



UnB

**Universidade de Brasília
Programa de Pós-Graduação em Química**

CRISTIANO ROBERTO LUCENA SILVA

**AVALIAÇÃO DO MODELO FUNCIONAL DE DENSIDADE HÍBRIDO
COM FUNÇÕES DE ONDA LOCALIZADAS NO ESTUDO DE
INTERAÇÕES FRACAS EM H₂S.**

Brasília
2025

CRISTIANO ROBERTO LUCENA SILVA

**AVALIAÇÃO DO MODELO FUNCIONAL DE DENSIDADE HÍBRIDO
COM FUNÇÕES DE ONDA LOCALIZADAS NO ESTUDO DE
INTERAÇÕES FRACAS EM H₂S.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) como requisito para conclusão do mestrado.

Orientador: Prof. Dr. João Batista Lopes Martins

Brasília
2025

Ficha catalográfica elaborada através do Modelo Lattes do CNPq
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Roberto Lucena Silva, Cristiano.

Avaliação do Modelo Funcional de Densidade Híbrido com Funções de Onda Localizadas no Estudo de Interações Fracas em H₂S. / Cristiano Roberto Lucena Silva–2025.
... f. : il.

Orientador: João Batista Lopes Martins

Dissertação de Mestrado–Universidade de Brasília, Instituto de Química.

1. Interações Fracas. 2. Ligações de Hidrogênio Centradas no Enxofre. 3. Grupo S–H como Doador e Aceptor da Ligação de Hidrogênio. 4. Teoria do Funcional de Densidade. 5. Detalhes Computacionais. 6. Teoria do Funcional de Densidade Duplo Híbrido. 7. Modos Vibracionais Locais e Propriedades Associadas do Modo Local. 8. Estruturas, Energias e Modos Vibracionais. 9. Constante Rotacional. I. Martins, João Batista, orient. II. Título.

CRISTIANO ROBERTO LUCENA SILVA

**AVALIAÇÃO DO MODELO FUNCIONAL DE DENSIDADE HÍBRIDO
COM FUNÇÕES DE ONDA LOCALIZADAS NO ESTUDO DE
INTERAÇÕES FRACAS EM H₂S.**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) como requisito para conclusão do mestrado no Programa de Pós-Graduação em Química

Aprovado em: 5/5/2025

BANCA EXAMINADORA

Professor Dr. João Batista Lopes Martins – Orientador
Universidade de Brasília

Professor Dr. Adelia Justina Aguiar Aquino – Banca
Tech University

Professor Dr. José Roberto dos Santos Politi – Banca
Universidade de Brasília

Dedico este trabalho a toda minha família e amigos que me apoiaram durante a realização desta obra.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Alderino e Socorro, por fazerem tudo o podiam para que eu e meus irmãos fôssemos bem-educados. Mesmo em meio a tantas dificuldades, seus exemplos e orientações nos guiaram nas decisões mais importantes que fizemos. A eles, sou imensamente grato e saudoso pela ausência de minha mãe.

Agradeço a minha esposa, Lígia, e as minhas filhas, Emanuelle e Isabelle por terem sido minha base e motivação. Aos meus irmãos, pelo carinho.

Agradeço aos professores, colegas e a secretaria da Pós-Graduação do Instituto de Química da UnB, pela disposição em me ajudar a concluir o curso, em especial ao meu orientador, Dr. João Batista, pela orientação, compreensão, paciência transmissão do conhecimento necessário para conclusão dessa etapa.

E, acima de tudo, agradeço a Deus, pois sem a misericórdia dele, eu, talvez não estivesse em remissão e condições de lograr sucesso nesta etapa da minha vida.

RESUMO

A astroquímica desempenha um papel fundamental na elucidação dos processos químicos que regem o Universo. Ao longo dos anos, essa área tem avançado significativamente por meio da integração de observações espectroscópicas e modelagem teórica. Em particular, as abordagens teóricas frequentemente se baseiam em cálculos de mecânica quântica para caracterizar espectros moleculares e apoiar os dados experimentais. O presente estudo concentra-se na investigação das interações fracas de van der Waals envolvendo o sulfeto de hidrogênio (H_2S), que são essenciais nas interações intermoleculares devido ao seu papel em diversas reações de superfície e na depleção de enxofre da fase gasosa em regiões densas (escuras) do meio interestelar. O enxofre, sendo um dos principais elementos biogênicos, também compõe o aminoácido cisteína, essencial à biologia terrestre. Os espectros vibracionais de dímeros de H_2S foram explorados utilizando métodos de teoria do funcional da densidade (DFT) com funcionais duplo híbridos, que oferecem alto nível de precisão e detalhamento. A avaliação dessas abordagens computacionais contribui para o avanço da modelagem astroquímica e fornece informações valiosas para estudos futuros em astrofísica molecular.

