,6030	-152,6139	-152,5996
<i>Sentido Negativo</i>			
0,05	-152,6011	-152,6012	-152,6010
0,15	-152,6011	-152,6024	-152,6002
0,30	-152,6013	-152,6048	-152,5999
0,40	-152,6015	-152,6067	-152,5998
0,50	-152,6018	-152,6085	-152,5998
0,60	-152,6022	-152,6105	-152,5997
0,80	-152,6029	-152,6139	-152,5996

Sem campo= -152,6011 u.a.

Tabela 4.21-Momento de dipolo Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y, sentido positivo e negativo.

Campo (V/Å)	Antes (D)	Durante (D)	Depois (D)
<i>Sentido Positivo</i>			
0,05	2.67	2.75	2.74
0,15	2.67	3.06	2.99
0,30	2.68	3.30	3.15
0,40	2.68	3.36	3.15
0,50	2.69	3.39	3.13
0,60	2.70	3.47	3.15
0,80	2.73	3.57	3.16
<i>Sentido Negativo</i>			
0,05	2.67	2.66	2.66
0,15	2.67	3.09	3.02
0,30	2.68	3.28	3.12
0,40	2.68	3.36	3.15
0,50	2.69	3.42	3.16
0,60	2.70	3.48	3.16
0,80	2.72	3.58	3.16

Sem campo= 2,67 D

Tabela 4.22-Densidade de Carga na Ligação de Hidrogênio Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo.

Campo (V/Å)	Antes	Durante	Depois
<i>Sentido Positivo</i>			
0,05	0,02334	0,02306	0,02306
0,15	0,02334	0,02215	0,02213
0,30	0,02334	0,02160	0,02153
0,40	0,02334	0,02136	0,02126
0,50	0,02334	0,02173	0,02159
0,60	0,02334	0,02178	0,02161
0,80	0,02333	0,02204	0,02181
<i>Sentido Negativo</i>			
0,05	0,02334	0,02326	0,02326
0,15	0,02334	0,02231	0,02229
0,30	0,02334	0,02160	0,02153
0,40	0,02334	0,02164	0,02154
0,50	0,02334	0,02176	0,02163
0,60	0,02334	0,02181	0,02164
0,80	0,02334	0,02194	0,02172

Sem campo= 0,02334

Tabela 4.23-Ordem de Ligação OH Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo.

Campo (V/Å)	Antes	Durante	Depois
<i>Sentido Positivo</i>			
0,05	0,0673	0,0666	0,0666
0,15	0,0673	0,0642	0,0639
0,30	0,0672	0,0623	0,0613
0,40	0,0672	0,0613	0,0600
0,50	0,0672	0,0623	0,0607
0,60	0,0672	0,0623	0,0601
0,80	0,0672	0,0629	0,0600
<i>Sentido Negativo</i>			
0,05	0,0673	0,0670	0,0671
0,15	0,0673	0,0646	0,0643
0,30	0,0673	0,0627	0,0619
0,40	0,0673	0,0623	0,0610
0,50	0,0673	0,0623	0,0606
0,60	0,0673	0,0625	0,0603
0,80	0,0673	0,0632	0,0604

Sem campo= 0,0673

Tabela 4.24-Ordem de Ligação OO Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y, sentido positivo e negativo.

Campo (V/Å)	Antes	Durante	Depois
<i>Sentido Positivo</i>			
0,05	0,0606	0,0602	0,0602
0,15	0,0606	0,0614	0,0615
0,30	0,0608	0,0623	0,0625
0,40	0,0607	0,0628	0,0630
0,50	0,0607	0,0640	0,0642
0,60	0,0608	0,0648	0,0650
0,80	0,0609	0,0660	0,0662
<i>Sentido Negativo</i>			
0,05	0,0606	0,0605	0,0605
0,15	0,0606	0,0616	0,0617
0,30	0,0607	0,0620	0,0622
0,40	0,0607	0,0630	0,0633
0,50	0,0608	0,0641	0,0644
0,60	0,0608	0,0648	0,0650
0,80	0,0610	0,0652	0,0654

Sem campo= 0,0606

Para avaliar-se o efeito do campo na interação química do dímero, foi preciso analisar o comportamento de seus constituintes. Os resultados podem ser observados nos Apêndices M-R.

Como resultado, a energia de dissociação no equilíbrio se manteve constante (Tabela 4.25) em ambos os sentidos.

Tabela 4.25-Energia de Dissociação no Equilíbrio Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y, sentido positivo e negativo.

Campo (V/Å)	Antes (kcal/mol)	Durante (kcal/mol)	Depois (kcal/mol)
<i>Sentido Positivo</i>			
0,05	5,52	5,40	5,33
0,15	5,52	4,89	4,89
0,30	5,46	4,83	4,71
0,40	5,46	4,77	4,64
0,50	5,46	4,88	4,64
0,60	5,46	4,94	4,58
0,80	5,46	5,10	4,52
<i>Sentido Negativo</i>			
0,05	5,52	5,46	5,40
0,15	5,46	4,89	4,89
0,30	5,46	4,83	4,71
0,40	5,46	4,89	4,64
0,50	5,46	4,96	4,64
0,60	5,46	5,02	4,58
0,80	5,46	5,08	4,52

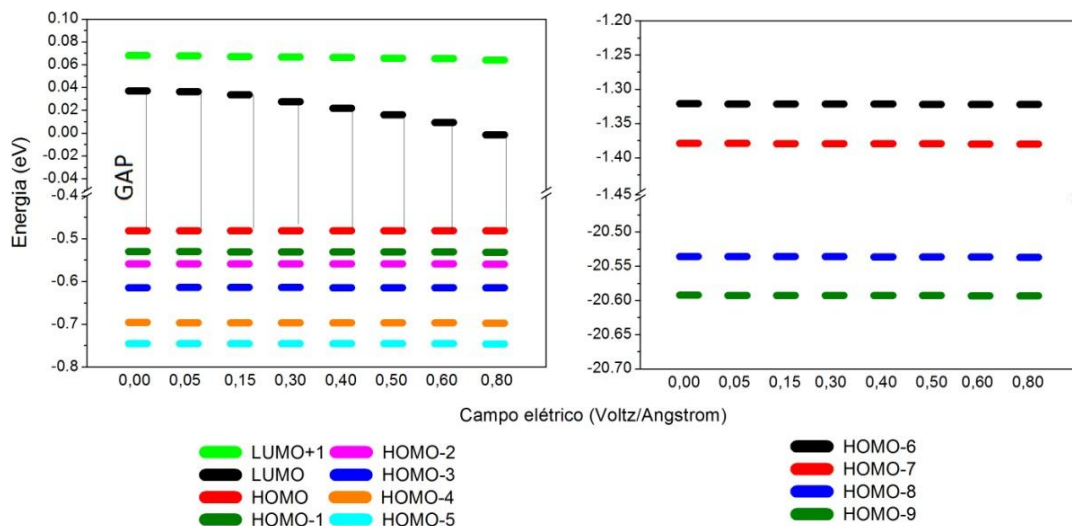
Sem campo= 5,52

Portanto, a aplicação do campo na estrutura inicial, seja no sentido positivo ou negativo, não alterou de forma significativa a estabilidade da estrutura inicial.

Esses resultados, mais uma vez, sugerem que a ligação de hidrogênio tem caráter eletrostático, enquanto o fator orbitalar, se contribuir, o faz de forma insignificante. Pois ao se analisar as energias dos orbitais moleculares, percebe-se que a presença do campo ao manter constante a degenerescência entre os orbitais moleculares do tipo HOMO e HOMO-n (n=1-9)

(Figura 4.22) enquanto diminui entre os orbitais LUMO e LUMO+1, reduz o GAP, o que a priori facilitaria a transferência de carga entre os orbitais LUMO do monômero B e o HOMO do monômero A, para ambos os sentidos.

(a) Sentido Positivo



(b) Sentido Negativo

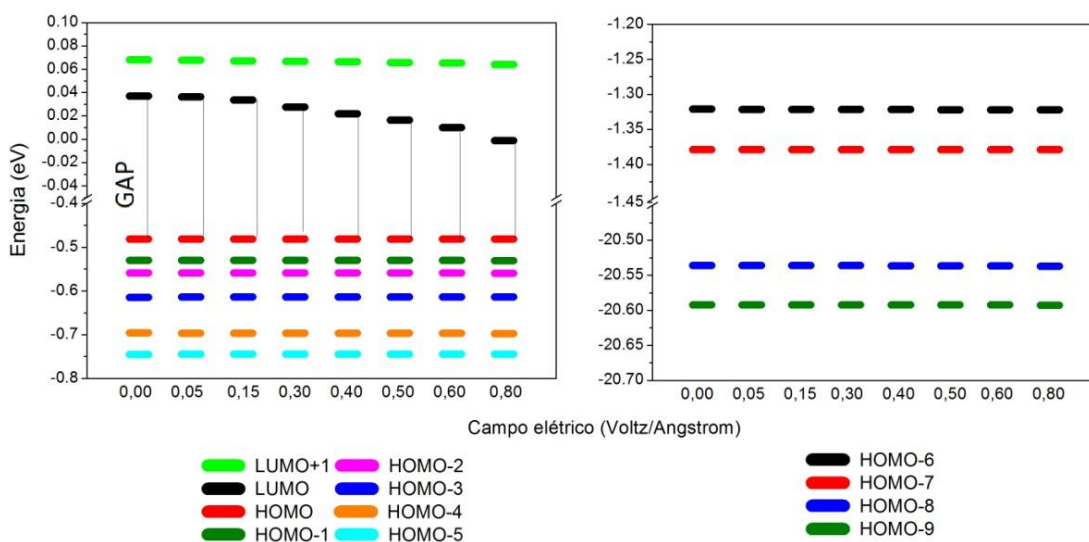


Figura 4.22- Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Antes da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido (a) positivo e (b) negativo.

Essa constância da degenerescência é resultado da invariável energia dos orbitais HOMO e HOMO-n ($n=1-4$) de ambos monômeros, por eles serem os responsáveis pela formação dos orbitais supermoleculares do dímero (HOMO e HOMO-n ($n=1-9$)).

Quanto à forma dos orbitais moleculares não houve alteração (Figura 4.23) em nenhum sentido.

(a) Sentido Positivo

	0	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
HOMO								
HOMO-1								
HOMO-2								
HOMO-3								
HOMO-4								
HOMO-5								
HOMO-6								
HOMO-7								
HOMO-8								
HOMO-9								

(b) Sentido Negativo

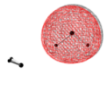
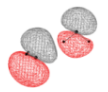
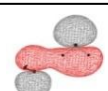
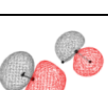

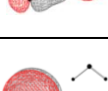
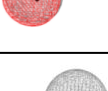

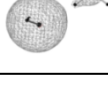
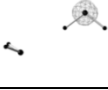
	0	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
HOMO								
HOMO-1								
HOMO-2								
HOMO-3								
HOMO-4								
HOMO-5								
HOMO-6								
HOMO-7								
HOMO-8								
HOMO-9								

Figura 4.23-Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), Antes da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido (a) positivo e (b) negativo.

Assim, apesar das mudanças eletrostáticas caminharem paralelamente à energia de dissociação do equilíbrio, as alterações dos orbitais não o fazem. Entretanto, o fato da energia

de dissociação se manter constante ao mesmo tempo em que os orbitais de fronteiras se aproximam, não exclui a contribuição orbitalar.

Para a energia de dissociação no infinito (Tabela 4.26) tanto no sentido positivo quanto no negativo houve um suave acréscimo em seu valor.

Tabela 4.26-Energia de Dissociação no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo

Campo (V/Å)	Antes (kcal/mol)	Durante (kcal/mol)	Depois (kcal/mol)
<i>Sentido Positivo</i>			
0,05	5,33	5,40	5,21
0,15	5,33	6,15	4,77
0,30	5,41	7,53	4,58
0,40	5,41	8,60	4,52
0,50	5,46	9,58	4,52
0,60	5,52	10,59	4,46
0,80	5,52	12,38	4,39
<i>Sentido Negativo</i>			
0,05	5,33	5,33	5,27
0,15	5,33	6,15	4,77
0,30	5,33	7,53	4,58
0,40	5,33	8,60	4,52
0,50	5,40	9,60d	4,52
0,60	5,40	10,60	4,46
0,80	5,46	12,36	4,39

Sem campo= 5,33 Kcal/mol

Assim, a constância da energia de dissociação sugere que o campo não alterou a estabilidade do dímero. Portanto, se o sistema ficar sob a presença do campo tempo suficiente,

acredita-se que é pouco provável que a estrutura inicial se mantenha indefinidamente, afinal o campo não proporcionou nenhuma estabilidade à estrutura. A possibilidade do dímero se quebrar dando origem a dois monômeros é remota, pois se o dímero existe na sua forma ordinária é pouco provável que em condições normais aja energia suficiente para romper a ligação.

Assim, mesmo que demore, a aplicação do campo direciona a estrutura para uma nova geometria.

4.5.2 DURANTE

As coordenadas do sistema foram liberadas. A estrutura se reposicionou de forma a procurar a melhor geometria (Figura 4.24).

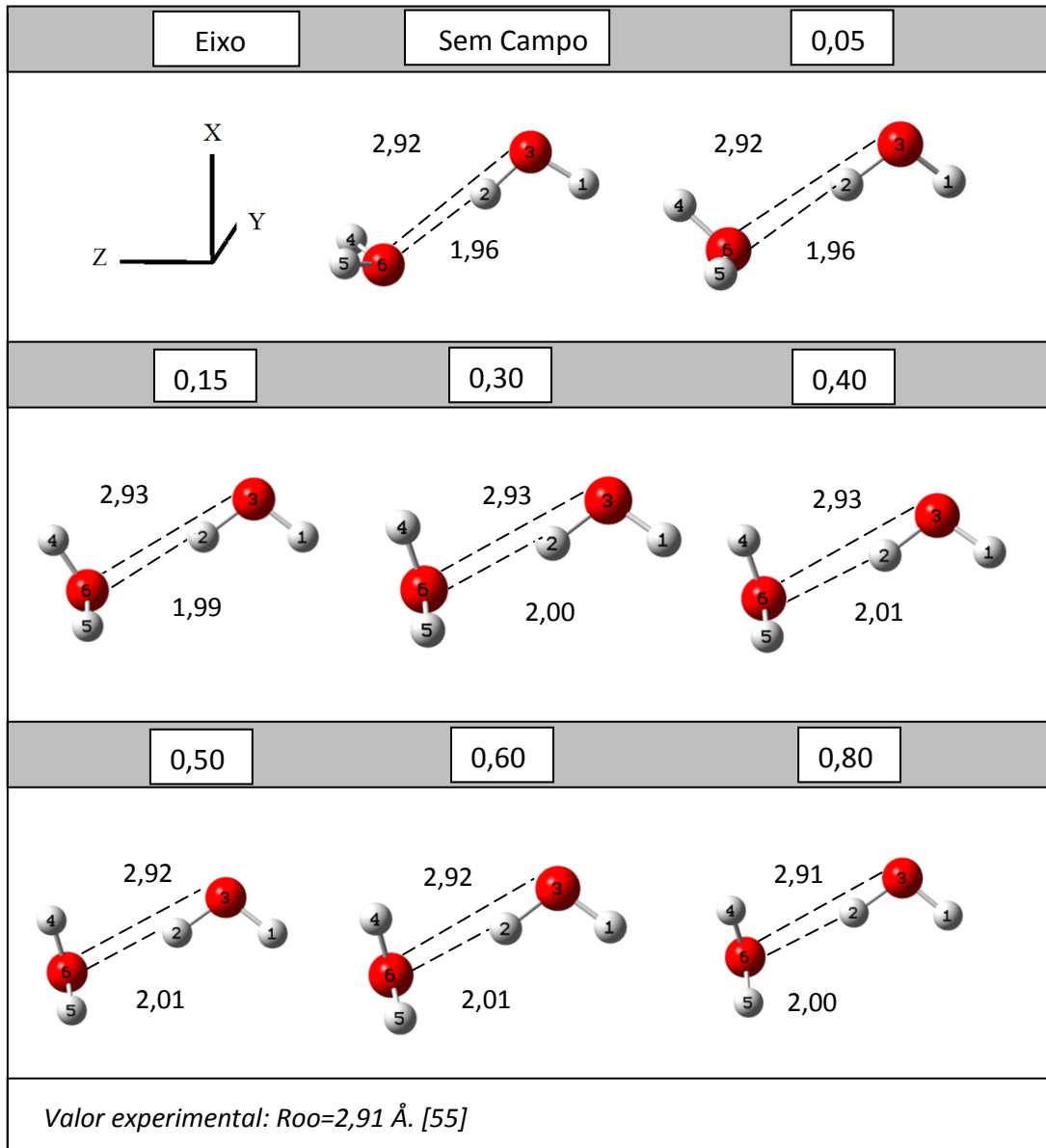
Como na ausência do campo, as distâncias OO e OH são menores do que a soma dos raios de Van der Waals. Porém interações do tipo HH passam a ter uma pequena contribuição à medida que a intensidade do campo aumenta, como pode ser visualizado na Tabela 4.27.

Como a mudança estrutural foi pequena. As distâncias entre Oxigênio-Oxigênio e Oxigênio-Hidrogênio não foram significativamente afetadas, chegando a uma variação de 0,05 Å para o OH e 0,02 Å para o OO. Aumentando a distância da ligação de hidrogênio. Contudo, o que mais chama a atenção não é à distância interatômica, mas a transição estrutural (Figura 4.25), e esta acontece no campo 0,15 V/Å. Novamente confirmamos o ponto crítico sugerido por Vegiri [17,18,20,82].

Assim, estando à estrutura livre para se movimentar, ela o faz de forma a posicionar os hidrogênios do monômero B no sentido contrário ao campo. Portanto, na

direção Y, os resultados são muito similares, praticamente equivalentes, salvo pela posição relativa do monômero B.