Palavras chave: Astroquímica, funcional de densidade duplo híbrido, interações de van der Waals, H_2S , ligações de hidrogênio e modos locais de vibração.

ABSTRACT

Astrochemistry plays a pivotal role in elucidating the chemical processes that govern the Universe. Over the years, this field has advanced significantly through the integration of spectroscopic observations and theoretical modeling. In particular, theoretical approaches often rely on quantum mechanical calculations to characterize molecular spectra and support experimental data. The present study focuses on the investigation of weak van der Waals interactions involving hydrogen sulfide (H_2S), which are critical in intermolecular interactions due to their role in numerous surface reactions and the depletion of sulfur from the gas phase in dense (dark) interstellar regions. Sulfur, being one of the primary biogenic elements, also forms part of the amino acid cysteine, which is essential to terrestrial biology. The vibrational spectra of H_2S dimers were explored using double-hybrid density functional theory (DFT) methods, which provide a high level of accuracy and detail. The evaluation of these computational approaches contributes to the advancement of astrochemical modeling and offers valuable insights for future studies in molecular astrophysics.

Keywords: Astrochemistry, double-hybrid density functional, van der Waals interactions, H_2S , hydrogen bonds, and local vibrational modes.

Abreviaturas

AEM	átomos em moléculas
AKS	aproximação de Kohn e Sham
ALMA	Atacama Large Millimeter/submillimeter Array
BE	barreiras elevadas
BLW	block-localized wave
BSSE	basis set superposition error
CCSD	coupled cluster single and double
CCSD(T)	Coupled Cluster Single Double and Triple
Conf	energia conformacional
CP	counterpoise
CSD	Cambridge Structural Database
CT	charge transfer
DFT	density functional theory
DFT-D	correções empíricas de dispersão
DH	double hybrid ; teoria empírica do funcional de densidade duplo Híbrido
DIIS	direct inversion in the iterative subspace
DMC	diffusion Monte Carlo
DMDS	dimetildissulfeto
DME	dimetiléter <i>Consulte</i>
DMS	sulfeto de dimetila
DSD	dispersion-corrected, spin-component-scaled double hybrids
GGA	generalized gradient approximation
GM	reações de grandes moléculas
GMTKN55	general main-group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions database, 55 subsets
HF	Hartree-Fock
IM	reações intermoleculares
ISM	interstellar médium
IUPAC	International Union Pure Applied Chemistry
IV	infravermelho
LDA	local density approximation
LHCE	ligações de hidrogénio centradas no enxofre ,
MAD	mean absolute difference
MAPE	erro médio percentual absoluto
MeSH	metanotiol
MOBH35	metal-organic barrier Heights, para 35 reações organometálicas de referência
MP2	Møller-Plesset de segunda ordem
NL	nonlocal corrections

OKS	orbitais Kohn-Sham
OS	opposite-spin
PAHs	polycyclic aromatic hydrocarbons
QM	quantum mechanics
RMS	root mean square
RPA	random phase approximation
RS	range separated
RSDH	range separated double hybrid
SAPT	symmetry adapted perturbation theory
SCF	self-consistent field
SCS	spin-component scaling
SS	same-spin
TDDFT	teoria do funcional de densidade dependente do tempo
TDG	tiodiglicol
TQ	termoquímica básica
UMA	unidade de massa atômica
VUV-ID-IRPDS spectroscopy	vacuum ultraviolet-ionization detected-infrared predissociation
WTMAD2	weighted mean absolute deviation, type 2
XC	exchange-correlation

Equações

Equação 1 - energia de correlação eletrônica 23

Equação 2 - energia de correlação eletrônica em função da correlação dinâmica e estática 24

Equação 3 - desvio médio absoluto ponderado tipo 2 26

Equação 4 - desvio médio absoluto 26

Equação 5 - energia total do sistema de partículas nucleares 34

Equação 6 - orbitais de Kohn-Sham 34

Equação 7 - potencial efetivo de Kohn-Sham 34

Equação 8 - potencial de troca e correlação de Kohn-Sham 34

Equação 9 - densidade eletrônica de Kohn-Sham 34

Equação 10 - energias de correlação e troca dos funcionais duplos híbridos 37

Equação 11 - energia de correlação e troca do funcional B2PLYP 38

Equação 12 - matriz *B* de Wilson 39

Equação 13 - matriz que atua como uma métrica no espaço das coordenadas internas 39

Equação 14 - constante de força para coordenadas normais..... 39

Equação 15 - equações de Euler-Lagrange..... 40

Equação 16 - equações de Euler-Lagrange..... 40

Equação 17 - subespaço unidimensional no espaço vibracional para cada coordenada interna *q_n*..... 40