(a) Sentido Positivo



(b) Sentido Negativo

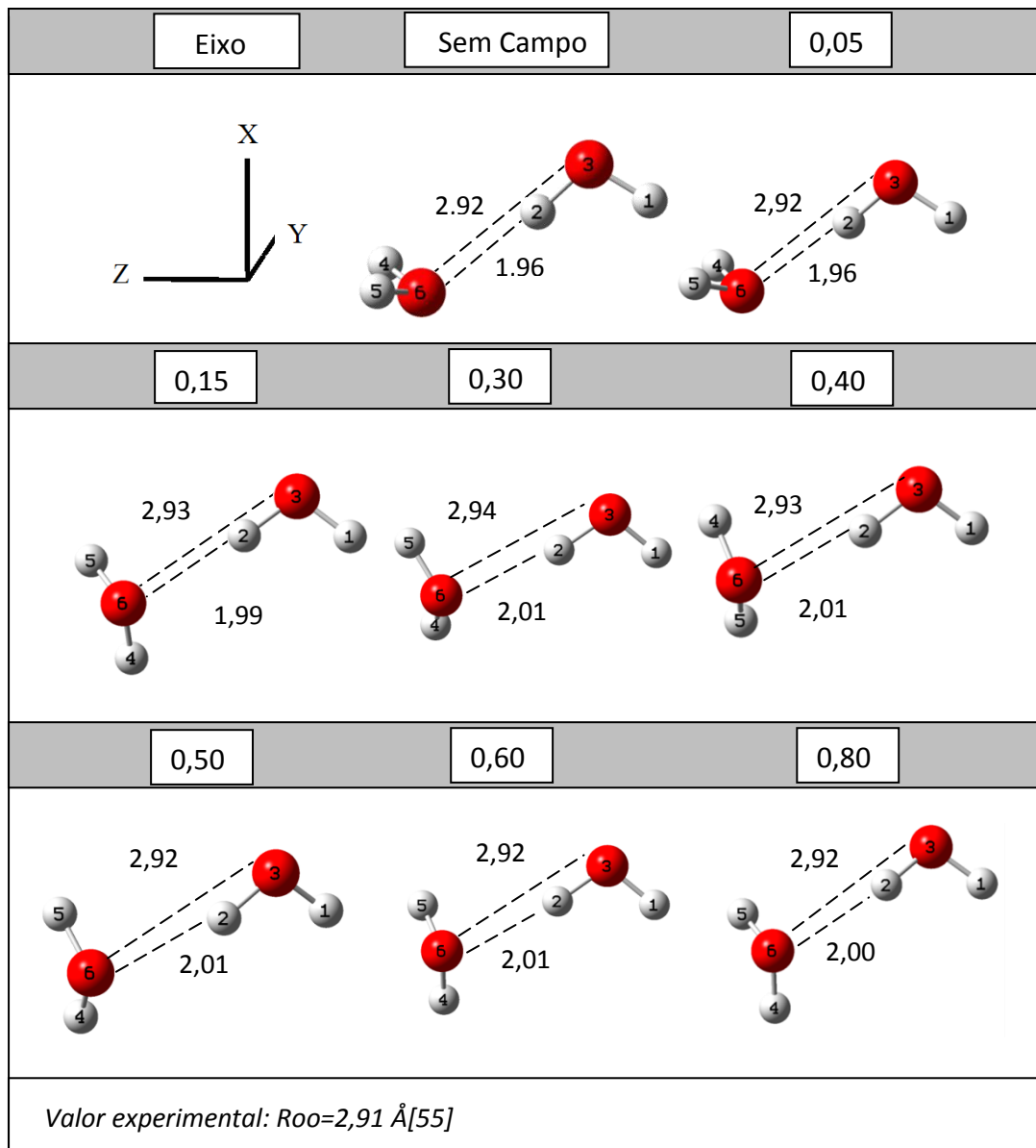
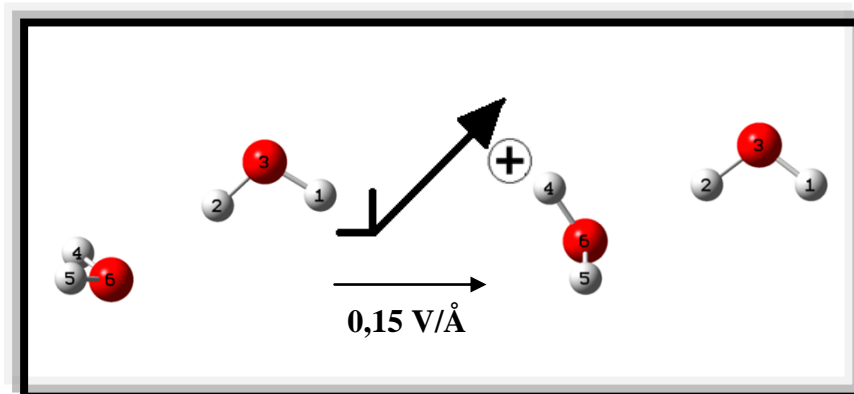


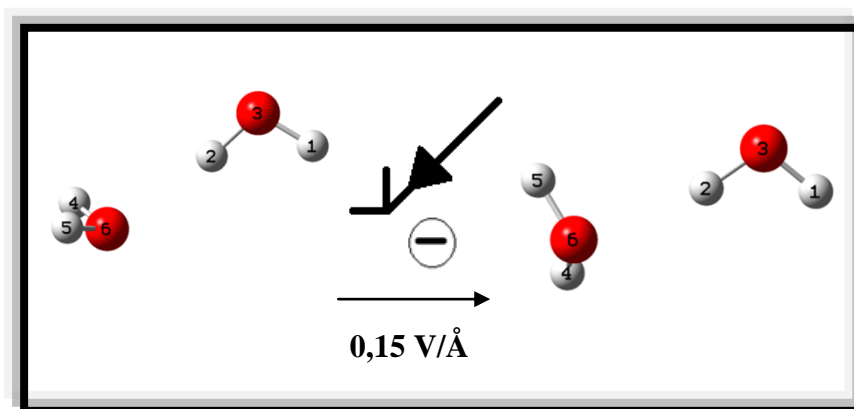
Figura 4.24-Estruturas dos dímero otimizado na presença do campo elétrico na direção Y sentido (a) positivo e (b) negativo (campo em $V/\text{\AA}$, Distância em Angstrom).

Tabela 4.27-Distância Relativa aos Raios de Van der Waals da estrutura dos dímeros otimizados para um campo elétrico na direção Y, sentido positivo e negativo.

Sentido Positivo								
Interação	0,00	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
6(o)-2(h)	0.76	0.76	0.73	0.72	0.71	0.71	0.71	0.72
6(o)-3(o)	0.12	0.12	0.11	0.11	0.11	0.12	0.12	0.13
6(o)-1(h)	-0.66	-0.67	-0.71	-0.71	-0.71	-0.70	-0.69	-0.68
4(h)-2(h)	-0.05	-0.03	0.03	0.07	0.08	0.08	0.09	0.08
4(h)-3(o)	-0.62	-0.58	-0.47	-0.38	-0.35	-0.34	-0.33	-0.32
4(h)-1(h)	-1.49	-1.53	-1.47	-1.35	-1.32	-1.31	-1.29	-1.28
5(h)-2(h)	-0.06	-0.09	-0.09	-0.15	-0.17	-0.15	-0.16	-0.16
5(h)-3(o)	-0.63	-0.67	-0.66	-0.71	-0.72	-0.70	-0.70	-0.70
5(h)-1(h)	-1.50	-1.47	-1.31	-1.33	-1.35	-1.32	-1.31	-1.30
Sentido Negativo								
Interação	0,00	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
6(o)-2(h)	0.76	0.76	0.74	0.71	0.71	0.72	0.71	0.72
6(o)-3(o)	0.12	0.12	0.11	0.10	0.11	0.12	0.12	0.12
6(o)-1(h)	-0.66	-0.66	-0.70	-0.69	-0.70	-0.69	-0.68	-0.68
4(h)-2(h)	-0.05	-0.06	-0.10	-0.11	0.08	-0.16	-0.15	-0.15
4(h)-3(o)	-0.62	-0.65	-0.67	-0.66	-0.36	-0.70	-0.69	-0.69
4(h)-1(h)	-1.49	-1.50	-1.33	-1.25	-1.33	-1.32	-1.28	-1.28
5(h)-2(h)	-0.06	-0.04	0.04	0.04	-0.15	0.08	0.08	0.08
5(h)-3(o)	-0.63	-0.60	-0.46	-0.44	-0.70	-0.34	-0.34	-0.34
5(h)-1(h)	-1.50	-1.50	-1.46	-1.39	-1.31	-1.30	-1.29	-1.29



(a)



(b)

Figura 4.25- Transição Estrutural sofrida pelo dímero durante a aplicação de um campo elétrico na direção Y sentido (a) positivo e (b) negativo.

O rearranjo gera um decréscimo na energia (Tabela 4.20) em relação à estrutura inicial, ou seja, o dímero foi levado a uma configuração energética mais estável desde que o campo esteja presente.

Ao subdividir-se a energia total em suas contribuições: Interações intermoleculares (EIA, EIB) e Geométrica (Tabela 4.28), perceber-se:

- O campo elétrico favoreceu as interações entre os monômeros na estrutura inicial (diminuição EIA);
- A alteração geométrica é energeticamente desfavorável (aumento do EG);
- A presença do campo elétrico foi benéfica às interações da nova estrutura (diminuiu o EIB);

Apesar do aumento do EG e da diminuição do EIA, desfavorecendo a mudança geométrica, estes são ínfimos em comparação ao ganho de estabilidade energética oriunda da melhora na interação da estrutura resultante (EIB). Portanto, a mudança na interação da nova estrutura compensa a perda de estabilidade proporcionada pela variação estrutural. Logo, a existência do novo arranjo deve ser atribuída às novas interações.

As energias dos monômeros também foram calculadas assim como os momentos de dipolo (Apêndices M-R).

Apesar da diminuição energética, tanto do dímero quanto dos monômeros, ao calcular-se a energia de dissociação de equilíbrio percebe-se que essa é menor do que a da estrutura inicial com campo, passando por um mínimo no campo $0,4 \text{ V/\AA}$ no sentido positivo e $0,3 \text{ V/\AA}$ no sentido negativo, ponto este em que se tem o máximo da distância OH.

O momento de dipolo (Tabela 4.21) do dímero também foi alterado, e aconteceu de forma a tornar mais heterogenia à distribuição de cargas. Porém, o momento de dipolo aumentou de forma a reduzir a densidade na ligação de hidrogênio (Tabela 4.22), passando por um mínimo no campo $0,4 \text{ V/\AA}$ para o sentido positivo e no campo $0,3 \text{ V/\AA}$ para o sentido negativo, assim como a ordem de ligação OH (Tabela 4.23). Enquanto que a ordem de ligação entre os átomos OO (Tabela 4.24) aumenta, se tornando maior do que a ordem de ligação OH a partir do campo $0,4 \text{ V/\AA}$ em ambos os sentidos. Portanto, a distribuição de cargas corrobora com a variação da energia de dissociação (Tabela 4.25) do equilíbrio, sendo resultado da variação da distância OH (Figura 4.24).

Tabela 4.28-Efeito do campo elétrico, na direção Y sentido positivo e negativo, nas interações e geometrias dos dímeros.

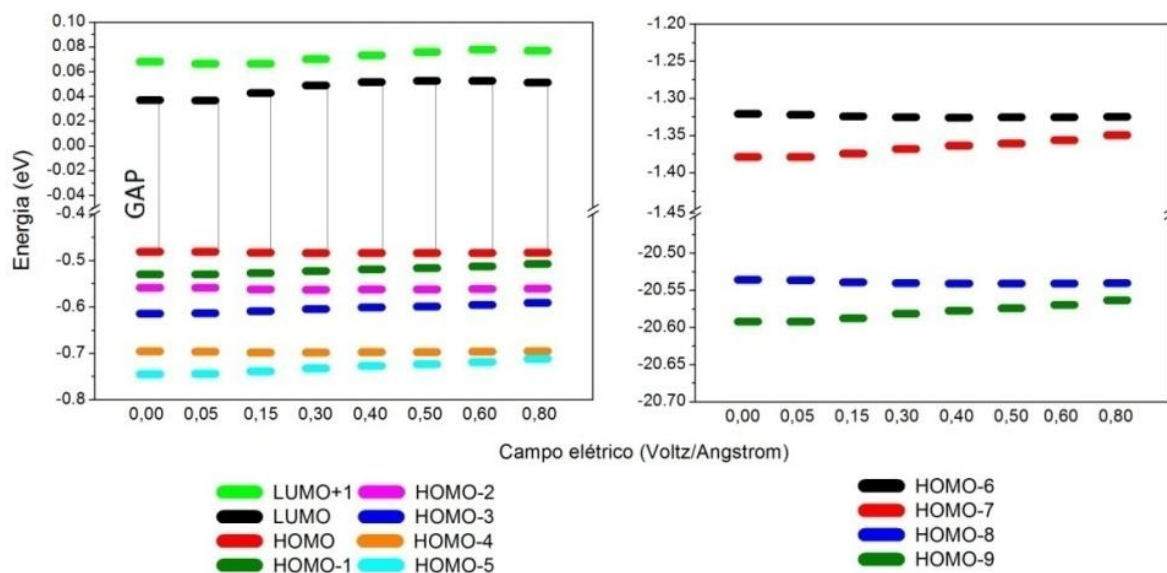
Campo (V/Å)	EG(kcal/mol)	EIA(kcal/mol)	EIB(kcal/mol)	EG+EIB
<i>Sentido Positivo</i>				
0,05	0,11	0,00	-0,17	-0,06
0,15	0,58	0,00	-1,40	-0,82
0,30	0,75	-0,13	-3,07	-2,32
0,40	0,80	-0,31	-4,29	-3,49
0,50	0,84	-0,50	-5,46	-4,62
0,60	0,89	-0,69	-6,77	-5,88
0,80	0,95	-1,19	-9,00	-8,05
<i>Sentido Negativo</i>				
0,05	0,06	0,00	-0,06	0,00
0,15	0,56	0,00	-1,38	-0,82
0,30	0,75	-0,13	-3,07	-2,32
0,40	0,82	-0,25	-4,33	-3,51
0,50	0,82	-0,44	-5,46	-4,64
0,60	0,88	-0,69	-6,78	-5,90
0,80	0,94	-1,13	-8,97	-8,03

Desse modo, pode-se observar que a energia de dissociação do equilíbrio tem, mais uma vez, sua variação paralela as mudanças eletrostáticas.

A energia dos orbitais moleculares (Figura 4.26.) também foi alterada. Os orbitais supermoleculares do dímero (HOMO-n(n=1-9)) tornaram-se mais degenerados, resultado de uma maior energia para os orbitais do monômero B enquanto as do monômero A se mantiveram constante.

O GAP (Figura 4.26.) entre o LUMO do monômero B e o HOMO do monômero A aumentou, tanto para o sentido positivo quanto negativo, indicando que a transferência de carga é dificultada.

(a)



(b)

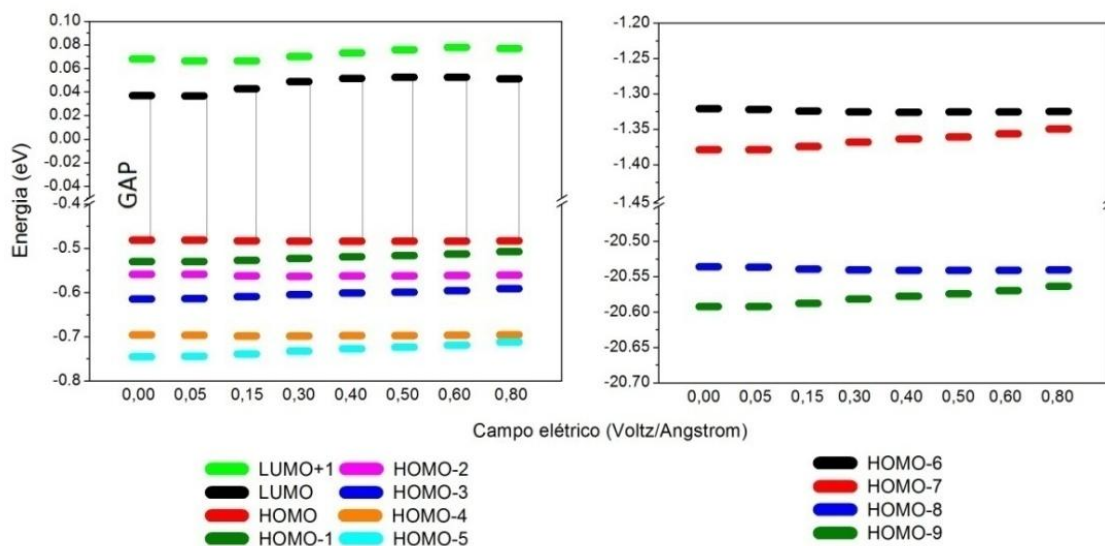


Figura 4.26-Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Durante a mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido (a) positivo e (b) negativo.

Quanto à forma dos orbitais moleculares, pode-se ver que são equivalentes para o sentido positivo e negativo. Ao se olhar os resultados anteriores pode-se ver que antes da alteração estrutural o campo não havia causado nenhuma modificação na forma dos orbitais. Porém agora, mesmo que pouca, houveram (Figura 4.27).

-HOMO-7: A partir do campo $0,5 \text{ V/\AA}$, o orbital sobre a molécula A passa a interferir construtivamente com o orbital da molécula B, e as nuvens eletrônicas se tornam apenas uma.

-HOMO-5: Uma nuvem surge sobre a molécula A no campo $0,15 \text{ V/\AA}$ com posterior aumento para os campos subseqüentes, sendo que a partir do campo $0,3 \text{ V/\AA}$, as duas nuvens se tornam apenas uma nuvem que continua a aumentar.

-HOMO-3: As nuvens entre as duas moléculas interagem no campo $0,8 \text{ V/\AA}$, tornando apenas uma nuvem.

-HOMO-2: A única nuvem dá origem a duas nuvens no campo $0,8 \text{ V/\AA}$.

-HOMO: Uma nuvem surge no campo $0,15 \text{ V/\AA}$ sobre o monômero B.

Portanto a diminuição da energia de dissociação além do caráter eletrostático, pode estar recebendo uma contribuição orbitalar favorável.

Assim temos que a presença do campo gera estruturas com uma energia de dissociação do equilíbrio que passa por um mínimo. Essa mudança na interação entre os monômeros advém dos fatores eletrostáticos (diminuição da densidade de carga OH, ordem de ligação OH, aumento da interação OO) Podendo também ter uma contribuição orbitalar devido ao aumento do GAP, resultando em uma menor interação entre os orbitais.

(a)

	0	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
HOMO-1								
HOMO-2								
HOMO-3								
HOMO-4								
HOMO-5								
HOMO-6								
HOMO-7								
HOMO-8								
HOMO-9								

(b)

	0	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
HOMO								
HOMO-1								
HOMO-2								
HOMO-3								
HOMO-4								
HOMO-5								
HOMO-6								
HOMO-7								
HOMO-8								
HOMO-9								

Figura 4.27-Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), Durante a mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo na direção Y sentido (a) positivo e (b) negativo.

A menor energia de dissociação no equilíbrio permite que a ligação se relaxe, porém quanto maior o campo mais difícil será quebrá-la, pois a energia de dissociação no infinito (Tabela 4.26) aumenta significativamente. Assim, para afastá-los até que não se

sintam, uma quantidade alta de energia é necessária, tanto no sentido positivo quanto negativo.

4.5.3 DEPOIS

Ao se desligar o campo, a energia total não apenas aumenta (Tabela 4.20) como atinge valores maiores do que a estrutura ordinária, o que já era esperado pelo resultado positivo do EG.

O momento de dipolo sofre um leve decréscimo em comparação ao *Durante*, mas ainda é maior do que a estrutura ordinária (Tabela 4.21). O mesmo comportamento é observado para a densidade de carga na ligação de hidrogênio (Tabela 4.22), para a ordem de ligação OH (Tabela 4.23), enquanto que a ordem de ligação OO (Tabela 4.24) sofre um suave acréscimo.

Todas as mudanças culminaram em uma diminuição da energia de dissociação para valores menores do que o da estrutura ordinária, tanto no equilíbrio (Tabela 4.25) como no infinito (Tabela 4.26). Quanto maior era o campo o qual a estrutura estava sendo submetida menor a energia de dissociação. Provavelmente porque a nova estrutura não será capaz de lidar com o excesso de carga remanescente.

Em relação aos orbitais moleculares temos a perda da degenerescência e a diminuição do GAP (Figura 4.28) em relação ao *Durante*, devido ao fato da energia dos orbitais moleculares dos monômeros voltar ao valor ordinário.