Equação 18 - potencial de cada coordenada interna 40

Equação 19 - coordenada interna..... 40

Equação 20 - vetor do modo local *a_n* associado à *n-ésima* coordenada interna *q_n* 41

Equação 21 - *n-ésimo* vetor linha da matriz *D* contendo os modos vibracionais normais em coordenadas internas *q* 41

Equação 22 - constante de força do modo local 41

Equação 23 - amplitude dos modos vibracionais locais 41

Equação 24 - amplitude dos modos vibracionais locais 41

Equação 25 - elementos da matriz de constante de força *F^x* 41

Equação 26 - porcentagem das contribuições do modo local 41

Equação 27 - contribuições de energia vibracional no zero absoluto 43

Equação 28 - erro percentual relativo 46

Equação 29 - valor médio do erro percentual relativo 46

Equação 30 - desvio padrão..... 46

Equação 31- coeficiente de variação 46

Equação 32 - erro médio percentual absoluto..... 46

Figuras

Figura 1- Ilustração da organização do DFT como a “Escada de Jacó”. 36

Figura 2– Estrutura de equilíbrio do dímero H2S. Distância da interação 4H···5S. 44

Figura 3- Métricas estatísticas na medida da distância da interação 4H···5S..... 47

Figura 4– Estrutura de equilíbrio do dímero H2S. Distância entre os átomos de enxofre 5S···6S. 47

Figura 5 - Métricas estatísticas na medida da distância da interação 5S···6S. 49

Figura 6- Ângulos dos grupos doador 3H–6S–4H, e de interação 6S–4H···5S. 49

Figura 7- Métricas estatísticas na medida do ângulo entre as ligações do grupo 3H–6S–4H..... 50

Figura 8- Métricas estatísticas na medida do ângulo entre a ligação e interação no grupo 6S-4H···5S..... 51

Figura 9 – Erro médio percentual absoluto (MAPE) para as medidas das distâncias 4H···5S e 5S···6S e dos ângulos nos grupos 3H – 6S – 4H e 6H – 4H···5S (tabela 8). 53

Figura 10 – Métricas estatísticas na medida da energia da interação do dímero de H2S. 55

Figura 11 – Métricas estatísticas na medida da energia da interação com correção de contrapeso do dímero de H2S. 57

Figura 12– Métricas estatísticas para a medida da frequência de estiramento da ligação 6S–4H. 60

Figura 13 – Decomposição dos modos normais nas contribuições dos modos locais para B2PLYPD3/aV5Z..... 61

Figura 14 – Decomposição dos modos normais nas contribuições dos modos locais para B2PLYPD/aV5Z..... 62

Figura 15– Decomposição dos modos normais nas contribuições dos modos locais para B2PLYP/aV5Z..... 63

Figura 16 – Decomposição dos modos normais nas contribuições dos modos locais para MPW2PLYPD/aV5Z.64

Figura 17 – Métricas estatísticas na medida do valor da frequência de estiramento (ν^a_1) da ligação 5S–1H e 5S–2H. 66

Figura 18 – Métricas estatísticas na medida da frequência de estiramento (ν^f_{S-H}) da ligação 6S–3H (tabela 21). 68

Figura 19 – Métricas estatísticas na medida da frequência de estiramento (ν^a_3) 5S–1H e 5S–2H do grupo acceptor.69

Tabelas

Tabela 1 - Visão geral dos métodos baseados em funções de onda que podem ser usados para previsões ab initio das propriedades físico-químicas. 24

Tabela 2 - Métricas estatísticas (kcal/mol) para o GMTKN55 e seus cinco subgrupos. 27

Tabela 3 - Distâncias interatômicas 4H···5S, 5S···6S e R (A···B) e os ângulos das ligações 6S–4H···5S, e H–S–H_d, da estrutura de equilíbrio do dímero H₂S. 45

Tabela 4 - Métricas estatísticas para a medida da distância da Interação 4H···5S. 46

Tabela 5 - Métricas estatísticas para a medida da distância da interação 5S···6S. 48

Tabela 6 - Métricas estatísticas para a medida do ângulo da ligação do grupo doador 3H-6S-4H. 50

Tabela 7 - Métricas estatísticas para a medida do ângulo da interação 6S-4H···5S. 51

Tabela 8 - Métricas estatísticas para as medidas das distâncias 4H···5S e 5S···6S e dos ângulos 3H-6S-4H e 6S-4H···5S. 52

Tabela 9 - Energias para o dímero H₂S. 54

Tabela 10 - Métricas estatísticas para a medida da energia de ligação (De). 55

Tabela 11 - Métricas estatísticas para a medida da energia de ligação com correção de contrapeso (De_{cp}). 57

Tabela 12 - Métricas estatísticas para a medida da diferença entre a energia de ligação sem e com correção de contrapeso (De, De_{cp}). 58

Tabela 13 - Frequências harmônicas dos modos normais do dímero de H₂S. 59

Tabela 14 - Métricas estatísticas para a medida da frequência de estiramento (ν^b_{S-H}) 6S - 4H. 60

Tabela 15 - Propriedades do modo local para B2PLYPD3/aV5Z. 61

Tabela 16 - Propriedades do modo local para B2PLYPD/aV5Z. 62

Tabela 17 - Propriedades do modo local para B2PLYP/aV5Z. 63

Tabela 18 - Propriedades do modo local para MPW2PLYPD/aV5Z. 64

Tabela 19 - Métricas estatísticas para a medida da frequência de estiramento (ν^a_1) 5S-1H e 5S-2H do grupo aceptor. 65

Tabela 20 - Frequência de estiramento do modo normal da interação 4H···5S, contribuição do modo local, e erro relativo. 67

Tabela 21 - Métricas estatísticas para a medida da frequência de estiramento (ν^f_{S-H}) 6S-3H do grupo doador. 68

Tabela 22 - Métricas estatísticas para a medida da frequência de estiramento (ν^a_3) 5S-1H e 5S-2H do grupo aceptor. 69

Tabela 23 - Distâncias interatômicas, r (Å), constantes de força do modo local, k^a (mdyn/Å) e frequências, ν^a (cm⁻¹) associadas à interação 4H···5S no dímero H₂S. 71

Sumário

Sumário 14

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS 15

 1.1 Problema 15

 1.2 Objetivo geral 16

 1.2 Objetivos específicos..... 16

2 QUADRO TEÓRICO..... 16

 2.1 Revisão Bibliográfica 16

 A) Astroquímica 16

 B) Interações Fracas 18

 C) Métodos Ab Initio em Estudos de Ligações Fracas 23

 D) Ligação de Hidrogênio 29

 E) Ligações de Hidrogênio Centradas no Enxofre 29

 F) Grupo S–H como doador e acceptor da ligação de hidrogênio 32

 2.2 Fundamentação Teórica..... 33

 A) Teoria do Funcional de Densidade 33

 B) Teoria do Funcional de Densidade Duplo Híbrido 37

 C) Modos Vibracionais Locais e Propriedades Associadas do Modo Local 38

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 42

 3.1 Detalhes Computacionais, Estrutura, Energias e Modos Vibracionais 42

 A) Detalhes Computacionais 42

 B) Estudo Estrutural 43

 C) Energias..... 54

 D) Modos Vibracionais 59

 E) Constante Rotovibracional..... 72

Conclusões 72

Referências 73

1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Problema

Desde 1968 quando a primeira molécula de amônia foi detectada por Townes e colaboradores, o conhecimento sobre a química presente no Universo aumenta e é atualizado continuamente por meio das observações astrofísicas (CHEUNG, RANK, TOWNES, THORNTON, & WELCH, 1968). Como, por exemplo, temos os registros espectroscópicos de frequências que vão da região das micro-ondas até o infravermelho distante de substâncias em fase gasosa feitos a partir da Terra pelo observatório Grande Arranjo milimétrico/submilimétrico do Atacama (Atacama Large Millimeter/submillimeter Array - ALMA), com resolução e sensibilidade sem precedentes e que tem oferecido oportunidades únicas (HERBST & van DISHOECK, 2009). Porém, outras possibilidades também são fornecidas por espectrômetros a bordo de satélites (por exemplo, Herschel), ou aerotransportados (Sofia), contribuindo para melhorar o papel desempenhado pela espectroscopia de infravermelho em determinar a composição química de atmosfera planetária ou de meio interestelar (BARONE, BICZYSKO, & PUZZARINI, 2015), (HERBST & YATES JR, 2013), (BROWN, 2014) e (HUDSON & GERAKINES, 2018).

Inúmeras moléculas contendo enxofre estão presentes em abundância no meio interestelar, principalmente em nuvens interestelares difusas. H_2S , SO_2 e OCS , por exemplo, foram identificadas por meio da espectroscopia (BARONE, BICZYSKO, & PUZZARINI, 2015) e (HUDSON & GERAKINES, 2018). A química do enxofre também é conhecida por ser ativa nas nuvens dos quatro planetas gigantes do nosso sistema solar, na atmosfera de Vênus e em várias luas geladas, tais como Europa (HUDSON & GERAKINES, 2018).