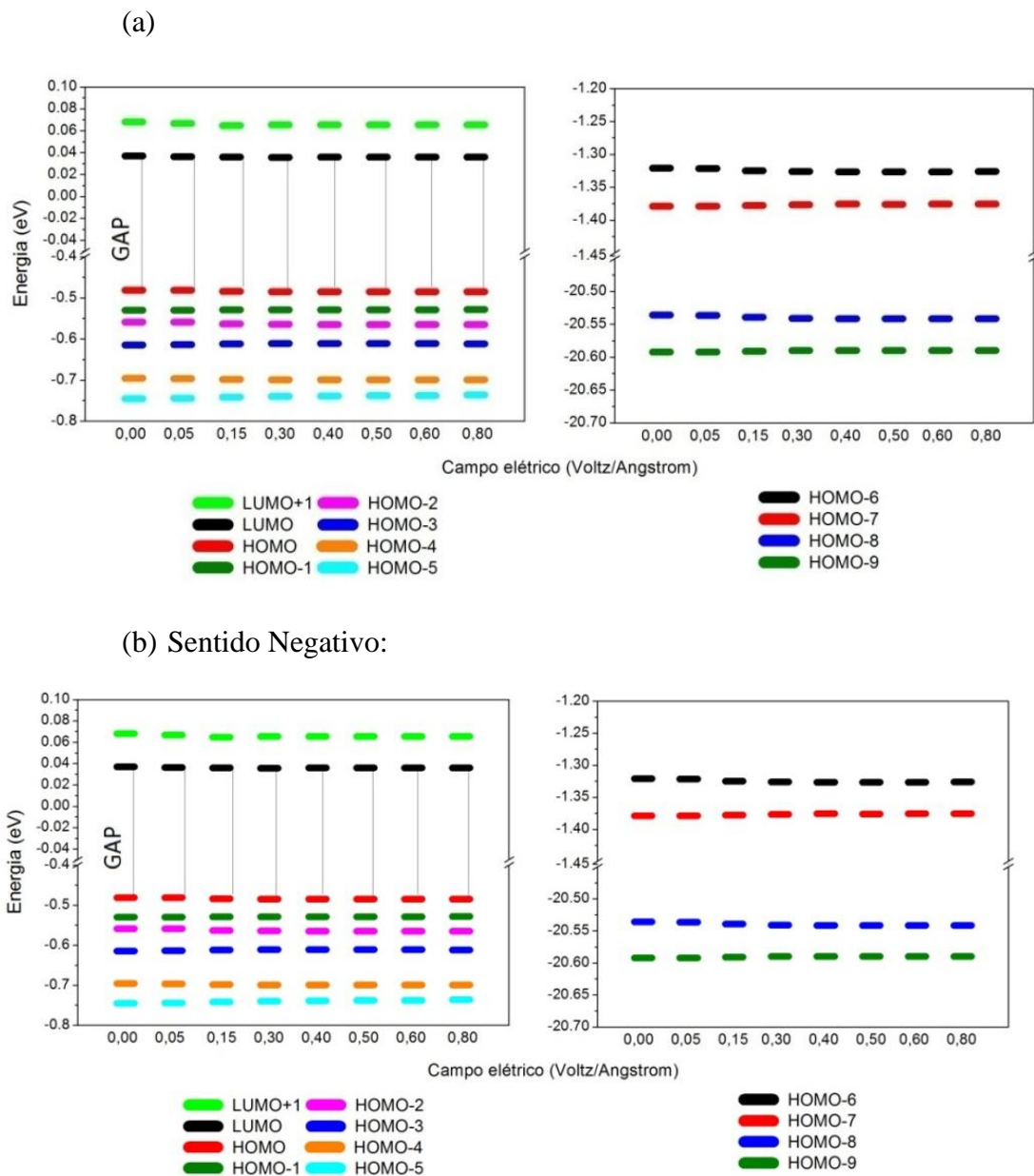


Figura 4.28-Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n ($n=1-9$), Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido (a) positivo e (b) negativo e após este ser desligado.

A forma dos orbitais moleculares (Figura 4.29) se manteve como o *Durante*, indicando ser uma função da geometria do sistema e não da presença do campo.

Portanto, mais uma vez observamos que os OMs não contribuem favoravelmente com a energia de dissociação.

Assim, tanto o aumento energético, quanto a forma mais heterogênea da carga se distribuir e a mudança dos orbitais moleculares, nos levam a crer que é uma questão de tempo para que a estrutura volte ao seu arranjo inicial.

(a)

	0	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
HOMO-1								
HOMO-2								
HOMO-3								
HOMO-4								
HOMO-5								
HOMO-6								
HOMO-7								
HOMO-8								
HOMO-9								

(b)

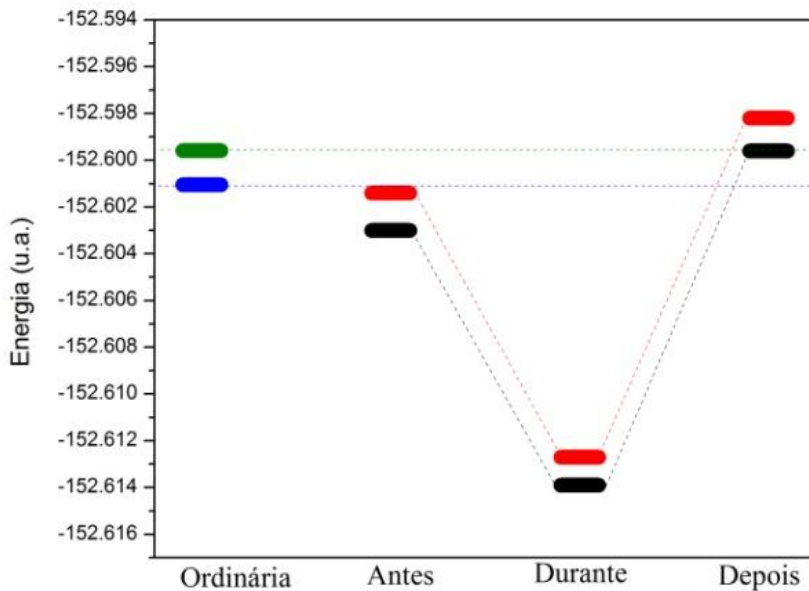
	0	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
HOMO								
HOMO-1								
HOMO-2								
HOMO-3								
HOMO-4								
HOMO-5								
HOMO-6								
HOMO-7								
HOMO-8								
HOMO-9								

Figura 4.29-Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n ($n=1-9$), (Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido (a) positivo e (b) negativo e após este ser desligado.

O mesmo padrão de comportamento é observado quando os cálculos são submetidos à correção do tipo BSSE, porém com valores maiores. Um resumo do

comportamento da energia do dímero sobre a influência do campo elétrico na direção Y, sentido (a) positivo e (b) negativo para o campo $0,8 \text{ V/\AA}$ pode ser visualizado na Figura 4.30.

(a)



(b)

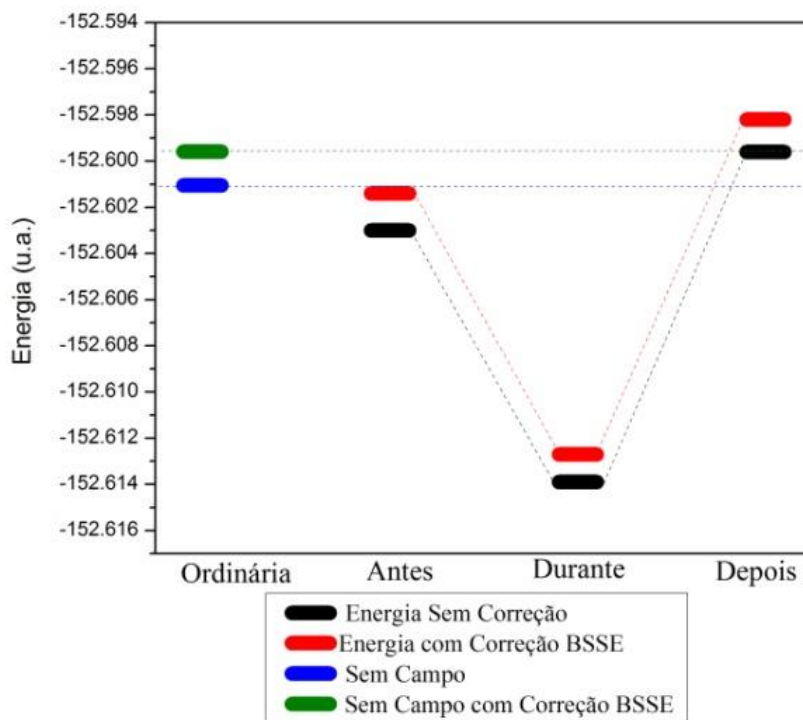


Figura 4.30-Energia do dímero sem e com Correção BSSE na direção Y sentido (a) positivo e (b) negativo para o campo $0,8 \text{ V/\AA}$.

Resumindo, a simetria do dímero em relação ao eixo Y faz com que os resultados sejam independentes do sentido. Assim, a aplicação do campo elétrico na direção Y, produz inicialmente uma estrutura com uma energia de dissociação do equilíbrio que praticamente não varia, enquanto que a energia de dissociação do infinito sofreu um suave acréscimo. Resultados que nos leva a crer que o dímero sofrerá uma reestruturação. O novo arranjo está mais fracamente ligado, passando por um mínimo no campo $0,4 \text{ V/\AA}$ (sentido positivo), $0,3\text{V/\AA}$ (sentido negativo) e mesmo que se rompa, dificilmente irá dar origem a 2 monômeros, pois a energia de dissociação no infinito aumenta com o campo. Todos os resultados indicam que a mudança nas interações podem ser atribuídas principalmente a mudança eletrostática. Além disso, confirma-se o ponto crítico sugerido por Vegiri ($0,15 \text{ V/\AA}$) [17,18,20,82] e esta singularidade é referente a transição estrutural. Sendo que ao se desligar o campo elétrico, a estrutura tende a voltar ao estado inicial.

4.6 DIREÇÃO Z SENTIDO POSITIVO

4.6.1 ANTES

Estando a estrutura inicial congelada, o campo elétrico é aplicado, na direção e sentido indicado pela Figura 4.31.

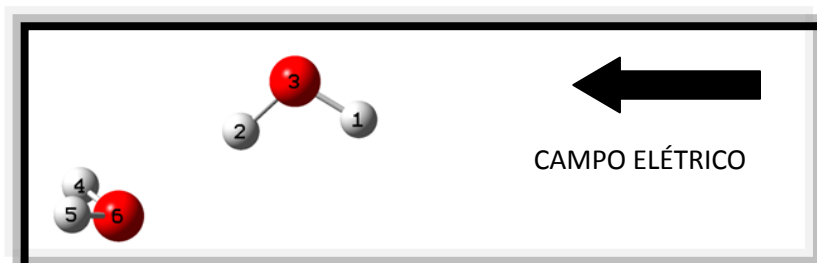


Figura 4.31-Estrutura inicial do dímero relativo à aplicação do campo elétrico na direção Z sentido positivo.

Como resultado, temos um aumento da energia total (Tabela 4.29) do sistema ao tornar a distribuição de cargas mais homogênea, ou seja, diminuir o momento de dipolo. (Tabela 4.30).

Tabela 4.29-Energia Total do Dímero Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes (u.a.)	Durante (u.a.)	Depois (u.a.)
0,05	-152,6003	-152,6003	-152,6010
0,15	-152,5987	-152,6028	-152,6004
0,30	-152,5966	-152,6053	-152,6002
0,40	-152,5952	-152,6072	-152,6001
0,50	-152,5939	-152,6091	-152,6001
0,60	-152,5927	-152,6112	-152,6000
0,80	-152,5907	-152,6148	-152,5998

Sem campo= -152,6011 u.a.

Tabela 4.30-Momento de dipolo do Dímero Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes (D)	Durante (D)	Depois (D)
0,05	2,64	2,14	2,18
0,15	2,56	3,19	3,11
0,30	2,46	3,33	3,16
0,40	2,39	3,42	3,19
0,50	2,32	3,51	3,22
0,60	2,26	3,58	3,23
0,80	2,15	3,71	3,24

Sem campo = 2,67 D

A diminuição do momento de dipolo aconteceu de forma a diminuir a densidade de carga na ligação de hidrogênio (Tabela 4.31), resultando em uma diminuição da ordem de ligação OH (Tabela 4.32) e OO (Tabela 4.33).

Tabela 4.31-Densidade de Carga na Ligação OH Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes	Durante	Depois
0,05	0,02332	0,02295	0,02298
0,15	0,02326	0,02189	0,02187
0,30	0,02320	0,02210	0,02206
0,40	0,02315	0,02226	0,02221
0,50	0,02311	0,02241	0,02214
0,60	0,02307	0,02287	0,02278
0,80	0,02301	0,02359	0,02346

Sem campo: 0,02334

Tabela 4.32-Ordem de ligação OH Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes	Durante	Depois
0,05	0,0671	0,0659	0,0661
0,15	0,0666	0,0623	0,0623
0,30	0,0660	0,0625	0,0624
0,40	0,0657	0,0628	0,0621
0,50	0,0653	0,0632	0,0623
0,60	0,0650	0,0636	0,0635
0,80	0,0644	0,0652	0,0649

Sem campo: 0,0673

Para avaliarmos o efeito do campo na interação química do dímero, foi preciso analisar o comportamento de seus constituintes. Os resultados podem ser observados nos Apêndices S-Z.

Tabela 4.33- Ordem de ligação OO Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes	Durante	Depois
0,05	0,0605	0,0598	0,0619
0,15	0,0602	0,0581	0,0580
0,30	0,0600	0,0594	0,0592
0,40	0,0598	0,0596	0,0590
0,50	0,0596	0,0599	0,0587
0,60	0,0595	0,0607	0,0601
0,80	0,0593	0,0624	0,0615

Sem campo: 0,0606

Todas essas mudanças culminaram em uma diminuição da energia de dissociação do equilíbrio (Tabela 4.34) para o sistema em equilíbrio.

Tabela 4.34- Energia de Dissociação no Equilíbrio Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes (kcal/mol)	Durante (kcal/mol)	Depois (kcal/mol)
0,05	5,33	5,33	5,46
0,15	5,15	5,08	5,08
0,30	4,83	5,15	4,96
0,40	4,64	5,21	4,89
0,50	4,46	5,33	4,89
0,60	4,27	5,40	4,83
0,80	3,89	5,58	4,77

Sem campo: 5,52 kcal/mol

Essa diminuição da energia de dissociação parece advir das mudanças eletrostáticas provocadas pela presença do campo. Pois ao analisarmos as energias dos orbitais moleculares, percebemos que a presença do campo ao reduzir a degenerescência entre os orbitais do monômero A e B, também diminui o GAP entre o LUMO do monômero B e o HOMO do monômero A, facilitando a transferência de carga entre estes (Figura 4.32).

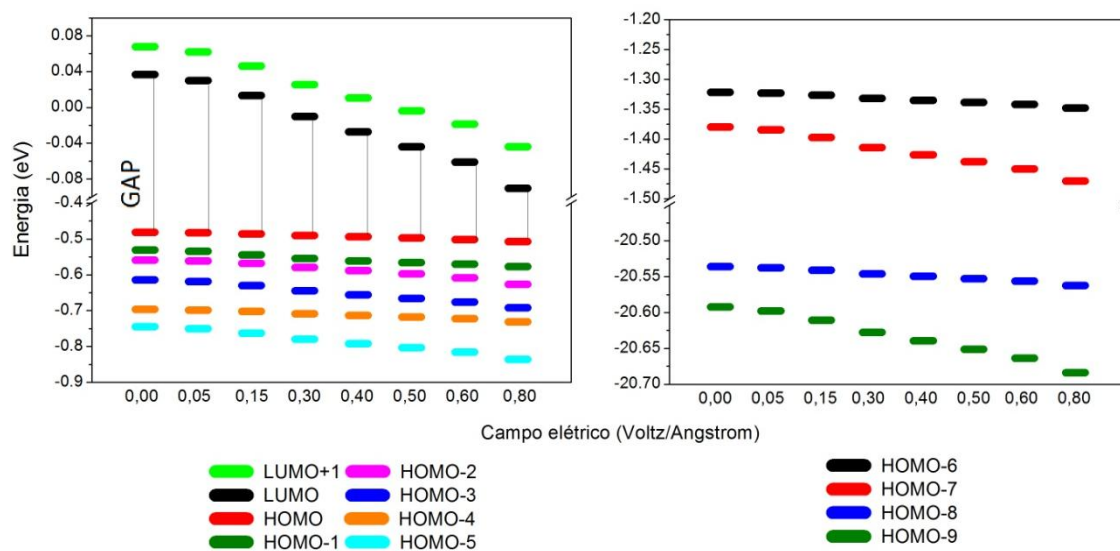


Figura 4.32- Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Antes da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo.

A diminuição da degenerescência é resultado da diminuição energética dos orbitais HOMO e HOMO-n(n=1-4) do monômero A e mais intensamente do monômero B, por serem eles os responsáveis pela formação dos orbitais supermoleculares do dímero (HOMO e HOMO-n(n=1-9)).

Quanto à forma dos orbitais moleculares (Figura 4.33), a alteração foi bem pequena:

	0	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
HOMO								
HOMO-1								
HOMO-2								
HOMO-3								
HOMO-4								
HOMO-5								
HOMO-6								
HOMO-7								
HOMO-8								
HOMO-9								

Figura 4.33-Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), Antes da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo.

Pode-se verificar que :

-HOMO-7: Diminuição da nuvem eletrônica sobre o monômero A, a partir do campo 0,15

V/Å, desaparecendo completamente no campo 0,5 V/Å.

-HOMO-6: Diminuição da nuvem eletrônica sobre o monômero B a partir do campo 0,3 V/Å.

-HOMO-2: Diminuição da nuvem eletrônica entre os monômeros a partir do campo 0,6 V/Å, fazendo com que uma única nuvem dê origem a duas no campo 0,8 V/Å.

Assim, enquanto as mudanças eletrostáticas caminharam paralelamente à energia de dissociação do equilíbrio, as alterações dos orbitais seguem no sentido oposto.

O fato da energia de dissociação no equilíbrio diminuir enquanto os orbitais de fronteira se aproximam, não exclui a contribuição orbitalar. Talvez, se caminhassem na mesma direção a diminuição da energia de dissociação teria sido ainda mais intensa, e não apenas de 1,58 kcal/mol, o que representa cerca de 28,52 % da interação de hidrogênio.

Enquanto a energia de dissociação no equilíbrio diminui, a energia de dissociação no infinito (Tabela 4.35) diminui ainda mais intensamente, portanto quanto maior o campo mais provável que dê origem a dois monômeros infinitamente separados.

Tabela 4.35- Energia de Dissociação no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes (kcal/mol)	Durante (kcal/mol)	Depois (kcal/mol)
0,05	4,83	4,83	5,27
0,15	3,83	6,40	5,02
0,30	2,38	7,84	4,89
0,40	1,38	8,91	4,83
0,50	0,31	9,85	4,83
0,60	-0,69	10,92	4,77
0,80	-2,32	12,68	4,64

Sem campo: 5,39 kcal/mol

Portanto, a diminuição da energia de dissociação sugere que ao se aplicar o campo na direção Z, sentido positivo, teremos uma estrutura menos favorável eletrostaticamente, e se

essa estrutura conseguir se romper, dificilmente irá se unir novamente, pois a energia de dissociação no infinito é ainda menor, e assim, o dímero dará origem a dois monômeros.