Apesar de moléculas e íons contendo enxofre serem abundantes em nuvens interestelares difusas, o mesmo não ocorre em nuvens densas onde a presença dessas espécies é bem menor (LAMBERTS, 2017), (PRAMANIK S. &., 2020). Uma possível explicação para essa diferença pode estar nos mantos de gelo que revestem grãos de poeira interestelar. No entanto, poucos espectros de infravermelho (IV) de íons ou moléculas de enxofre candidatos a residirem nessas nuvens foram estudados em temperaturas de gelo relevantes, ainda menos espectros desse tipo foram acompanhados com base nas intensidades de banda IV (HUDSON & GERAKINES, 2018). As intensidades de banda na região do espectro infravermelho são fundamentais para detectar o enxofre (S) em nuvens interestelares densas porque estão diretamente relacionadas à probabilidade de transições vibracionais de ligações químicas envolvendo átomos de enxofre. A intensidade de uma banda IV indica o quanto uma determinada vibração molecular interage com a radiação infravermelha, ou seja, o quão fortemente essa vibração absorve luz nessa faixa do espectro. Quanto maior a intensidade, mais facilmente essa espécie pode ser detectada por espectroscopia IV, especialmente em ambientes onde a quantidade de moléculas contendo enxofre é muito pequena, como nas nuvens densas. (PRAMANIK A. e., 2020) Dentre os exemplos citados o H_2S é uma espécie-chave na química do meio interestelar por ser responsável por uma infinidade de reações de superfície como reagente (SYLVETSKY, 2016) e sugere-se ser, também, pela depleção de enxofre na fase gasosa nas regiões densas (escuras) desse ambiente.

O presente trabalho foi estruturado em 3 capítulos. O primeiro capítulo, apresenta a problemática estudada e os objetivos a serem alcançados. O segundo capítulo proporciona uma revisão teórica sobre o tema de estudo e o terceiro capítulo, fornece os resultados e discussões sobre a pesquisa realizada.

1.2 Objetivo geral

O presente estudo se propõe a abordar as interações fracas do H_2S para fornecer dados adicionais que apoiem futuras pesquisas laboratoriais e observações espectroscópicas.

1.2 Objetivos específicos

Estudar a interação entre os monômeros de H_2S na formação do dímero $\text{H}_2\text{S}\cdots\text{H}_2\text{S}$.

Comparar os valores teóricos obtidos com a base de dados relativas aos espectros de infravermelho, frequências vibracionais e termos energéticos.

Avaliar a precisão dos métodos computacionais com funcionais duplos híbridos, utilizados para obter estimativas mais alinhadas aos resultados experimentais, especialmente no que diz respeito às interações de complexos envolvendo H_2S .

2 QUADRO TEÓRICO

2.1 Revisão Bibliográfica

A) Astroquímica

A astroquímica é o campo científico que se dedica ao estudo das reações químicas e processos que ocorrem em diversos ambientes cósmicos, com o objetivo de compreender a evolução das estruturas moleculares mais complexas no universo. Suas origens podem ser traçadas a partir de 1968, quando a molécula de amônia foi detectada pela primeira vez por Townes e sua equipe na região central de nossa galáxia, por meio da observação de suas transições de inversão (CHEUNG, RANK, TOWNES, THORNTON, & WELCH, 1968).

Desde os primeiros anos da astroquímica, o número de moléculas detectadas no espaço aumentou significativamente. Estima-se que cerca de 180 compostos moleculares diferentes tenham sido identificados em ambientes cósmicos. Desse total, pelo menos 175 dessas moléculas foram observadas de forma inequívoca no meio interestelar (interstellar médium - ISM) ou em volta de estrelas. Adicionalmente, mais de 50 moléculas foram detectadas em outras galáxias. Esses dados estão catalogados e disponíveis em bancos de dados especializados, como o banco de dados da Universidade de Colônia (MÜLLER H. S., 2005).

A crescente descoberta de uma diversidade de compostos químicos no espaço expandiu o conhecimento sobre a química cósmica e os processos de formação e evolução molecular em

ambientes extraterrestres. Esses avanços proporcionaram conhecimentos valiosos para a compreensão da origem e da distribuição de moléculas orgânicas no universo, com implicações importantes para o campo da astrobiologia (TIELENS, 2013). As moléculas presentes em fase gasosa no espaço interestelar e em outros ambientes cósmicos têm sido identificadas principalmente por meio de observações terrestres de suas assinaturas espectroscópicas características (HERBST & van DISHOECK, 2009). Essas assinaturas correspondem às transições rotacionais das moléculas, em uma faixa de frequências que vai desde a região de micro-ondas até o infravermelho distante. O ALMA, um poderoso observatório de radioastronomia localizado no Chile, tem proporcionado oportunidades sem precedentes para a detecção e caracterização dessas moléculas em fase gasosa. Graças à sua resolução e sensibilidade excepcionais, o ALMA tem permitido avanços significativos na identificação e no entendimento da composição química de diversos ambientes cósmicos. A abordagem espectroscópica tem sido essencial para mapear a distribuição e a abundância relativa das diferentes espécies moleculares presentes no meio interestelar e em outros locais do universo. Esses dados, por sua vez, fornecem informações valiosas sobre os processos químicos e físicos que governam a evolução molecular em escala cósmica (BARONE, BICZYSKO, & PUZZARINI, 2015).

Entretanto, novas abordagens estão sendo possibilitadas por espectrômetros instalados em satélites, como o Herschel, e em aeronaves, como o SOFIA. As tecnologias aprimoram a capacidade da espectroscopia infravermelha em analisar a composição química de atmosferas planetárias e do meio interestelar. As moléculas detectadas variam desde diatômicas até espécies com mais de 10 átomos, incluindo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs), que têm sido identificados como particularmente abundantes na atmosfera de Titã, a maior lua de Saturno (BARONE, BICZYSKO, & PUZZARINI, 2015). Os PAHs são de grande interesse para a astroquímica (LIMÃO-VIEIRA, 2012), (JOBLIN, 2011) e (HARDEGREE-ULLMAN, 2014) e há evidências que sugerem a presença dessas moléculas em diversos ambientes espaciais, incluindo o meio interestelar, cometas e até mesmo em gelo interestelar (BARONE, BICZYSKO, & PUZZARINI, 2015), (FREIDZON, VALIEV, & BEREZHNOY, 2014) e (CLAIREMIDI, 2004). Essas descobertas contribuíram significativamente para a compreensão da química cósmica e dos processos que ocorrem em diferentes ambientes no universo.

Nos últimos anos, muitos compostos sulfurosos interestelares foram identificados na fase gasosa (MILLAR & HERBST, 1990). Em contraste, nas regiões escuras do meio interestelar, apenas OCS e, de forma provisória, SO₂ foram reconhecidos (PALUMBO, GEBALLE, & TIELENS, 1997) e (BOOGERT, 1997). Apesar disso, o H₂S tem sido destacado como uma espécie fundamental na química dos gelos interestelares e há suspeitas de que ele possa ser um dos responsáveis pela redução da abundância de enxofre na fase gasosa em regiões densas (escuras) (ESPLUGUES, 2014), (HOLDSHIP, 2016) e (DANILOVICH, DECIN, & VAN DE SANDE, 2018). Estudos experimentais mostraram que uma ampla gama de reações de superfície envolvendo H₂S como reagente podem ocorrer (GAROZZO, 2010), (JIMÉNEZ-ESCOBAR & CARO, 2011), (CHEN Y.-J. e., 2014) e (KAŇUCHOVÁ, 2017).

Além de sua presença no espaço interestelar, diversas moléculas contendo enxofre, como H_2S , SO_2 e OCS , foram detectadas em caudas de cometas. No núcleo do Cometa 67P/Churyumov–Gerasimenko, por exemplo, foram identificados CH_3SH e $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ utilizando o espectrômetro de massa do módulo de pouso da missão Rosetta (ALTWEGG, 2017). A química do enxofre também é ativa nas nuvens dos quatro planetas gigantes do nosso sistema solar (Júpiter, Saturno, Urano e Netuno), na atmosfera de Vênus e em várias luas geladas, como Europa. Ademais, o enxofre é um dos principais elementos biogênicos e faz parte da composição do aminoácido cisteína, que é encontrado na biologia da Terra (MONTMERLE, 2006).

Experimentos laboratoriais devem ser capazes de identificar possíveis moléculas sulfurosas candidatas para investigações astronômicas, mas atualmente há uma falta de dados fundamentais para guiar esse tipo de pesquisa (BLAKE, 1994). Recentemente, no entanto, novos estudos laboratoriais sobre H_2S e quatro moléculas orgânicas contendo enxofre, conhecidas como tiois (abreviadas como RSH , sendo R um grupo hidrocarboneto), apresentaram resultados inovadores para tiois sólidos. Esses estudos focaram em tiois nos quais R é representado pelos grupos $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ e $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, correspondendo aos grupos metil, etil, 1-propil e 2-propil, respectivamente (HUDSON & GERAKINES, 2018).