Sabe-se que o campo elétrico é um agente perturbador do sistema, e que a aplicação do campo diminui a energia de dissociação do equilíbrio, assim, é pouco provável que a estrutura inicial se mantenha indefinidamente. Então, é mais plausível que a estrutura estando mais relaxada se reoriente originando uma nova estrutura, ou então se quebre em definitivo (enquanto o campo ainda se faz presente).

4.6.2 DURANTE

As coordenadas do sistema foram liberadas. A estrutura se reposicionou de forma a procurar a melhor geometria. As novas estruturas podem ser observadas na Figura 4.34.

Como na ausência do campo, as distâncias OO e OH são menores do que a soma dos raios de Van der Waals. Os valores relativos podem ser observados na Tabela 4.36.

Diferente do que esperávamos, as distâncias entre Oxigênio-Oxigênio e Oxigênio-Hidrogênio não foram significativamente afetadas (Figura 4.34), chegando a uma variação de 0,04 e 0,03 Angstrom, respectivamente.

A alteração ocorreu de forma linear, diminuindo a distância entre os monômeros à medida que a intensidade do campo aumenta. Podemos observar também uma pequena influência de interações do tipo HH.

Novamente temos uma transição estrutural (Figura 4.35) que acontece para o campo 0,15 V/Å, onde o monômero B se desloca de forma a posicionar seus hidrogênios no sentido contrário ao campo.

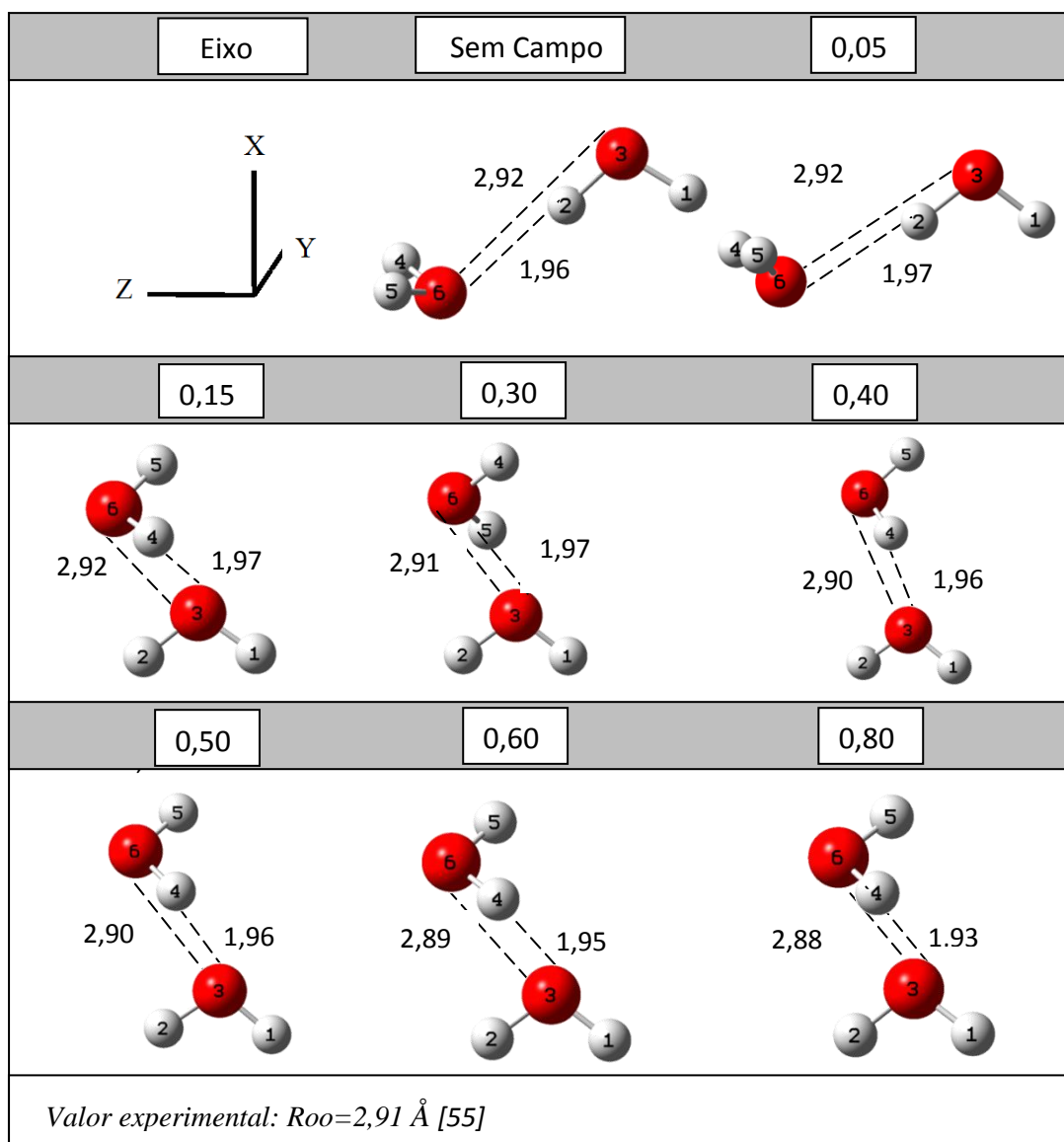


Figura 4.34-Estruturas dos dímero otimizado na presença do campo elétrico na direção Z sentido positivo (campo em $V/\text{\AA}$, Distância em Angstrom).

Tabela 4.36- Distância Relativa aos Raios de Van der Waals da estrutura dos dímeros otimizados para um campo elétrico na direção Z sentido positivo.

Interação	0	0,05	0,15	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8
6(o)-2(h)	0.76	0.75	-0.44	-0.38	-0.37	-0.36	-0.34	-0.29
6(o)-3(o)	0.12	0.12	0.12	0.14	0.14	0.14	0.15	0.17
6(o)-1(h)	-0.66	-0.72	-0.89	-0.90	-0.94	-0.94	-0.94	-0.95
4(h)-2(h)	-0.05	-0.01	0.04	-1.43	0.09	0.11	0.13	0.17
4(h)-3(o)	-0.62	-0.54	0.75	-0.73	0.76	0.76	0.77	0.79
4(h)-1(h)	-1.49	-1.48	-0.26	-1.63	-0.31	-0.31	-0.31	-0.31
5(h)-2(h)	-0.06	-0.02	-1.49	0.08	-1.42	-1.40	-1.37	-1.32
5(h)-3(o)	-0.63	-0.55	-0.73	0.75	-0.72	-0.72	-0.70	-0.68
5(h)-1(h)	-1.50	-1.49	-1.62	-0.27	-1.68	-1.67	-1.67	-1.66

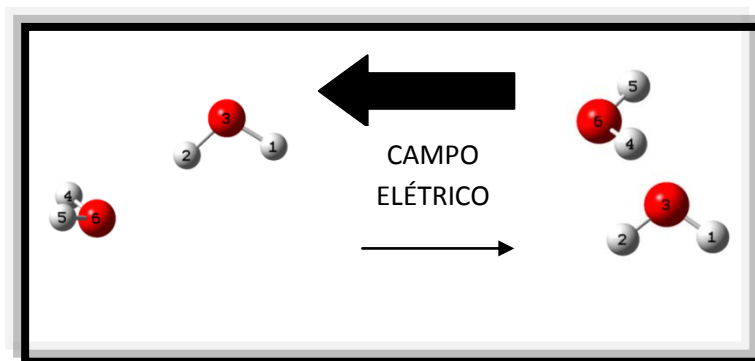


Figura 4.35- Transição Estrutural sofrida pelo dímero durante a aplicação de um campo elétrico na direção Z sentido positivo.

Em termos de geometria, é a transição estrutural quem realmente chama a atenção e não a distância da ligação OH como se acreditava. Portanto, ao se aplicar o campo na estrutura inicial estando ela livre para se movimentar, o monômero B se posiciona de forma a

orientar seus hidrogênios no sentido contrário ao campo. Novamente $0,15 \text{ V/\text{Å}}$ é identificado como ponto crítico, como sugerido na literatura [17,18,20,82].

O rearranjo da estrutura gera um sistema que na presença do campo tem uma energia menor do que a estrutura inicial com o campo, ou seja, o dímero foi levado a uma configuração energeticamente mais estável desde que o campo esteja presente.

Ao subdividirmos a energia total em suas contribuições: Interações intermoleculares (EIA, EIB) e Geométrica (Tabela 4.37), percebemos que:

- O campo elétrico desfavoreceu as interações entre os monômeros na estrutura inicial (aumento do EIA);
- A alteração geométrica é energeticamente desfavorável (aumento do EG);
- O campo beneficia as interações na nova estrutura (diminuição do EIB);

Tabela 4.37-Efeito do campo elétrico, na direção X sentido positivo, nas interações e geométricas dos dímeros.

EG (kcal/mol)	EIA (kcal/mol)	EIB (kcal/mol)	EG+EIB (kcal/mol)
0,06	0,50	0,44	0,50
0,44	1,51	-1,51	-1,07
0,56	2,82	-3,20	-2,64
0,63	3,70	-4,46	-3,83
0,63	4,52	-5,65	-5,02
0,69	5,27	-7,03	-6,34
0,82	6,53	-9,41	-8,60

A aplicação do campo elétrico na estrutura inicial desfavoreceu as interações do sistema (aumento do EIA). Entretanto, a mudança geométrica também é desfavorecida, porém esse é ínfimo em comparação ao ganho de estabilidade (diminuição do EIB) oferecido pelas

novas interações da nova estrutura e pela perda da estabilidade nas interações da estrutura inicial. Portanto, a existência de novos arranjos deve ser atribuída à mudança nas interações entre seus constituintes e não a mudança geométrica, o que torna o estudo da interação entre os monômeros crucial.

As energias dos monômeros também foram calculadas assim como os momentos de dipolo (Apêndices S-Z).

A mudança geométrica, enquanto o campo se faz presente, produz estruturas com energia de dissociação de equilíbrio (Tabela 4.34) menor do que a da estrutura ordinária, sendo que esta passa por um mínimo no campo $0,15 \text{ V/\AA}$ se tornando maior do que a ordinária apenas para o campo $0,8 \text{ V/\AA}$.

Enquanto a energia de dissociação de equilíbrio passou por um mínimo, o momento de dipolo (Tabela 4.30) aumentou de forma a diminuir a densidade de carga na ligação de hidrogênio (Tabela 4.31) passando por um mínimo no campo $0,15 \text{ V/\AA}$ e tornando-se maior do que a ordinária apenas para o campo $0,8 \text{ V/\AA}$, assim como a ordem de ligação OH (Tabela 4.32) e OO (Tabela 4.33). Interações do tipo HH começaram a existir a partir do campo $0,15 \text{ V/\AA}$ devido à proximidade destes átomos.

Para a energia de dissociação no infinito (Tabela 4.35) houve um aumento significativo com a intensidade do campo, sendo que esta é menor do que a da estrutura ordinária, apenas para o campo mais fraco.

Portanto, para o campo mais fraco a estrutura produzida tem energia de dissociação no equilíbrio menor do que a ordinária e ainda menor no infinito. Para os campos posteriores, a energia de dissociação aumenta, tanto no equilíbrio quanto no infinito. Assim, teremos estruturas mais fortemente ligadas quanto maior o campo. Logo, para campos

menores do que $0,8 \text{ V/\AA}$ o dímero deve ficar mais relaxado do que o ordinário, mas não deve se romper em definitivo.

Desse modo, podemos observar que a energia de dissociação do equilíbrio tem, mais uma vez, sua variação paralela as mudanças eletrostáticas.

Tanto a distribuição de cargas como a energia de dissociação são decorrentes da mudança estrutural, podemos observar que estas acompanham a distância da ligação OO e OH, passando por um mínimo no campo $0,15 \text{ V/\AA}$.

A energia dos orbitais moleculares também foi alterada (Figura 4.36). Resultando em um aumento da degenerescência entre os orbitais supermoleculares do dímero (HOMO, HOMO-n ($n=1-9$), e uma diminuição entre o LUMO e LUMO+1.

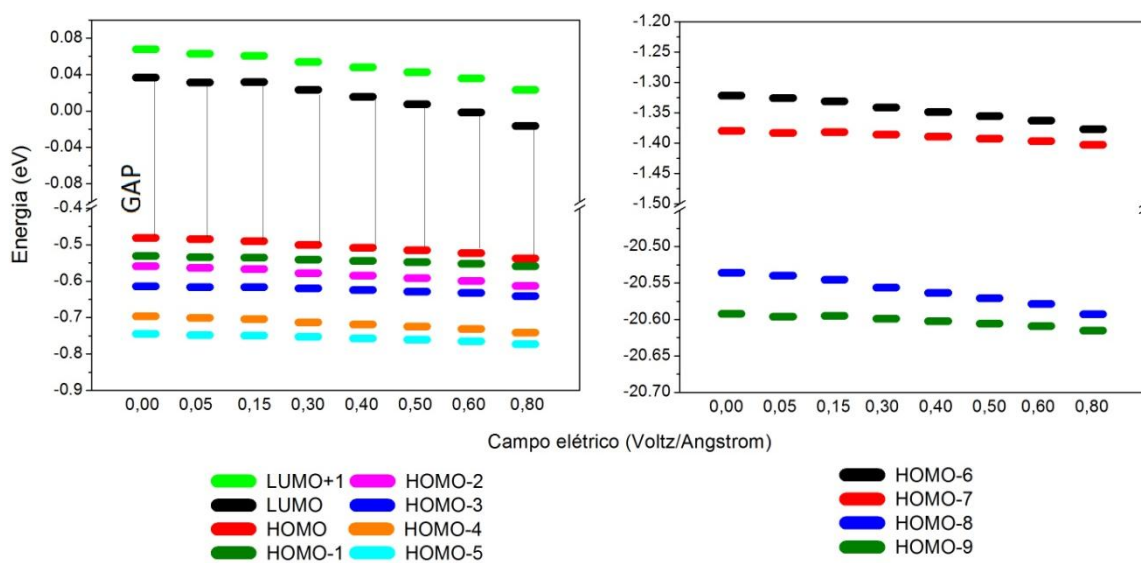


Figura 4.36-Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n ($n=1-9$), Durante a mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z, sentido positivo.

Essas mudanças são resultados da diminuição da energia dos orbitais do tipo HOMO, HOMO-n ($n=1-4$) e LUMO do monômero A e monômero B sendo mais intenso para o segundo. Como consequência o GAP (Figura 4.36) entre o LUMO do monômero B e o

HOMO do monômero A passa por um mínimo no campo $0,05 \text{ V/\text{Å}}$, ou seja, a transferência de carga entre esses orbitais é dificultada para campos maiores.

Portanto a diminuição da energia de dissociação pode não ter caráter exclusivamente eletrostático, mas também apresentar uma contribuição orbitalar favorável.

Quanto à forma dos orbitais moleculares, estas não são equivalentes ao Antes, o que indica que a alteração teve ao menos uma contribuição geométrica (Figura 4.37).

	0	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
HOMO								
HOMO-1								
HOMO-2								
HOMO-3								
HOMO-4								
HOMO-5								
HOMO-6								
HOMO-7								
HOMO-8								
HOMO-9								

Figura 4.37- Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), Durante a mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo na direção Z sentido positivo.

Pode-se ver na Figura 4.37 que:

- HOMO-7: Aumento da nuvem eletrônica sobre o monômero A passando a interagir com o a nuvem sobre o monômero B a partir do campo 0,15 V/Å.

-HOMO-3: as nuvens sobre ambos os monômeros passam a interagir formando uma única nuvem a partir do campo 0,5 V/Å.

-HOMO: Surge uma nuvem no monômero B, que aumenta de tamanho com a intensidade do campo.

Logo, a diminuição da energia de dissociação passando por um mínimo no campo 0,15 V/Å é resultado das alterações eletrostáticas (diminuição da densidade de carga OH, diminuição da interação OO, da ligação covalente OH), sendo que a menor interação entre os orbitais também pode estar contribuindo favoravelmente.

Assim, apesar da energia diminuir, a instabilidade provocada pela distribuição de cargas e a menor interação entre os orbitais gera uma estrutura com uma menor energia de dissociação do que a estrutura inicial com campo, o que permite que a ligação se relaxe, porém sem se quebrar, pois a energia de dissociação no infinito (Tabela 4.35), aumenta intensamente.

4.6.3 DEPOIS

Ao se desligar o campo a energia total (Tabela 4.29) não apenas aumenta como atinge valores maiores do que a estrutura inicial sem campo, o que já era esperado pelo resultado positivo do EG (Tabela 4.37).

O momento de dipolo (Tabela 4.30) sofre um leve decréscimo em comparação ao *Durante*, mas ainda é maior do que a estrutura ordinária, exceto para o campo 0,5 V/Å, provavelmente devido à pequena modificação dessa estrutura.

Todas as mudanças resultam em uma diminuição da energia de dissociação para valores menores do que o da estrutura ordinária, tanto no equilíbrio (Tabela 4.34) quanto no infinito (Tabela 4.35). Quanto maior era o campo elétrico o qual a estrutura estava sendo submetida menor a energia de dissociação, provavelmente porque a nova estrutura não será capaz de lidar com o excesso de carga remanescente, ou seja, a distribuição de cargas gerada pela presença do campo não é suportável pela nova estrutura.

A densidade de carga na ligação de hidrogênio (Tabela 4.31) é reduzida em relação ao *Durante* assim como a ordem de ligação OH (Tabela 4.32) e ordem de ligação OO (Tabela 4.33), com exceção da estrutura produzida pelo campo 0,05 V/Å. Sendo que as ordens de grandeza entre as interações OO e OH começam a se confundir. Assim, a energia de dissociação não será determinada pelas interações existentes entre OO ou OH, isso porque ela tem contribuições diferentes (com pesos distintos) não sendo possível linearizá-la. O que se pode inferir, é que a estrutura torna-se mais fracamente ligada do que a estrutura ordinária.

Quanto aos orbitais moleculares temos a perda da degenerescência (Figura 4.38) em relação ao *Durante*, mas os orbitais são mais degenerados à medida que a intensidade do campo aumenta e o GAP se mantém menor do que o da estrutura ordinária facilitando a troca de carga. A forma dos orbitais volta ao estado inicial (Figura 4.39) para quase todos os orbitais, somente alguns mantiveram a alteração obtida no *Durante*, corroborando com a volta do sistema ao seu arranjo inicial tão brevemente quanto possível.

Pode-se observar que de acordo com a Figura 4.39:

HOMO: Uma nuvem surge sobre o monômero B para o campo 0,15 V/Å.

HOMO-7: A nuvem sobre o monômero B aumenta, e os monômeros interagem construtivamente a partir do campo 0,15 V/Å.

Os resultados indicam que a mudança na nuvem eletrônica é resultado tanto do campo quanto da mudança geométrica.