A astroquímica envolve observações espectroscópicas e modelagem em investigações teóricas ou experimentais com a finalidade de explicar a origem e abundância das moléculas detectadas. Portanto, é um amplo campo de pesquisa que não pode ser exaurido por apenas um tipo de abordagem (HERBST & YATES JR, 2013) e (BROWN, 2014). O crescente interesse por esta área requer uma consideração mais profunda, principalmente com relação ao papel desempenhado pelos cálculos da mecânica quântica (quantum mechanics - QM) em caracterizações espectroscópicas que são uma ferramenta de valioso suporte nas observações astronômicas. Vários químicos quânticos forneceram contribuições notáveis neste sentido como desenvolvimento e aplicação de esquemas compostos que combinam cálculos altamente precisos (métodos *ab initio*) com correções sistemáticas para efeitos relativísticos, de correlação eletrônica e de movimento nuclear. Integração da mecânica quântica com espectroscopia rotacional e vibracional: Automatização e protocolos eficientes para sistemas médios a grandes: Validação com dados experimentais: Aplicações diretas à astroquímica e química prebiótica: (BARONE, BICZYSKO, & PUZZARINI, 2015), (HERBST & YATES JR, 2013), (BROWN, 2014) e (HUDSON & GERAKINES, 2018).

B) Interações Fracas

Uma ligação covalente é geralmente definida pela forte atração direcionada entre dois átomos que compartilham um par de elétrons. A direcionalidade dessa ligação pode ser compreendida através da hibridização dos orbitais atômicos e das interações entre ligações adjacentes. Essa abordagem, portanto, reflete a complexidade das estruturas e materiais moleculares (PAULING, 1960) e (GILLESPIE, 2008). Por outro lado, uma ligação iônica se origina da atração eletrostática entre íons de cargas opostas, caracterizando-se como não direcional.

Na prática, nenhuma ligação diatômica é exclusivamente covalente ou iônica, mas sim uma combinação de ambas (JAROWSKI & MO, 2014). A proporção da covalência em uma ligação química influencia a intensidade de sua direcionalidade. Além disso, as interações iônicas podem ser afetadas por dipolos locais, conferindo-lhes certa direcionalidade. De forma geral as propriedades da ligação iônica podem ser explicadas pela física clássica, enquanto que a compreensão da ligação covalente envolve conceitos da mecânica quântica.

Diferentemente das ligações químicas que ocorrem dentro de uma molécula, as interações intermoleculares não-covalentes são geralmente mais fracas e não direcionais, como sugere o próprio termo "não-covalente". No entanto, essas interações podem, em conjunto, exercer uma influência significativa na estrutura e nas propriedades dos materiais em escalas macroscópica, mesoscópica e nano, além de afetarem agregações entre proteínas e interações ligante-proteína (HOBZA & MÜLLER-DETHLEFS, 2010), (STONE, 2013), (ARUNAN, 2013), (ALVAREZ, 2013), (LU, 2009) e (HARDEGGER, 2011). Dependendo da natureza dos elementos envolvidos, as ligações não-covalentes podem ser classificadas em diferentes tipos, como ligações de hidrogênio, ligações de halogênio, ligações calcogênicas, ligações pnictogênicas, interações íon- π , empilhamento π/π , entre outras (PRAMANIK S. &, 2020), (GEIM, 2013), (SCHEINER, 1997), (JEFFREY G. A., 1997). Compreender as forças físicas que regem essas interações é crucial para desvendar os mecanismos que influenciam o empilhamento de pares de bases no DNA, a inibição de enzimas por medicamentos, o dobramento de proteínas, a automontagem molecular e a organização de cristais em nanopartículas e sólidos orgânicos. Esse conhecimento pode ser utilizado para desenvolver campos de força que são aplicados em simulações *in silico* de processos biológicos e químicos, por exemplo (KUKOL, 2008.).

O conhecimento do tipo de energia e das propriedades geométricas das interações intra e intermoleculares governa o reconhecimento intermolecular e depende do estado de agregação da substância. A avaliação quantitativa de interações intermoleculares fracas tem apresentado evidências crescentes da relevância das interações baseadas em cavidades π em tetréis, calcogênicos e também pnictogênicos (PRAMANIK S. &, 2020). Do ponto de vista atual, a importância destas interações fica evidenciada pelas fortes implicações na área de materiais e ciências aplicadas, em termos de compreensão da correlação estrutura-propriedade nas propriedades mecânicas, ópticas e elétricas da matéria (KARTON, SYLVETSKY, & MARTIN, 2017).

As interações não ligantes incluem, principalmente, interações eletrostáticas atrativas, indutivas (polarização) e dispersivas (forças de van der Waals), além da interação de troca de Pauli, que é frequentemente repulsiva e, em geral, não direcional. As interações de van der Waals são forças intermoleculares que resultam de flutuações momentâneas das densidades eletrônicas em átomos ou moléculas. Essas interações podem ser entre dipolos induzidos (dispersão de London), entre moléculas polarizadas (interações dipolo-dipolo) e induzidas por moléculas polares em átomos ou moléculas neutras (forças dipolo induzido-dipolo) (GEIM, 2013).