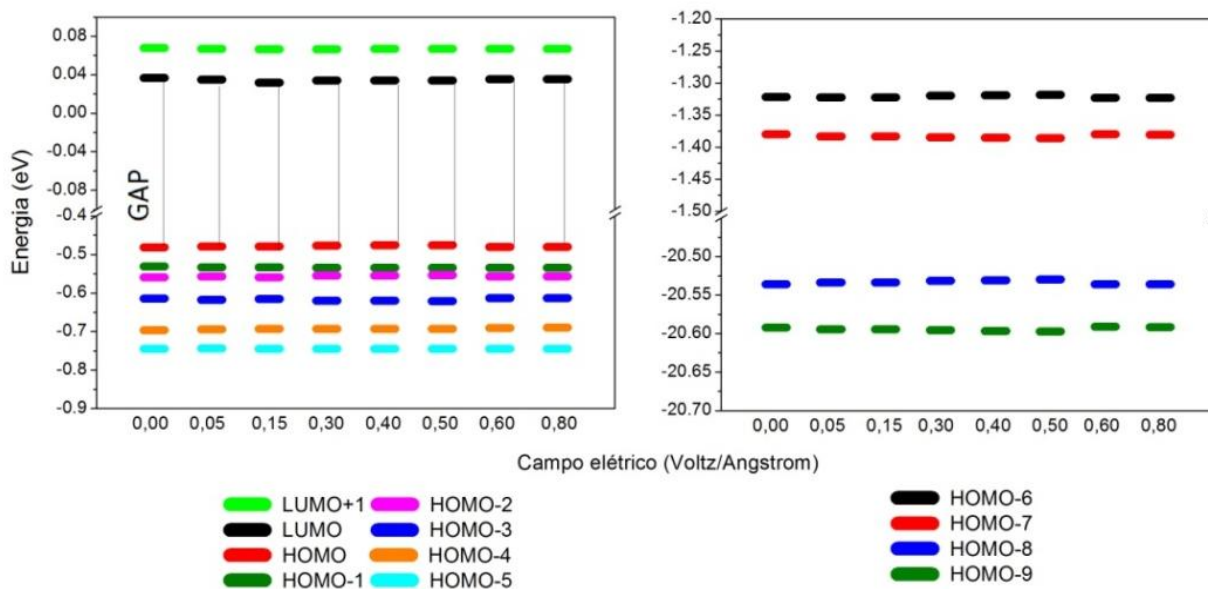


Figura 4.38-Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo e após este ser desligado.

O mesmo padrão de comportamento é observado quando os cálculos são submetidos à correção do tipo BSSE, porém com valores maiores. Um resumo do comportamento da energia do dímero sobre a influência do campo elétrico na direção Z, sentido positivo para o campo 0,8 V/Å pode ser visualizado na Figura 4.4

Resumindo, a aplicação do campo elétrico na direção Z, sentido positivo, produz inicialmente uma estrutura mais fracamente ligada e com uma energia de dissociação no infinito ainda menor, assim se o dímero não se romper dando origem a dois monômeros, este irá se rearranjar. O novo arranjo estará mais fracamente ligado do que a ordinário, entretanto, a alta energia de dissociação no infinito indica que mesmo mais relaxada, o sistema não irá se

dissociar. Os resultados sugerem que a mudança na interação (energia de dissociação do equilíbrio) deve ser atribuída às mudanças eletrostáticas. Também confirmamos o ponto crítico sugerido por Vegiri [17,18,20,82], e atribuímos esta singularidade a transição estrutural. Sendo que ao se desligar o campo elétrico, a estrutura tende a voltar ao arranjo inicial.

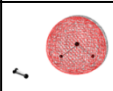
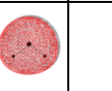
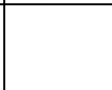
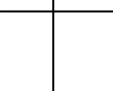
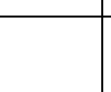
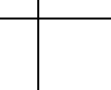
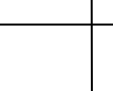
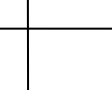


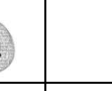
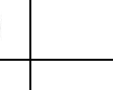

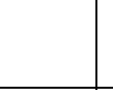
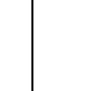
	0	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
HOMO								
HOMO-1								
HOMO-2								
HOMO-3								
HOMO-4								
HOMO-5								
HOMO-6								
HOMO-7								
HOMO-8								
HOMO-9								

Figura 4.39-Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n (n=1-9), (Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido positivo e após este ser desligado).

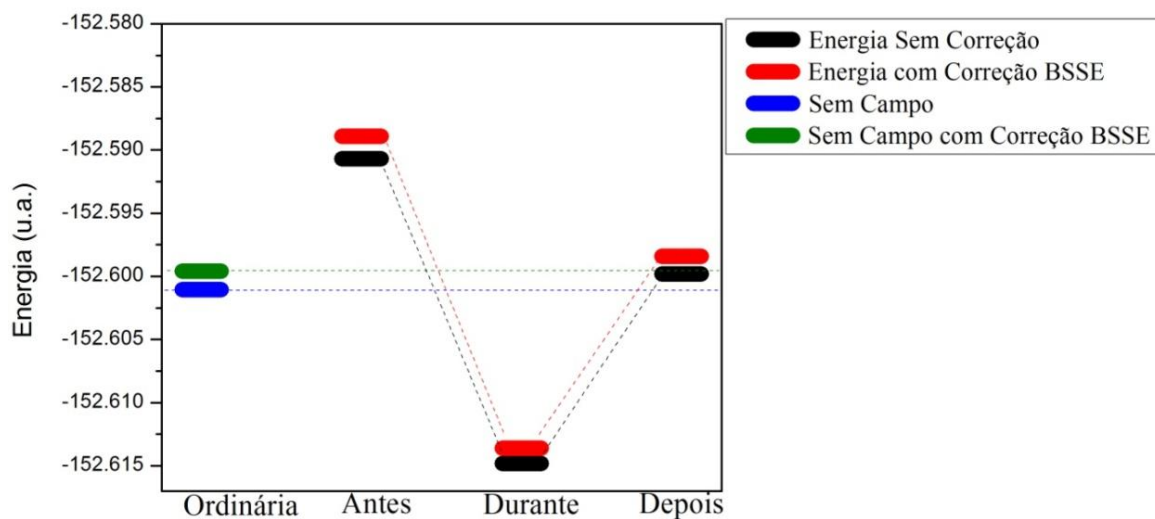


Figura 4.40-Energia do dímero sem e com Correção BSSE na direção Z sentido positivo para o campo 0,8 V/Å.

4.7 DIREÇÃO Z SENTIDO NEGATIVO

4.7.1 ANTES

Estando a estrutura inicial congelada, o campo elétrico é aplicado, na direção e sentido indicados pela Figura 4.41.

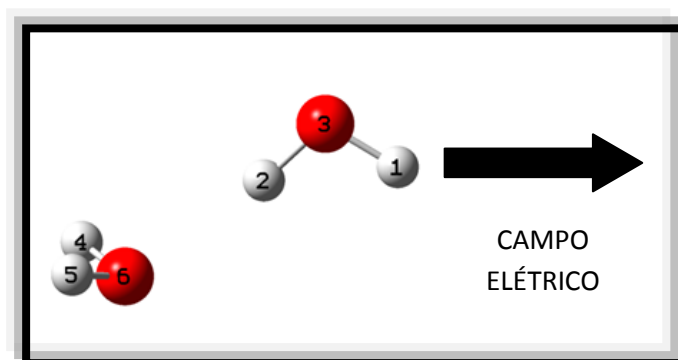


Figura 4.41-Estrutura inicial do dímero relativo à aplicação do campo elétrico na direção Z sentido negativo.

Como resultado, temos um abaixamento da energia total (Tabela 4.38) ao tornar a distribuição de cargas mais heterogênea, ou seja, aumentar o momento de dipolo (Tabela 4.39).

Tabela 4.38-Energia Total do Dímero Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes (u.a.)	Durante (u.a.)	Depois (u.a.)
0,05	-152,6018	-152,6019	-152,6010
0,15	-152,6036	-152,6040	-152,6009
0,30	-152,6062	-152,6073	-152,6005
0,40	-152,6081	-152,6091	-152,6009
0,50	-152,6100	-152,6112	-152,6008
0,60	-152,6120	-152,6136	-152,6006
0,80	-152,6156	-152,6178	-152,6004

Sem campo= -152,6011 u.a.

Tabela 4.39-Momento de Dipolo do Dímero Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes (D)	Durante (D)	Depois (D)
0,05	2,70	3,04	3,00
0,15	2,78	3,56	3,45
0,30	2,88	3,98	3,77
0,40	2,96	3,56	3,27
0,50	3,03	3,67	3,31
0,60	3,11	3,79	3,35
0,80	3,24	3,97	3,40

Sem campo= 2,67 D

Entretanto, o aumento do momento de dipolo acontece de forma a concentrar a carga na ligação de hidrogênio (Tabela 4.40), elevando a ordem de ligação OH (Tabela 4.41) e OO (Tabela 4.42).

Tabela 4.40-Densidade de Carga na Ligação de Hidrogênio Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z, sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes	Durante	Depois
0,05	0,02337	0,02342	0,02339
0,15	0,02343	0,02324	0,02317
0,30	0,02351	0,02360	0,02350
0,40	0,02358	0,02638	0,02616
0,50	0,02364	0,02736	0,02707
0,60	0,02371	0,02830	0,02794
0,80	0,02383	0,03044	0,02994

Sem campo: 0,02334

Tabela 4.41-Ordem de Ligação OH Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes	Durante	Depois
0,05	0,0674	0,0675	0,0673
0,15	0,0679	0,0667	0,0597
0,30	0,0686	0,0672	0,0655
0,40	0,0691	0,0738	0,0722
0,50	0,0696	0,0760	0,0739
0,60	0,0701	0,0782	0,0678
0,80	0,0711	0,0827	0,0792

Sem campo: 0,0673

Tabela 4.42-Ordem de Ligação OO Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes	Durante	Depois
0,05	0,06075	0,0601	0,6000
0,15	0,0611	0,0601	0,0597
0,30	0,0616	0,0611	0,0605
0,40	0,0619	0,0658	0,0647
0,50	0,0623	0,0678	0,0663
0,60	0,0628	0,0697	0,0678
0,80	0,0636	0,0741	0,0714

Para avaliarmos o efeito do campo na interação química do dímero, foi preciso analisar o comportamento de seus constituintes (Apêndice W-DD)

Todas essas mudanças culminaram em um acréscimo da energia de dissociação (Tabela 4.43) para o sistema em equilíbrio.

Tabela 4.43-Energia de Dissociação no Equilíbrio Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes (kcal/mol)	Durante (kcal/mol)	Depois (kcal/mol)
0,05	5,52	5,58	5,46
0,15	5,77	5,71	5,33
0,30	6,15	6,34	5,15
0,40	6,40	6,46	5,46
0,50	6,65	6,65	5,46
0,60	6,84	7,03	5,40
0,80	7,28	7,66	5,33

Sem campo: 5,52 kcal/mol

O aumento da energia de dissociação, mesmo que pequeno, parece advir das mudanças eletrostáticas (aumento da densidade de carga, aumento da ordem de ligação OH, aumento da ordem de ligação OO) provocadas pela presença do campo, principalmente para campos fracos (menor ou igual a $0,15 \text{ V/\AA}$). Pois ao se analisar as energias dos orbitais moleculares, percebe-se que a presença do campo elétrico ao aumentar a degenerescência entre os orbitais do monômero B e do Monômero A, também elevou o GAP entre o LUMO do monômero B e o HOMO o do monômero A, entretanto este aumento passa por um máximo no campo $0,15 \text{ V/\AA}$, ou seja, a partir do campo $0,3 \text{ V/\AA}$ a transferência de carga entre esses orbitais é facilitada (Figura 4.42), o que pode estar contribuindo favoravelmente para o aumento da energia de dissociação.

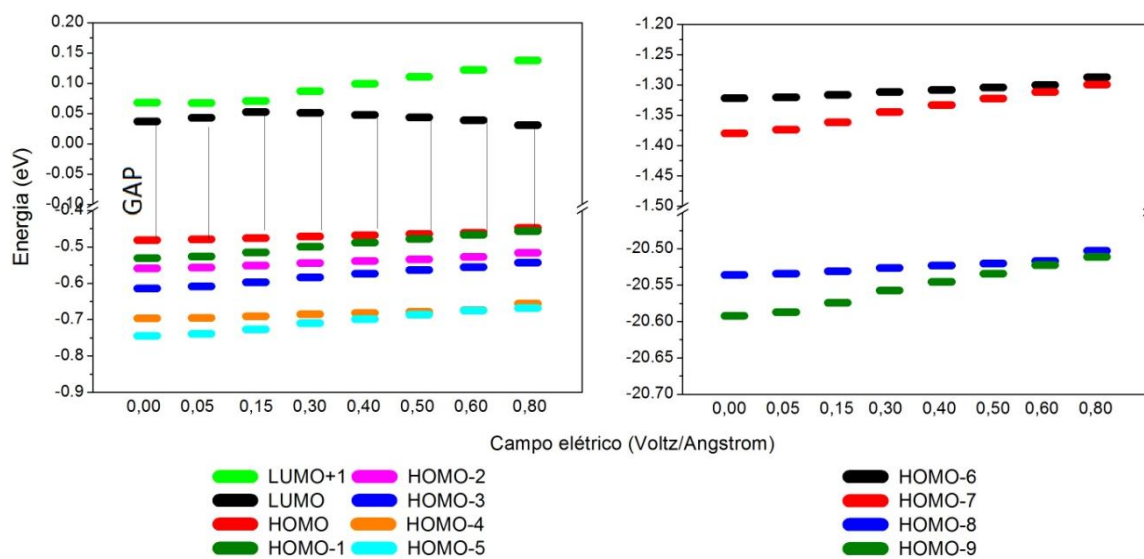


Figura 4.42- Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n ($n=1-9$), Antes da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo.

A degenerescência dos orbitais tipo HOMO e HOMO-n ($n=1-9$) aumenta, atingindo um máximo no campo $0,6 \text{ V/\AA}$, enquanto o LUMO e LUMO+1 teve a degenerescência diminuída com um máximo no campo $0,15 \text{ V/\AA}$.

Esse aumento da degenerescência é resultado do aumento da energia dos orbitais HOMO e HOMO-n ($n=1-4$) dos monômeros A e B. Já o LUMO do monômero A teve sua energia diminuída, enquanto o do monômero B aumentou e portanto a degenerescência entre estes diminuiu.

Quanto a forma dos orbitais moleculares (Figura 4.43), temos:

	0	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
HOMO-1								
HOMO-2								
HOMO-3								
HOMO-4								
HOMO-5								
HOMO-6								
HOMO-7								
HOMO-8								
HOMO-9								

Figura 4.43-Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n ($n=1-9$), Antes da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo.

Pode-se observar na Figura 4.43 que:

-HOMO-7: Aumento da nuvem eletrônica sobre o monômero A, resultando em uma única nuvem a partir do campo $0,3 \text{ V/\AA}$.

-HOMO-6: Aumento da nuvem eletrônica sobre o monômero B.

-HOMO -5 e HOMO-4: Tem sua energia invertida no campo $0,8 \text{ V/\AA}$.

-HOMO -3: As duas nuvens eletrônicas passam a interagir construtivamente a partir do campo $0,15 \text{ V/\AA}$ formando uma única nuvem.

-HOMO-2: Uma nuvem origina duas a partir do campo $0,3 \text{ V/\AA}$

-HOMO: Energia do HOMO é invertida com a energia o HOMO-1 no campo $0,8 \text{ V/\AA}$.

Assim, enquanto as mudanças eletrostáticas caminham paralelamente à energia de dissociação do equilíbrio para todos os campos, as alterações dos orbitais acompanham favoravelmente apenas a partir do campo $0,3 \text{ V/\AA}$.

Apesar dos orbitais moleculares não contribuírem favoravelmente para a mudança na energia de dissociação, isso não exclui a existência de uma contribuição. Apenas indica que o caráter eletrostático é o predominante.

Enquanto a energia de dissociação no equilíbrio se eleva, chegando a uma variação máxima de $1,77 \text{ kcal/mol}$, o que representa cerca de $32,07 \%$ da interação de hidrogênio. A energia de dissociação no infinito aumenta ainda mais intensamente (Tabela 4.44), assim quanto maior for o campo submetido, mesmo que a ligação se quebre, dificilmente irá dar origem a dois monômeros infinitamente separados.

Tabela 4.44-Energia de Dissociação no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes (kcal/mol)	Durante (kcal/mol)	Depois (kcal/mol)
0,05	5,77	5,84	5,27
0,15	6,90	7,15	5,33
0,30	8,41	9,10	5,08
0,40	9,48	10,10	5,33
0,50	10,42	11,17	5,27
0,60	11,42	12,42	5,15
0,80	13,30	14,56	5,02

Sem campo: 5,39 kcal/mol

Portanto, o aumento da energia de dissociação do equilíbrio sugere que ao se aplicar o campo na direção Z, sentido negativo, temos uma estrutura mais favorável pela mudança eletrostática, podendo também ter uma contribuição orbitalar favorável. E mesmo que a estrutura consiga se romper dificilmente será de forma definitiva, pois a energia de dissociação no infinito é significativamente maior. Logo, o dímero permanecerá ligado.

Sabemos que o campo é um agente perturbador do sistema, portanto é pouco provável que a estrutura inicial se mantenha indefinidamente, afinal, a estabilidade proporcionada pelo campo à estrutura ordinária é bem pequena. Entretanto, se mantiver, teremos uma estrutura “fortemente” ligada. A possibilidade do dímero se quebrar dando a origem a dois monômeros é remota, pois se o dímero existe na sua forma ordinária é pouco provável que em condições normais haja energia suficiente para romper a ligação da estrutura inicial tanto no equilíbrio quanto no infinito.

Assim a maior probabilidade é de que mesmo que demore, a aplicação do campo irá direcionar a estrutura para uma nova geometria.

4.7.2 DURANTE

As coordenadas do sistema foram liberadas. A estrutura se reposicionou de forma a procurar a melhor geometria (Figura 4.44)

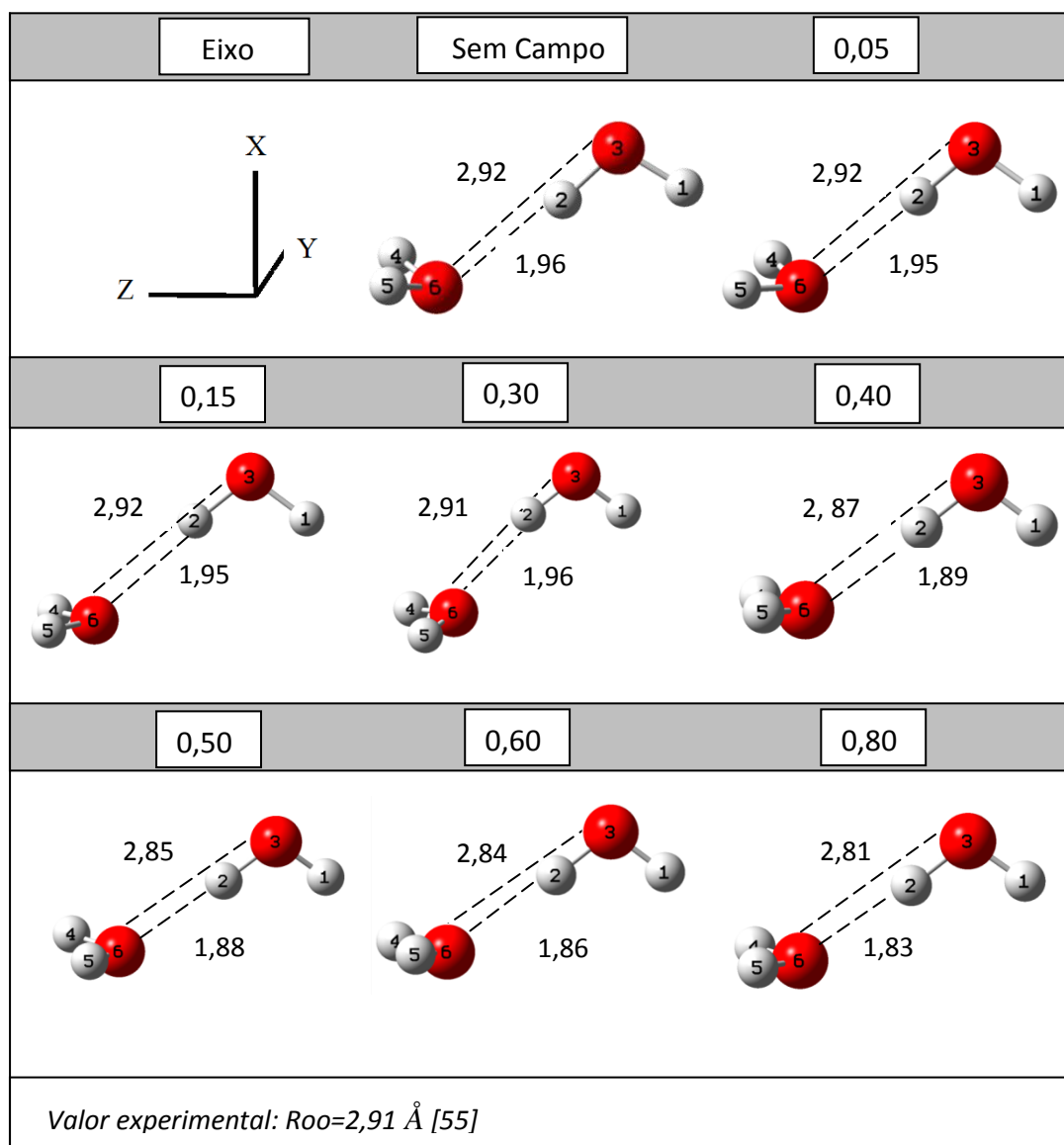


Figura 4.44-Estruturas dos dímeros otimizados na presença do campo elétrico na direção Z sentido negativo (campo em $V/\text{\AA}$, Distância em Angstrom)

Assim, como na ausência do campo, as distâncias OO e OH são menores do que a soma dos raios de Van der Waals. Os valores relativos podem ser visualizados na Tabela 4.45.

Tabela 4.45-Distância Relativa aos Raios de Van der Waals da estrutura do dímero otimizados para um campo elétrico na direção Z sentido negativo (em Angstrom)

Interação	0,00	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
6(o)-2(h)	0.76	0.77	0.77	0.75	0.83	0.84	0.86	0.89
6(o)-3(o)	0.12	0.12	0.12	0.13	0.17	0.19	0.20	0.23
6(o)-1(h)	-0.66	-0.61	-0.51	-0.41	-0.56	-0.55	-0.54	-0.52
4(h)-2(h)	-0.05	-0.08	-0.12	-0.16	-0.08	-0.08	-0.06	-0.04
4(h)-3(o)	-0.62	-0.67	-0.74	-0.77	-0.68	-0.69	-0.66	-0.65
4(h)-1(h)	-1.49	-1.49	-1.45	-1.37	-1.49	-1.49	-1.47	-1.46
5(h)-2(h)	-0.06	-0.09	-0.13	-0.16	-0.08	-0.06	-0.07	-0.04
5(h)-3(o)	-0.63	-0.69	-0.75	-0.78	-0.69	-0.67	-0.68	-0.65
5(h)-1(h)	-1.50	-1.50	-1.45	-1.37	-1.49	-1.48	-1.48	-1.47

Como podemos perceber as distâncias entre Oxigênio-Oxigênio e Oxigênio-Hidrogênio não foram significativamente afetadas (Figura 4.44). A estrutura foi alterada de forma em que a distância OH passa por um máximo no campo 0,3 V/Å, enquanto o máximo da distância OO ocorreu no campo 0,15 V/Å. Sendo que as variações máximas chegaram a 0,13 Angstrom (OH) e 0,08 Angstrom (OO).

A variação nas distâncias foi mais intensa para o sentido negativo, o que pode ser explicado pelo fato de todo o campo ser utilizado nessa mudança, já que os átomos de hidrogênio do monômero B se encontravam em uma posição favorável, ou seja, posicionados no sentido contrário ao campo. Portanto, não foi identificado o ponto crítico de Vegiri [17,18,20,82].

O rearranjo da estrutura gera um decréscimo energético (Tabela 4.38) indicando que o dímero foi levado a uma configuração energética mais estável, desde que o campo esteja presente.

Ao subdividirmos a energia total em suas contribuições: Interações intermoleculares (EIA, EIB) e Geométrica (Tabela 4.46), percebemos que:

- O campo elétrico favoreceu as interações entre os monômeros na estrutura inicial (diminuição EIA);

- A alteração geométrica é energeticamente desfavorável (aumento do EG)

- O campo elétrico beneficia as interações entre os monômeros na nova estrutura (diminuição EIB);

Tabela 4.46- Efeito do campo elétrico, na direção Z sentido negativo, nas interações e geometrias dos dímeros.

EG (kcal/mol)	EIA (kcal/mol)	EIB (kcal/mol)	EG+EIB (kcal/mol)
0,06	-0,44	-0,56	-0,50
0,13	-1,57	-1,95	-1,82
0,38	-3,20	-4,27	-3,89
0,13	-4,39	-5,15	-5,02
0,19	-5,58	-6,53	-6,34
0,31	-6,84	-8,16	-7,84
0,44	-9,10	-10,92	-10,48

Como podemos observar a aplicação do campo na estrutura inicial favorece a interação do sistema à medida que a intensidade aumenta, enquanto que a mudança geométrica é desfavorecida. Entretanto, o aumento da interação na estrutura resultante

compensa a perda de estabilidade gerada pela mudança estrutural. Portanto, a existência do novo arranjo deve ser atribuída à mudança nas interações entre seus constituintes e não à mudança geométrica.

As energias dos monômeros também foram calculadas assim como seus momentos de dipolo (Apêndices W-DD).

Com a diminuição energética, tanto do dímero quanto dos monômeros, a energia de dissociação do equilíbrio (Tabela 4.43) aumentou, assim como o momento de dipolo (Tabela 4.39), sendo que esse aconteceu no sentido de elevar a densidade de carga na ligação de hidrogênio (Tabela 4.40), assim como ordem de ligação OH (Tabela 4.41) e OO (Tabela 4.42).

Desse modo, podemos observar que a energia de dissociação do equilíbrio tem, mais uma vez, sua variação paralela as mudanças eletrostáticas.

Tanto a distribuição de cargas como a energia de dissociação são decorrentes da mudança estrutural, assim o aumento da energia de dissociação também é resultado da maior proximidade dos monômeros, tanto da distância OH quanto OO.

A energia dos orbitais moleculares (Figura 4.45) também foi alterada. Resultando em um aumento na degenerescência entre os orbitais supermoleculares do dímero (HOMO- n ($n=1-9$)), enquanto a degenerescência entre LUMO e LUMO+1 passa por um máximo no campo $0,15 \text{ V/\AA}$.

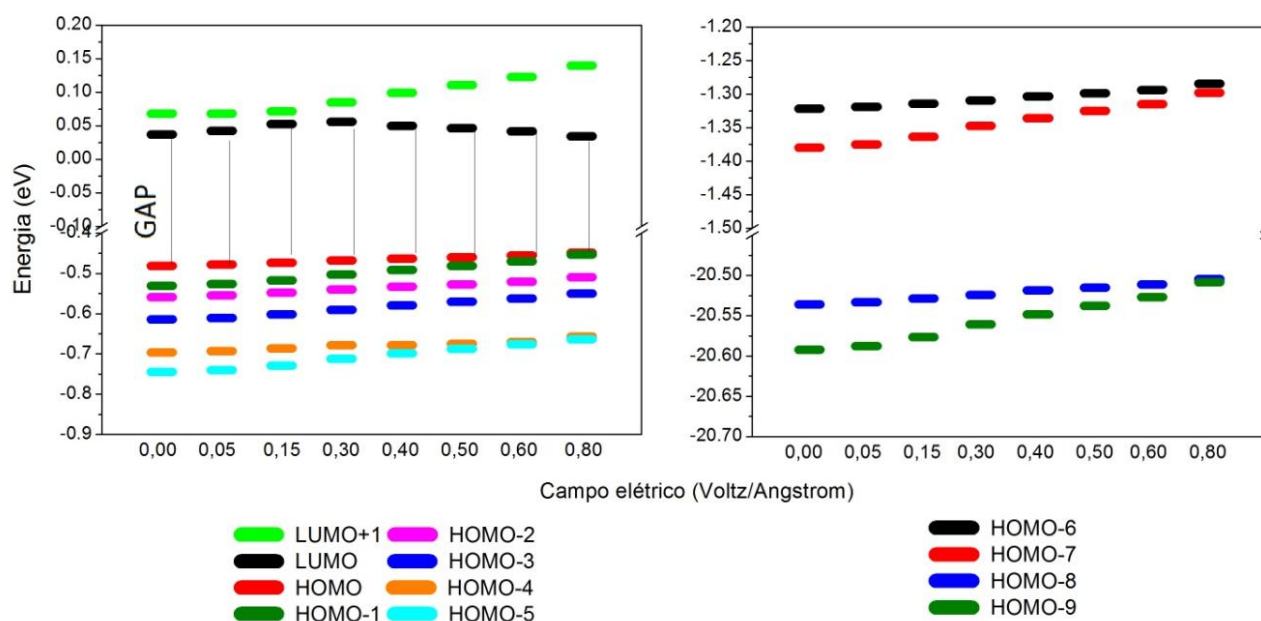


Figura 4.45-Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n ($n=1-9$), Durante a mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo.

O aumento da degenerescência é resultado do aumento energético dos orbitais do tipo HOMO, HOMO-n ($n=1-4$) do monômero A e mais intensamente do monômero B. Como consequência o GAP aumenta para campos fracos passando por um máximo no campo 0,15 V/Å. Ou seja, a transferência de carga entre o LUMO do monômero B e o HOMO do monômero A é facilitada a partir do campo 0,3 V/Å.

Se observarmos com atenção, a forma dos orbitais moleculares (Figura 4.46) do *Durante* são muito semelhantes ao do *Antes*, ou seja, as alterações são resultados principalmente da presença do campo e não da mudança geométrica.

	0	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
HOMO								
HOMO-1								
HOMO-2								
HOMO-3								
HOMO-4								
HOMO-5								
HOMO-6								
HOMO-7								
HOMO-8								
HOMO-9								

Figura 4.46-Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n ($n=1-9$), Durante a mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo na direção Z sentido negativo.

Pode-se observar que:

-HOMO-7: A partir do campo $0,4 \text{ V/\AA}$, o orbital sobre a molécula A passa a interferir construtivamente com o orbital da molécula B, e as nuvens eletrônicas se tornam apenas uma.

-HOMO-6: A partir do campo $0,5 \text{ V/\AA}$ a nuvem sobre o monômero B aumenta.

-HOMO-5: uma pequena nuvem surge no campo $0,6 \text{ V/\AA}$.

-HOMO-3: A nuvem eletrônica sobre os monômeros interagem construtivamente formando uma única nuvem a partir do campo $0,15 \text{ V/\AA}$

-HOMO-2: a única nuvem origina 2 nuvens a partir do campo $0,3 \text{ V/\AA}$.

A energia de dissociação no infinito (Tabela 4.44) também ficou maior, e de forma mais intensa. Portanto, mesmo que a estrutura do equilíbrio seja rompida, para originar 2 monômeros ainda mais energia será necessária, portanto dificilmente irá acontecer.

Logo, a energia de dissociação aumenta com o aumento do campo, sendo que para campos fracos, esse efeito pode ser atribuído a mudanças eletrostáticas. Enquanto que para campos maiores ou iguais a $0,3 \text{ V/\AA}$ juntamente com o fator eletrostático, o orbitalar também poder contribuir favoravelmente. Assim a diminuição energética da estrutura, aliada ao aumento da energia de dissociação, sugere que o campo elétrico aplicado na direção Z, sentido negativo produzirá estruturas mais fortemente ligadas do que a ordinária, e portanto dificilmente irão se romper dando origem a dois monômeros.

4.7.3 DEPOIS

Ao desligar o campo, a energia total (Tabela 4.38) não apenas aumenta como atinge valores maiores do que a estrutura inicial sem campo, o que já era esperado pelo resultado positivo do EG.

O momento de dipolo (Tabela 4.39) sofre um leve decréscimo em comparação ao *Durante*, mas ainda é maior do que a estrutura ordinária. O mesmo comportamento é

observado para a densidade de carga na ligação de hidrogênio (Tabela 4.40), assim como a ordem de ligação OH (Tabela 4.41) e OO (Tabela 4.42).

Todas as mudanças culminaram em uma diminuição da energia de dissociação para valores menores do que o da estrutura ordinária, tanto no equilíbrio Tabela 4.43, quanto no infinito (Tabela 4.44,). Quanto aos orbitais moleculares temos a perda da degenerescência, a diminuição do GAP para valores menores do que o ordinário (Figura 4.47). A volta a forma ordinária (Figura 4.48) com uma pequena excessão para os orbitais:

- HOMO-3 no campo $0,15 \text{ V/\AA}$ e campo $0,3 \text{ V/\AA}$, onde a nuvem eletrônica sobre o monomero A interfere construtivamente com o monomero B.

-HOMO-7, onde a partir do campo $0,5 \text{ V/\AA}$ as nuvens se interferem construtivamente.

Os resultados indicam que as alterações eram resultados principalmente do campo mas também havia uma pequena parcela geométrica.

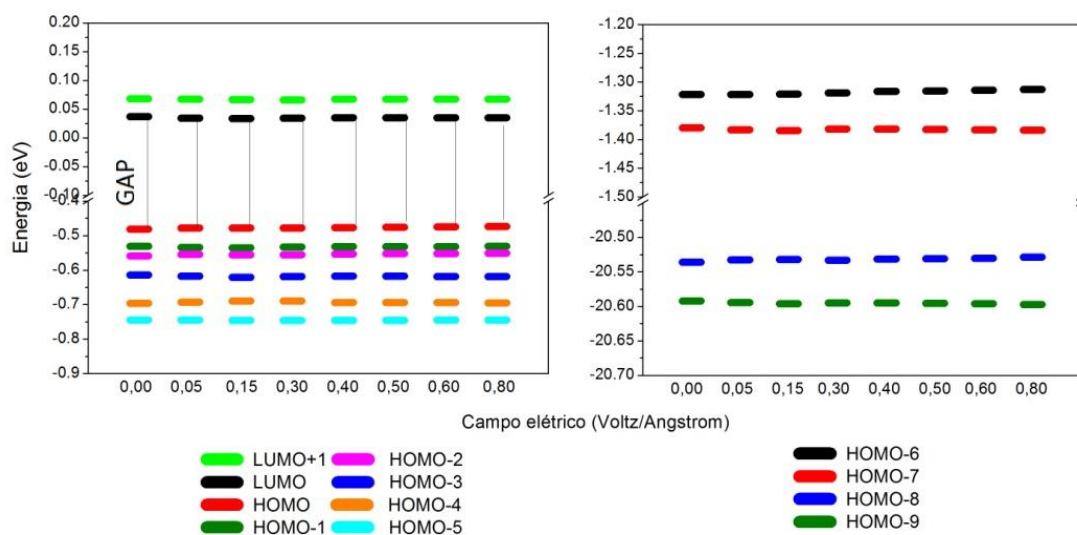


Figura 4.47-Energia dos Orbitais Moleculares LUMO+1, LUMO, HOMO e HOMO-n (n=1-9), Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo e após este ser desligado.

	0	0,05	0,15	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80
HOMO								
HOMO-1								
HOMO-2								
HOMO-3								
HOMO-4								
HOMO-5								
HOMO-6								
HOMO-7								
HOMO-8								
HOMO-9								

Figura 4.48-Forma dos Orbitais Moleculares HOMO e HOMO-n ($n=1-9$), (Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo e após este ser desligado).

Todos os resultados corroboram com a volta do sistema ao estado ordinário tão brevemente quanto possível. O que já era previsto pelos resultados de EG, pois como a mudança geométrica foi desfavorável, dificilmente essa permaneceria de forma indefinida depois que o campo fosse desligado.

O mesmo padrão de comportamento é observado quando os cálculos são submetidos à correção do tipo BSSE, porém com valores maiores. Um resumo do comportamento da energia do dímero sobre a influência do campo elétrico na direção Z, sentido negativo para o campo $0,8 \text{ V/\AA}$ pode ser visualizado na Figura 4.49

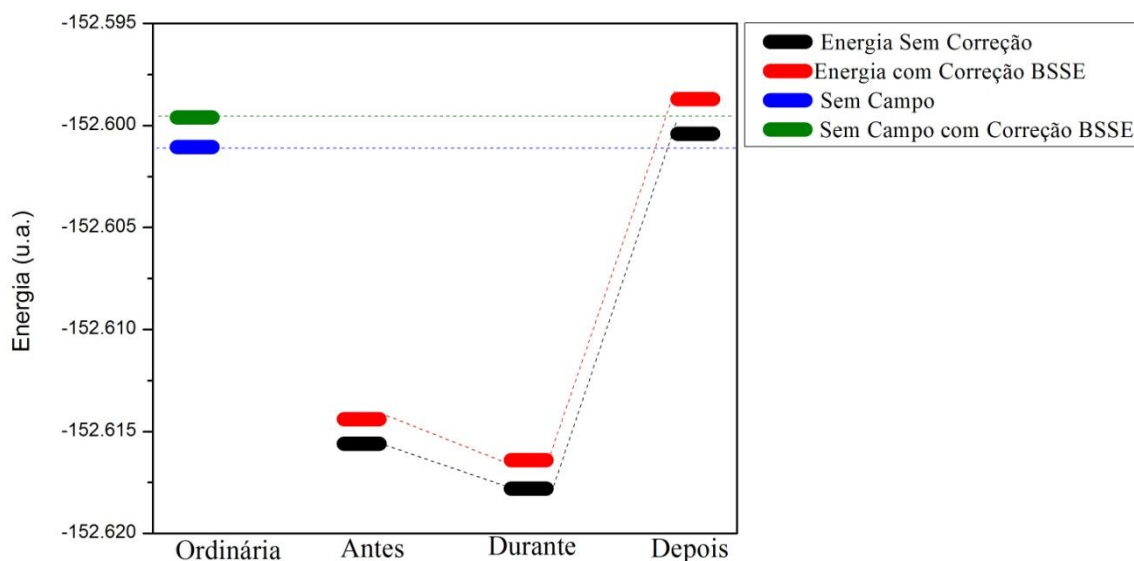


Figura 4.49-Energia do dímero sem e com Correção BSSE na direção Z sentido negativo para o campo $0,8 \text{ V/\AA}$.

Resumindo, a aplicação do campo elétrico na direção Z, sentido negativo, produz inicialmente uma estrutura mais fortemente ligada e mesmo que a ligação seja quebrada, dificilmente dará origem a dois monômeros pois a energia de dissociação do infinito é ainda maior. Assim quanto maior o campo mais difícil da estrutura se modificar ou romper. Porém se esta conseguir se reestruturar, teremos uma estrutura ainda mais fortemente ligada. Os resultados sugerem que a mudança na interação (energia de dissociação) deve ser atribuída às mudanças eletrostáticas, podendo ter uma contribuição orbitalar para os campos mais

intensos. Quanto ao ponto crítico sugerido por Vegiri, [17,18,20,82] desta vez não foi possível localizá-lo. E ao se desligar o campo, a estrutura tende a voltar ao estado inicial.

5.CONCLUSÕES

As conclusões acerca das interações existentes no dímero de água, podem ser divididas em duas:

(1) Quando aplicamos o campo elétrico em uma direção e sentido fora do plano da ligação de hidrogênio, ou seja, Direção X (sentido positivo-negativo), Direção Y (sentido positivo-negativo): A estrutura inicial tende a se rearranjar produzindo um sistema mais fracamente ligado do que o ordinário. Sendo que este pode se dissociar (X, sentido positivo), ou apenas permanecendo mais relaxada (Y, positivo-negativo, X sentido negativo).

(2) Quando aplicamos o campo elétrico no plano da ligação de hidrogênio, temos os resultados mais intensos, o que confirma ser esta a interação mais importante para o sistema. Assim, se o campo for aplicado no sentido:

a. Doador -> Receptor (Z sentido positivo): Temos uma estrutura inicial mais fracamente ligada que pode originar dois monômeros. Contudo, se essa não se romper e se reestruturar, o novo arranjo estará mais fracamente ligado, mas não irá se dissociar.

b. Receptor -> Doador (Z sentido negativo): Temos uma estrutura inicial mais fortemente ligada que mesmo quebrada, dificilmente irá dar origem a dois monômeros. Entretanto, se esta conseguir se reestruturar, o novo arranjo terá uma interação ainda maior. Sendo este o único caso, onde o ponto crítico [17,18,20,82] não foi localizado.

As alterações na energia de dissociação ocorrem principalmente devido aos fatores eletrostáticos, como a mudança na densidade de carga da ligação de hidrogênio, resultado tanto da presença do campo quanto da mudança geométrica. Sendo que pode haver uma pequena contribuição orbitalar, seja ela favorável ou não. Além disso, também confirmamos a existência de um ponto crítico no campo $0,15 \text{ V/\AA}$ [17,18,20,82]. E este foi atribuído por à transição estrutural. Nossos resultados também indicam que ao se desligar o campo, todas as estruturas tendem a voltar ao estado inicial tão brevemente quanto possível.

6.APÊNDICE

APÊNDICE A- Energia do Monômero A, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes (u.a.)	Durante (u.a.)	Depois (u.a.)
0,05	-76, 2968	-76, 2969	-76, 2962
0,15	-76, 2985	-76, 2985	-76, 2961
0,30	-76, 3007	-76, 3007	-76, 2961
0,40	-76, 3024	-76, 3023	-76, 2961
0,50	-76, 3040	-76, 3041	-76, 2961
0,60	-76, 3057	-76, 3058	-76, 2961
0,80	-76, 3086	-76, 3087	-76, 2960

Sem campo: -76,2961

APÊNDICE B- Momento de Dipolo do Monômero A, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes (D)	Durante (D)	Depois (D)
0,05	2,07	2,04	2,06
0,15	2,11	2,11	2,06
0,30	2,16	2,17	2,06
0,40	2,20	2,21	2,07
0,50	2,23	2,27	2,09
0,60	2,27	2,31	2,10
0,80	2,33	2,39	2,11

Sem campo: 2.05

APÊNDICE C- Energia do Monômero B Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes (u.a.)	Durante (u.a.)	Depois (u.a.)
0,05	-76, 2960	-76, 2961	-76, 2962
0,15	-76, 2954	-76, 2984	-76, 2962
0,30	-76, 2947	-76, 3006	-76, 2962
0,40	-76, 2942	-76, 3023	-76, 2962
0,50	-76, 2938	-76, 3041	-76, 2962
0,60	-76, 2934	-76, 3059	-76, 2962
0,80	-76, 2928	-76, 3088	-76, 2962

Sem campo : -76,2962

APÊNDICE D- Momento de Dipolo do Monômero B Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes (D)	Durante (D)	Depois (D)
0,05	2, 04	2, 04	2, 04
0,15	2, 03	2, 10	2, 05
0,30	2, 01	2, 16	2, 06
0,40	2, 00	2, 20	2, 06
0,50	1, 99	2, 24	2, 06
0,60	1, 98	2, 28	2, 07
0,80	1, 96	2, 35	2, 07

Sem campo: 2,05

APÊNDICE E- Energia do Monômero no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes (u.a.)	Durante (u.a.)	Depois (u.a.)
0,05	-76, 2970	-76, 2970	-76, 2963
0,15	-76, 2986	-76, 2986	-76, 2963
0,30	-76, 3009	-76, 3009	-76, 2963
0,40	-76, 3025	-76, 3026	-76, 2963
0,50	-76, 3041	-76, 3042	-76, 2963
0,60	-76, 3058	-76, 3059	-76, 2963
0,80	-76, 3087	-76, 3089	-76, 2962

Sem campo: -76,2963

APÊNDICE F - Momento de dipolo do Monômero no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes (D)	Durante (D)	Depois (D)
0,05	2,07	2,07	2,05
0,15	2,11	2,11	2,06
0,30	2,16	2,17	2,07
0,40	2,20	2,21	2,07
0,50	2,23	2,25	2,08
0,60	2,27	2,29	2,08
0,80	2,33	2,36	2,09

Sem campo: 2, 05

APÊNDICE G- Energia do Monômero A, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes (u.a.)	Durante(u.a.)	Depois (u.a.)
0,05	-76, 2954	-76, 2954	-76, 2961
0,15	-76, 2939	-76, 2940	-76, 2961
0,30	-76, 2918	-76, 2917	-76, 2960
0,40	-76, 2904	-76, 2902	-76, 2959
0,50	-76, 2890	-76, 2889	-76, 2959
0,60	-76, 2877	-76, 2875	-76, 2959
0,80	-76, 2855	-76, 2853	-76, 2957

Sem campo: -76,2961 u.a.

APÊNDICE H- Momento de Dipolo do Monômero A, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes (D)	Durante (D)	Depois (D)
0,05	2,04	2,03	2,05
0,15	2,00	1,98	2,04
0,30	1,95	1,92	2,02
0,40	1,91	1,88	2,02
0,50	1,87	1,83	2,01
0,60	1,84	1,80	2,08
0,80	1,77	1,72	2,00

Sem campo: 2.05

APÊNDICE I- Energia do Monômero B, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes (u.a.)	Durante(u.a.)	Depois (u.a.)
0,05	-76, 2965	-76, 2966	-76, 2962
0,15	-76, 2971	-76, 2981	-76, 2962
0,30	-76, 2980	-76, 3008	-76, 2962
0,40	-76, 2987	-76, 3024	-76, 2962
0,50	-76, 2994	-76, 3041	-76, 2962
0,60	-76, 3001	-76, 3059	-76, 2962
0,80	-76, 3014	-76, 3088	-76, 2962

Sem campo: -76,2962

APÊNDICE J- Momento de Dipolo do Monômero B, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes (D)	Durante (D)	Depois (D)
0,05	2, 05	2, 06	2, 05
0,15	2, 07	2, 10	2, 06
0,30	2, 09	2, 17	2, 07
0,40	2, 11	2, 21	2, 07
0,50	2, 12	2, 26	2, 08
0,60	2, 14	2, 30	2, 09
0,80	2, 16	2, 37	2, 09

Sem campo: 2,05

APÊNDICE K- Energia do Monômero no Infinito, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes (u.a.)	Durante(u.a.)	Depois (u.a.)
0,05	-76,2956	-76,2956	-76,2962
0,15	-76,2940	-76,2940	-76,2962
0,30	-76,2919	-76,2919	-76,2962
0,40	-76,2905	-76,2905	-76,2962
0,50	-76,2891	-76,2891	-76,2962
0,60	-76,2878	-76,2877	-76,2962
0,80	-76,2855	-76,2856	-76,2961

Sem campo : -76,2963

APÊNDICE L- Momento de Dipolo do Monômero no Infinito, Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção X, sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes (D)	Durante (D)	Depois (D)
0,05	2, 04	2, 03	2, 05
0,15	2, 00	1, 99	2, 05
0,30	1, 95	1, 94	2, 04
0,40	1, 91	1, 90	2, 04
0,50	1, 88	1, 86	2, 04
0,60	1, 84	1, 82	2, 03
0,80	1, 78	1, 75	2, 02

Sem campo: 2,05

APÊNDICE M- Energia do Monômero A Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo.

Campo (V/Å)	Antes(u.a.)	Durante(u.a.)	Depois (u.a.)
<i>Sentido Positivo</i>			
0,05	-76,2961	76,2963	-76,2961
0,15	-76,2961	-76,2962	-76,2961
0,30	-76,2962	-76,2963	-76,2961
0,40	-76,2964	-76,2964	-76,2961
0,50	-76,2965	-76,2965	-76,2961
0,60	-76,2966	-76,2967	-76,2961
0,80	-76,2970	-76,2970	-76,2961
<i>Sentido Negativo</i>			
0,05	-76,2961	-76,2962	-76,2961
0,15	-76,2962	-76,2962	-76,2961
0,30	-76,2963	-76,2963	-76,2961
0,40	-76,2964	-76,2964	-76,2961
0,50	-76,2965	-76,2965	-76,2961
0,60	-76,2967	-76,2967	-76,2961
0,80	-76,2970	-76,2970	-76,2961

Sem campo= -76,2961

APÊNDICE N- Momento de Dipolo do Monômero A Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo.

Campo (V/Å)	Antes (D)	Durante(D)	Depois(D)
<i>Sentido Positivo</i>			
0,05	2,05	2,06	2,05
0,15	2,05	2,05	2,05
0,30	2,05	2,05	2,05
0,40	2,06	2,06	2,05
0,50	2,06	2,06	2,05
0,60	2,06	2,06	2,05
0,80	2,07	2,07	2,05
<i>Sentido Negativo</i>			
0,05	2,05	2,06	2,05
0,15	2,05	2,05	2,05
0,30	2,06	2,05	2,05
0,40	2,06	2,06	2,05
0,50	2,06	2,06	2,05
0,60	2,06	2,06	2,05
0,80	2,07	2,07	2,05

Sem campo= 2,05

APÊNDICE O- Energia do Monômero B Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo.

Campo (V/Å)	Antes (u.a.)	Durante (u.a.)	Depois (u.a.)
<i>Sentido Positivo</i>			
0,05	-76,2962	76,2963	-76,2963
0,15	-76,2962	-76,2984	-76,2963
0,30	-76,2964	-76,3008	-76,2963
0,40	-76,2965	-76,3027	-76,2963
0,50	-76,2967	-76,3042	-76,2963
0,60	-76,2969	-76,3059	-76,2963
0,80	-76,2973	-76,3088	-76,2963
<i>Sentido Negativo</i>			
0,05	-76,2962	-76,2963	-76,2963
0,15	-76,2962	-76,2984	-76,2963
0,30	-76,2963	-76,3008	-76,2963
0,40	-76,2964	-76,3025	-76,2963
0,50	-76,2966	-76,3041	-76,2963
0,60	-76,2968	-76,3058	-76,2963
0,80	-76,2972	-76,3088	-76,2963

Sem campo= 76,2962

APÊNDICE P- Momento de Dipolo do Monômero B Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo.

Campo (V/Å)	Antes (D)	Durante (D)	Depois (D)
<i>Sentido Positivo</i>			
0,05	2,05	2,05	2,05
0,15	2,05	2,11	2,06
0,30	2,05	2,17	2,07
0,40	2,05	2,21	2,07
0,50	2,06	2,25	2,07
0,60	2,06	2,29	2,08
0,80	2,07	2,36	2,09
<i>Sentido Negativo</i>			
0,05	2,05	2,05	2,05
0,15	2,05	2,11	2,06
0,30	2,05	2,17	2,07
0,40	2,05	2,21	2,07
0,50	2,06	2,25	2,07
0,60	2,06	2,29	2,08
0,80	2,07	2,36	2,09

Sem campo= 2,05

APÊNDICE Q- Energia do Monômero no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo.

Campo (V/Å)	Antes (u.a.)	Durante (u.a.)	Depois (u.a.)
<i>Sentido Positivo</i>			
0,05	-76,2963	-76,2963	-76,2963
0,15	-76,2963	-76,2963	-76,2963
0,30	-76,2964	-76,2964	-76,2963
0,40	-76,2965	-76,2965	-76,2963
0,50	-76,2966	-76,2966	-76,2963
0,60	-76,2967	-76,2968	-76,2963
0,80	-76,2971	-76,2971	-76,2963
<i>Sentido Negativo</i>			
0,05	-76,2963	-76,2963	-76,2963
0,15	-76,2963	-76,2963	-76,2963
0,30	-76,2964	-76,2964	-76,2963
0,40	-76,2965	-76,2965	-76,2963
0,50	-76,2966	-76,2966	-76,2963
0,60	-76,2968	-76,2968	-76,2963
0,80	-76,2971	-76,2971	-76,2963

Sem campo= -76,2963 u.a.

APÊNDICE R- Momento de Dipolo do Monômero no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Y sentido positivo e negativo.

Campo (V/Å)	Antes (D)	Durante (D)	Depois (D)
<i>Sentido Positivo</i>			
0,05	2,05	2,05	2,05
0,15	2,06	2,05	2,05
0,30	2,06	2,05	2,05
0,40	2,06	2,06	2,05
0,50	2,06	2,06	2,05
0,60	2,06	2,06	2,05
0,80	2,07	2,07	2,05
<i>Sentido Negativo</i>			
0,05	2,05	2,05	2,05
0,15	2,06	2,05	2,05
0,30	2,06	2,05	2,05
0,40	2,06	2,06	2,05
0,50	2,06	2,06	2,05
0,60	2,06	2,06	2,05
0,80	2,07	2,07	2,05

Sem campo= 2,05 D

APÊNDICE S- Energia do Monômero A Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z, sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes (u.a.)	Durante (u.a.)	Depois (u.a.)
0,05	-76,2962	-76,2962	-76,2961
0,15	-76,2964	-76,2963	-76,2962
0,30	-76,2967	-76,2964	-76,2962
0,40	-76,2969	-76,2965	-76,2962
0,50	-76,2972	-76,2966	-76,2962
0,60	-76,2975	-76,2968	-76,2962
0,80	-76,2981	-76,2972	-76,2961

Sem campo: -76,2961

APÊNDICE T- Momento de Dipolo do Monômero A Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z, sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes (D)	Durante (D)	Depois (D)
0,05	2,05	2,05	2,05
0,15	2,06	2,05	2,05
0,30	2,06	2,05	2,05
0,40	2,07	2,05	2,05
0,50	2,08	2,06	2,05
0,60	2,08	2,06	2,05
0,80	2,09	2,07	2,05

Sem campo: 2,05

APÊNDICE U- Energia do Monômero B Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z, sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes (u.a.)	Durante (u.a.)	Depois (u.a.)
0,05	-76,2956	-76,2956	-76,2962
0,15	-76,2941	-76,2984	-76,2961
0,30	-76,2922	-76,3007	-76,2961
0,40	-76,2909	-76,3024	-76,2961
0,50	-76,2896	-76,3040	-76,2961
0,60	-76,2884	-76,3058	-76,2961
0,80	-76,2864	-76,3087	-76,2961

Sem campo : -76,2962

APÊNDICE V- Momento de Dipolo do Monômero B Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z, sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes (D)	Durante (D)	Depois (D)
0,05	2,03	2,04	2,05
0,15	2,00	2,11	2,06
0,30	1,95	2,17	2,06
0,40	1,92	2,21	2,07
0,50	1,88	2,25	2,07
0,60	1,85	2,29	2,08
0,80	1,79	2,36	2,09

Sem campo: 2,05

APÊNDICE X- Energia do Monômero no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z, sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes (u.a.)	Durante (u.a.)	Depois (u.a.)
0,05	-76,2963	-76,2963	-76,2963
0,15	-76,2963	-76,2963	-76,2962
0,30	-76,2964	-76,2964	-76,2962
0,40	-76,2965	-76,2965	-76,2962
0,50	-76,2967	-76,2967	-76,2962
0,60	-76,2969	-76,2969	-76,2962
0,80	-76,2972	-76,2973	-76,2962

Sem campo: -76,2963

APÊNDICE Z- Momento de Dipolo do Monômero no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z, sentido positivo.

Campo (V/Å)	Antes (D)	Durante (D)	Depois (D)
0,05	2,05	2,05	2,05
0,15	2,06	2,05	2,05
0,30	2,06	2,06	2,05
0,40	2,06	2,06	2,05
0,50	2,06	2,06	2,05
0,60	2,07	2,07	2,05
0,80	2,08	2,08	2,05

Sem campo: 2,05

APÊNDICE W- -Energia do Monômero A Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes (u.a.)	Durante (u.a.)	Depois (u.a.)
0,05	-76,2961	-76,2961	-76,2961
0,15	-76,2960	-76,2963	-76,2962
0,30	-76,2959	-76,2963	-76,2961
0,40	-76,2959	-76,2963	-76,2960
0,50	-76,2959	-76,2965	-76,2959
0,60	-76,2960	-76,2966	-76,2958
0,80	-76,2962	-76,2969	-76,2957

Sem campo: -76,2961

APÊNDICE Y- -Momento de Dipolo do Monômero A Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes (D)	Durante (D)	Depois (D)
0,05	2,05	2,06	2,06
0,15	2,05	2,08	2,07
0,30	2,05	2,11	2,08
0,40	2,05	2,07	2,06
0,50	2,05	2,07	2,05
0,60	2,05	2,08	2,06
0,80	2,05	2,09	2,05

Sem campo: 2.05

APÊNDICE AA- Energia do Monômero B Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes (u.a.)	Durante (u.a.)	Depois (u.a.)
0,05	-76,2969	-76,2969	-76,2962
0,15	-76,2984	-76,2986	-76,2962
0,30	-76,3005	-76,3009	-76,2962
0,40	-76,3020	-76,3025	-76,2962
0,50	-76,3035	-76,3041	-76,2962
0,60	-76,3051	-76,3058	-76,2962
0,80	-76,3078	-76,3087	-76,2962

Sem campo : -76,2962

APÊNDICE BB- Momento de Dipolo do Monômero B Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes (D)	Durante (D)	Depois (D)
0,05	2,06	2,07	2,05
0,15	2,10	2,11	2,05
0,30	2,15	2,16	2,06
0,40	2,18	2,20	2,06
0,50	2,21	2,24	2,06
0,60	2,25	2,28	2,07
0,80	2,30	2,35	2,07

Sem campo: 2,05 D

APÊNDICE CC- Energia do Monômero no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes (u.a.)	Durante (u.a.)	Depois (u.a.)
0,05	-76,2963	-76,2963	-76,2963
0,15	-76,2963	-76,2963	-76,2962
0,30	-76,2964	-76,2964	-76,2962
0,40	-76,2965	-76,2965	-76,2962
0,50	-76,2967	-76,2967	-76,2962
0,60	-76,2969	-76,2969	-76,2962
0,80	-76,2972	-76,2973	-76,2962

Sem campo: -76,2963

APÊNDICE DD- Momento de Dipolo do Monômero no Infinito Antes, Durante e Depois da mudança geométrica ocasionada pela presença de um campo elétrico na direção Z sentido negativo.

Campo (V/Å)	Antes (D)	Durante (D)	Depois (D)
0,05	2,05	2,05	2,05
0,15	2,06	2,05	2,05
0,30	2,06	2,06	2,05
0,40	2,06	2,06	2,05
0,50	2,06	2,06	2,05
0,60	2,07	2,07	2,05
0,80	2,08	2,07	2,05

Sem campo: 2,05

7.REFERÊNCIAS

- [1] SPELLMAN, F. R. **The science of water concepts and applications**. Boca Raton: CRC, 2007. 448 p.
- [2] BARBOZA, M. A. **Ação de campos magnéticos em alguns sistemas químicos e biológicos**. 2002. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciências)- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.
- [3] MARÉCHAL, Y. **The hydrogen bond and the water molecule the physics and chemistry of water, aqueous and bio media**. Amsterdam: Elsevier Science, 2007. 332 p.
- [4] EISENBERG, D.; KAUZMANN, W. **The structure and properties of water**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 1969. 308 p.
- [5] ZAWIDZKI, T. W.; PAPÉE, H. M. Pseudo-whiskers of ice, grown from clouds of supercooled water in an electric field. **Nature**, v. 196, n. 4854, p. 568-570, 1962.
- [6] SMITH, M. H.; GRIFFITHS, R. F.; LATHAM, J. The freezing of raindrops falling through strong electric fields. **Journal of the Royal Meteorological Society**, v. 97, p. 495-503, 1971.
- [7] SHICHIRI, T.; ARAKI, Y. Nucleation mechanism of ice crystals under electrical effect. **Journal of Crystal Growth**, v. 78, p. 502-508, 1986.
- [8] SIVANESAN, S.; GOBINATHAN, R. Ice nucleation of AgI-CuBr nucleants in the presence of electric field. **Materials Chemistry and Physics**, v. 27, p. 385-392, 1991.
- [9] KATZ, J. L.; FISK, J. A.; CHAKAROV, V. M. Condensation of a supersaturated vapor IX. nucleation on ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 3, n. 101, p. 2309-2318, 1994.
- [10] GAO, G. T.; OH, K. J.; ZENG, X. C. Effect of uniform electric field on homogeneous vapor-liquid nucleation and phase equilibria. II. Extended simple point charge model water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 110, n. 5, p. 2533-2538, 1999.
- [11] ZANGI, R.; MARK, A. E. Monolayer ice. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 2, p. 025502- 025506, 2003.

- [12] CHOI, E. M.; YOON, Y. H.; LEE, S.; KANG, H. Freezing transition of interfacial water at room temperature under electric fields. **Physical Review Letters**, v. 95, n. 8, p. 085701-085705, 2005.
- [13] SHEVKUNOV, S. V. Melting of water molecule clusters in a strong electric field under the conditions modeling arctic stratosphere. **Colloid Journal**, v. 63, n. 4, p. 511-517, 2001.
- [14] SVISHCHEV, I. M.; KUSALIK, P. G. Electrofreezing of liquid water: a microscopic perspective. **Journal of the American Chemical Society**, v. 118, p. 649-654, 1996.
- [15] DANIELEWICZ-FERCHMIN, I.; FERCHMIN, A. R. Lowering of the freezing temperature of water at the protein surface due to electric field. **Journal of Molecular Liquids**, v. 124, p. 114-120, 2006.
- [16] JUNG, D. H.; YANG, J. H.; JHON, M. S. The effect of an external electric field on the structure of liquid water using molecular dynamics simulations. **The Journal of Chemical Physics**, v. 244, p. 331-337, 1999.
- [17] VEGIRI, A.; SCHEVKUNOV, S.V. A molecular dynamics study of structural transitions in small water clusters in the presence of an external electric field. **The Journal of Chemical Physics**, v. 115, n. 9, p. 4175-4186, 2001.
- [18] VEGIRI, A. Translational dynamics of a cold water cluster in the presence of an external uniform electric field. **The Journal of Chemical Physics**, v. 116, n. 20, p. 8786-8799, 2002.
- [19] SCHEVKUNOV, S. V.; VEGIRI, A. Electric field induced transitions in water clusters. **The Journal of Molecular Structure**, v. 593, p. 19-32, 2002.
- [20] VEGIRI, A. Reorientational relaxation and rotational-translational coupling in water clusters in a d.c. external electric field. **Journal of Molecular Liquids**, v. 110, p. 155-168, 2004
- [21] SURESH, S. J.; SATISH, A. V.; CHOUDHARY, A. Influence of electric field on the hydrogen bond network of water. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, p. 074506-074515, 2006.

[22] GIRARDI, M.; FIGUEIREDO, W. Three-dimensional square water in the presence of an external electric field. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, p. 094508-094514, 2006.

[23] HERNÁNDEZ-ROJAS, J.; GONZÁLEZ, B. S.; JAMES, T.; WALES, D. J. Thermodynamics of water octamer in a uniform electric field. **The Journal of Chemical Physics**, v. 125, p. 224302- 224307, 2006.

[24] JAMES, T.; WALES, D. J.; HERNÁNDEZ-ROJAS, J. Energy landscapes for water clusters in a uniform electric field. **The Journal of Chemical Physics**, v. 126, p. 054506-054519, 2007.

[25] KUMAGAI, T.; KAIZU, M.; HATTA, S.; OKUYAMA, H.; ARUGA, T.; HAMADA, I.; MORIKAWA, Y. Direct observation of hydrogen-bond exchange within a single water dimer. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 16, p. 1661011-1661015, 2008.

[26] ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physic-chemical parameters and near-infrared spectroscopy. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 36, p. 1-17, 2002.

[27] LESS, S.; HANNISDAL, A.; SJÖBLOM, J. An electro rheological study on the behavior of Water-in-crude oil emulsions under influence of a dc electric field and different flow conditions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 29, p. 106-114, 2008.

[28] SILVA, F. L. M. C.; TAVARES, F. W.; CARDOSO, M. J. E. M. Phase transition of water-in-oil emulsions over influence of an external electric field. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 326, p. 10-17, 2008.

[29] CHIESA, M.; MELHEIM, J. A.; PEDERSEN, A.; INGEBRIGTSEN, S.; BERG, G. Forces acting on water droplets falling in oil under the influence of an electric field: numerical predictions versus experimental observations. **European Journal of Mechanics B/Fluids**, v. 24, p. 717-732, 2005.

[30] ICHIKAWA, T.; ITOH, K.; YAMAMOTO, S.; SUMITA, M. Rapid demulsification of dense oil-in-water emulsion by low external electric field I. Experimental evidence. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 242, p. 21-26, 2004.

- [31] ICHIKAWA, T.; NAKAJIMA, Y. Rapid demulsification of dense oil-in-water emulsion by low external electric field. II Theory. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 242, p. 27-37, 2004.
- [32] IMANO, A. M.; BEROUAL, A. Deformation of water droplets on solid surface in electric field. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, p. 869-879, 2006.
- [33] TAKEDA, K.; NAKAJIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. Jump of water droplet from a super-hydrophobic film by vertical electric field. **Surface Science**, v. 519, p. 589 – 592, 2002.
- [34] TONEY, M. F.; HOWARD, J. N.; RICHER, J.; BORGER, G. L.; GORDON, J. G.; MELROY, O. R.; WIESLER, D. G.; YESS, D.; SORENSEN, L. B. Voltage-dependent ordering of water molecules at an electrode-electrolyte interface. **Nature**, v. 368, p. 444-447, 1994.
- [35] ZHAO, J.; CHAN, C.T.; CHE, J.G. Effects of an electric field on a water bilayer on Ag(111). **Physical Review B**, v. 75, n. 8, p. 0854351-0854357, 2007.
- [36] TONEY, M. F.; HOWARD, J. N.; RICHER, J.; BORGES, G. L.; GORDON, J. G.; MELROY, O. R.; WIESLER, D. G.; YESS, D.; SORENSEN, L. B. Distribution of water molecules at Ag(111)/electrolyte interface as studied with surface X-ray scattering, **Surface Science**, v. 335, p. 326-332, 1995.
- [37] XIA, X.; BERKOWITZ, M. L. Electric-field induced restructuring of water at a platinum-water interface: a molecular dynamics computer simulation. **Physical Review Letter**, v. 74, n. 16, p. 31931-31934, 1995.
- [38] SCHWEIGHOFER, K. J.; XIA, X.; BERKOWITZ, M. L.: Molecular dynamics study of water next to electrified Ag (111) surfaces. **Langmuir**, v. 12, n. 16, p. 37471-37477, 1996.
- [39] ETT, G. **Estudo eletroquímico da co-redução de KBF_4 e K_2TiF_6 em meio de uma mistura eutética de LiF-NaF-KF para a obtenção do diboreto de titânio (TiB_2)**. 1999. 209 f. Tese (Doutorado em Ciências)- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.
- [40] ROSSMEISL, J.; NORSKOV, J. K.; TAYLOR, C. D.; JANIK, M. J.; NEUROCK, M. Calculated phase diagrams for the electrochemical oxidation and reduction of water over Pt(111). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 21833- 21840, 2006.

- [41] TSUKADA, J. **Deposição de estruturas carboníferas por processos eletroquímico através de solução orgânica em temperatura ambiente**. 2009. 100 f. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica)– Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- [42] FOLKUENIG, E. S. **Investigação teórica da quimissorção do ânion metanossulfonato em eletrodos de platina (111) e (100) via método semi-empírico**. 2010. 179 f. Dissertação (Mestrado em Ciências)- Instituto de Química, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2010.
- [43] DZUBIELLA, J.; ALLEN, R. J.; HANSEN, J.-P. Electric field-controlled water permeation coupled to ion transport through a nanopore. **Journal of Chemical Physics**, v. 120, n. 11, p. 5001-5005, 2004.
- [44] DZUBIELLA, J.; HANSEN, J.-P. Electric-field controlled water and ion permeation of a hydrophobic nanopore. **The Journal of Chemical Physics**, v. 122, n. 23, p. 234706-234720, 2005.
- [45] OKUNO, Y.; MINAGAWA, M.; MATSUMOTO, H.; TANIOK, A. Simulation study on the influence of electric field on water evaporation. **The Journal of Molecular Structure**, v. 904, p. 83-90, 2009.
- [46] DYKSTRA, C. E. External electric field effects on the water trimer. **Chemical Physics Letter**, v. 299, p. 132-136, 1999.
- [47] CHOI, C. Y.; PAK, C.; KIM, K. S. Electric field effects on water clusters (n=3-5): systematic ab initio study of structures, energetic, and transition states. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, n. 9, p. 094308-094312, 2006.
- [48] FEYEREISEN, M. W.; FELLER, D.; DIXON, D. A. Hydrogen bond energy of the water dimer. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 8, p. 2993-2998, 1996.
- [49] MÓ, O.; YÁÑEZ, M.; ELGUERO, J. Cooperative (nonpairwise) effects in water trimers: An ab initio molecular orbital study. **The Chemical Physics**, v. 97, n. 9, p. 6628-6638, 1992.

[50] NAKAYAMA, T.; FUKUDA, H.; KAMIKAWA, T.; SAKAMOTO, Y.; SUGITA, A.; KAWASAKI, M.; AMANO, T.; SATO, H.; SAKAKI, S.; MORINO, I.; INOUE, G. Effective interaction energy of water dimer at room temperature: An experimental and theoretical study. **The Journal of Chemical Physics**, v. 127, n. 13, p. 1343021-1343025, 2007.

[51] PAYNTER, D. J.; PTASHNIK, I. V.; SHINE, K. P.; SMITH, K.M. Pure water vapor continuum measurements between 3100 and 4400 cm^{-1} : evidence for water dimer absorption in near atmospheric conditions. **Geophysical Research Letters**, v. 34, p. L12808- L12813, 2007.

[52] VENTURA, O. N.; KIENINGER, M.; SUHAI, S; DIERCKSEN, G. H. F. The water dimer: post-hartree-fock and density functional calculations on the potential energy surface. **Molecular Engineering**, v. 7, p. 317-349, 1997.

[53] CHAKRAVORTY, S. J.; DAVIDSON, E. R. The water dimer: correlation energy calculations. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 97, n. 24, p. 6373-6384, 1993.

[54] SHANK, A.; WANG, Y.; KALEDIN, A.; BRAAMS, B. J.; BOWMAN, J. M. Accurate ab initio and "hybrid" potential energy surfaces, intramolecular vibrational energies, and classical ir spectrum of the water dimer. **The Journal of Chemical Physics**, v. 130, p. 144314–144325, 2009.

[55] KLOPPER, W.; VAN DUIJNEVELDT-VAN DE RIJDT, J. G. C. M.; VAN DUIJNEVELDT, F. B. Computational determination of equilibrium geometry and dissociation energy of the water dimer. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 2, p. 2227-2235, 2000.

[56] BENEDEK, N. A.; SNOOK, I. K.; TOWLER, M. D.; NEEDS, R. J. Quantum Monte Carlo calculations of the dissociation energy of the water dimer. **The Journal of Chemical Physics**, v.125, p.1043021-1043025, 2006.

[57] SZABO, A.; OSTLUND, N. S. **Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory**. New York: Dover, 1996. 466 p.

[58] ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. V. 1.

[59] TRSIC, M.; PINTO, M. F. S. **Química quântica: fundamentos e aplicações**. Barueri: Manole, 2009. 172 p.

[60] MORGAN, N. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2000. 540 p.

[61] SOUZA, H. F. **Aspectos estruturais e eletrônicos de clusters de silício e germânio dopados com nitrogênio**. 2001. 164 f. Tese (Doutorado em Ciências)- Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

[62] HUH, S. B.; LEE, J. S. Basis set limit binding energies of complexes derived from the basis set extrapolation of fragment correlation energies: applications to hydrogen-bonded systems. **Chemical Physics Letter**, v. 369, p. 466-452, 2003.

[63] SCHUTZ, M.; BRDARSKI, S.; WIDMARK, P.-O.; LINDH, R.; KARLSTRÖM, G. The water dimer interaction energy: convergence to the basis set limit at the correlated level. **The Journal of Chemical Physics**, v. 107, n. 12, p. 4597-5606, 1997.

[64] SZALEWICS, K.; COLE, S. J.; KOLOS, W.; BARTLETT, R. J. A theoretical study of the water dimer interaction. **The Journal of Chemical Physics**, v. 89, n. 6, p. 3662-3674, 1988.

[65] OLIVEIRA, G.; DYKSTRA, C. E. Bond functions in the description of the water dimer. **Journal of Molecular Structure (Theochem)**, v. 337, p. 1-8, 1995.

[66] XU, X.; GODDARD, W. A. Bonding properties of the water dimer: a comparative study of density functional theories. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, p. 2305-2314, 2004.

[67] TAKEETSUGU, T.; WALES, D. J. Theoretical study of rearrangements in water dimer and trimer. **Molecular Physics**, v. 100, n. 17, p. 2793-2807, 2002.

[68] BADER, R. F. W. **Atoms in molecules: a quantum theory**. Clarendon, Oxford: Oxford University Press, 1994. 458 p.

[69] MATTA, C. F.; BOYD, R. J. **The quantum theory of atoms in molecules**. New York: Wiley-VCH, 2007. 567 p.

- [70] OLIVEIRA, B. G.; ARAÚJO, R. C. M. U.; CARVALHO, A. B.; RAMOS, M. N. Uma comprovação químico-quântica sobre a formação de ligações de hidrogênio e interações secundárias em sistemas heterocíclicos intermoleculares. **Orbital the Electronic Journal of Chemistry**, v. 1, n. 2, p. 167-182, 2009.
- [71] GONZÁLEZ, L.; MÓ, O.; YÁÑEZ, M. High-level ab initio calculations on the intramolecular hydrogen bond in thiomalonaldehyde. **The Journal Physical Chemistry A**, v. 101, n. 7, p. 9710-9719, 1997.
- [72] TOLEDO, E. J. L.; CUSTÓDIO, R.; RAMALHO, T. C.; MAGRIOTIS, Z. M. Electrical field effects on dipole moment, structure and energetic of (H₂O)_n (n=2-15) cluster. **Journal Molecular Structure (Theochem)**, v. 915, p. 170-177, 2009.
- [73] MATA, I.; MOLINS, E.; ALKORTA, I.; ESPINOSA, E. Effect of an external electric field on the dissociation energy and the electron density properties: the case of the hydrogen bonded dimer HF...HF. **The Journal of Chemical Physics**, v. 130, p. 044104-044108, 2009.
- [74] FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; SCALMANI, G.; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, X.; HRATCHIAN, H. P.; IZMAYLOV, A. F.; BLOINO, J.; ZHENG, G.; SONNENBERG, J. L.; HADA, M.; EHARA, M.; TOYOTA, K.; FUKUDA, R.; HASEGAWA, J.; ISHIDA, M.; NAKAJIMA, T.; HONDA, Y.; KITAO, O.; NAKAI, H.; VREVEN, T.; MONTGOMERY, J. R.; PERALTA, J. E.; OGLIARO, F.; BEARPARK, M.; HEYD, J. J.; BROTHERS, E.; KUDIN, K. N.; STAROVEROV, V. N.; KOBAYASHI, R.; NORMAND, J.; RAGHAVACHARI, K.; RENDELL, A.; BURANT, J. C.; IYENGAR, S. S.; TOMASI, J.; COSSI, M.; MILLAM, N. J.; KLENE, M.; KNOX, J. E.; CROSS, J. B.; BAKKEN, V.; ADAMO, C.; JARAMILLO, J.; GOMPERS, R. E.; STRATMANN, O.; YAZYEV, A. J.; AUSTIN, R.; CAMMI, C.; POMELLI, J. W.; OCHTERSKI, R.; MARTIN, R. L.; MOROKUMA, K.; ZAKRZEWSKI, V. G.; VOTH, G. A.; SALVADOR, P.; DANNENBERG, J. J.; DAPPRICH, S.; DANIELS, A. D.; FARKAS, O.; FORESMAN, J. B.; ORTIZ, J. V.; CIOŚLOWSKI, J.; FOX, D. J. **Gaussian 03**: revision E.01. Wallingford CT: Gaussian, 2004. Programa de computador.
- [75] MAHESHWARY, S.; PATEL, N.; SATHYAMURTHY, N.; KULKARNI, A. D.; GADRE, R. S. Structure and stability of water clusters (H₂O)_n, n=8-20: an ab Initio Investigation. **Journal of Chemical Physics A**, v. 105, p. 10525-10537, 2001.
- [76] SCHLEGEL, H. B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures. **Journal of Computational Chemistry**, v. 3, n. 2, p. 214-219, 1982.

[77] BLANCO, R.; ORTS, J. M. B3LYP study of water adsorption on cluster models of Pt (111), Pt (100) and Pt (110): effect of applied electric field. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 7796-7804, 2008.

[78] TOLEDO, E. J. L.; RAMALHO, T. C.; MAGRIOTIS, Z. M. Influence of magnetic field on physical-chemical properties of liquid water: insights from experimental and theoretical models. **Journal of Molecular Structure**, v. 888, p. 409-415, 2008

[79] VEGIRI, A. Dynamic response of liquid water to an external static electric field at T=250K. **Journal of Molecular Liquids**, v. 112, p. 107-116, 2004.

[80] YOSHIDA, K.-I.; MASUDA, Y.; SAKAI, Y.; SHIMOMURA, T. Adsorption behavior of coumarin onto a concaved substrate in water under an electric field. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, n. 1, p. D1-D4, 2009.

[81] DOUGHERTY, R. C.; HOWARD, L. N. Equilibrium structural model of liquid water: evidence from heat capacity, spectra, density, and other properties. **Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 17, p. 7379-7393, 1998.

[82] VEGIRI, A.; SHEVKUNOV, S.V. A molecular dynamics study of structural transitions in small water clusters in the presence of an external electric field. **Journal of Chemical Physics**, v. 115, n. 9, p. 4175-4185, 2001.

[83] GREGORY, J. K. The dipole moment of the water dimer. **Chemical Physics Letter**, v. 282, p. 147-152, 1998.