As interações de van der Waals, incluindo as interações fortes e direcionais envolvendo calcogênicos (oxigênio, enxofre, selênio, e telúrio), são fenômenos fundamentais na química e física de materiais. Essas interações desempenham um papel crucial na estabilidade estrutural e nas

propriedades eletrônicas de compostos moleculares e materiais de baixa dimensionalidade (GEIM, 2013).

Uma exceção importante é a ligação de hidrogênio, que se refere ao tipo $A-H\cdots D$ de interações que ocorrem ao longo do espaço e desempenham um papel crucial tanto nas estruturas e propriedades moleculares quanto em processos químicos e biológicos (SCHEINER, 1997), (JEFFREY G. A., 1997), (DESIRAJU & STEINER, 2001), (MINGOS, 2017) e (GRABOWSKI S. J., 2011). Embora a natureza das ligações de hidrogênio ainda seja objeto de debate, existe um consenso de que elas são majoritariamente eletrostáticas, com contribuições covalentes menores (GILLI & GILLI, 2000), sendo esta última responsável pela direcionalidade da ligação. A covalência surge do efeito de transferência de carga (charge transfer - CT) ou hiperconjugação, resultante da sobreposição entre um orbital ocupado em uma extremidade e um orbital virtual na outra, o que confere uma característica direcional a essas interações (GRABOWSKI S. J., 2011), (ISAACS, 1999), (GORDON & JENSEN, 1996), (GUERRA, BICKELHAUPT, & BAERENDS, 2004), (MO Y. e., 2014), (GUAN & MO, 2014), (MO Y. , 2012) e (ALABUGIN, 2003).

Além das ligações de hidrogênio, diversos outros tipos de ligações fracas foram identificadas e analisadas, como as interações de bases de Lewis com moléculas que contêm elementos do grupo VIIA (ligações de halogênio) (METRANGOLO P. e., 2005), (METRANGOLO & RESNATI, 2008), (PRIIMAGI A. e., 2013), (POLITZER P. e., 2007), (AUFFINGER, 2004), (CLARK T. e., 2007), (WANG C. e., 2014), (VOTH, 2009) e (TAWFIK & DONALD, 2014), entre bases de Lewis e elementos do grupo VIA (ligações calcogênicas) (SANZ, YÁÑEZ, & MÓ, 2002), (IWAOKA, TAKEMOTO, & TOMODA, 2002), (WERZ, GLEITER, & ROMINGER, 2002), e (BLEIHOLDER, 2006) e entre bases de Lewis e elementos do grupo VA (ligações pnícogênicas) (GUAN & MO, 2014), (SCHEINER, 2013), (ZAHN, 2011) e (DEL BENE, 2013). Diferentemente das ligações de hidrogênio, que envolvem a aproximação de uma base de Lewis a um átomo de hidrogênio com carga positiva, uma ligação de halogênio se forma entre uma base de Lewis e um átomo de halogênio, que possui uma carga negativa parcial. Essa interação estabilizadora pode parecer surpreendente à primeira vista. No entanto, estudos teóricos recentes mostraram que, embora um átomo de halogênio (X) não apresente uma carga positiva parcial, ele possui uma região de potencial eletrostático positivo na extremidade de seu par isolado, na direção oposta ao eixo C–X. Essa região é conhecida como "buraco- σ " (CLARK T. e., 2007), (CLARK T. , 2013) e (POLITZER, MURRAY, & CLARK, 2013), que pode ser visualizada como uma área de carga positiva cercada por uma camada de carga negativa ao longo da ligação C–X. Essa região positiva permite que o átomo de halogênio atraia uma base de Lewis com carga negativa parcial e aceite elétrons, resultando na formação de uma ligação de halogênio. Além disso, o átomo de halogênio X pode atuar como uma base de Lewis na direção perpendicular ao "buraco- σ " ao longo da ligação C–X.

A presença de buracos σ indica que, em ligações de halogênio (e em outros tipos de ligações), a atração eletrostática é tão direcional quanto a interação de transferência de carga (POLITZER, MURRAY, & CLARK, 2010). Observa-se que interações fortes e direcionais, como as entre calcogênios, ligações de halogênio ou interações entre fósforos, foram investigadas como conectores em sistemas de automontagem (METRANGOLO & RESNATI, 2008), (PHILP &

STODDART, 1996), (LEHN J.-M. , 2002) e (WATT, COLLINS, & JOHNSON, 2013). Os sistemas de automontagem são processos espontâneos pelos quais moléculas ou partículas organizam-se em estruturas ordenadas sem intervenção externa significativa. Esse fenômeno é guiado por interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals, interações hidrofóbicas e eletrostáticas. A automontagem ocorre em diversas escalas, desde o nível molecular até nano e microescala, sendo essencial em processos biológicos, como a formação de membranas celulares, e em aplicações tecnológicas, como o design de nanomateriais (WHITESIDES, 2002).

A automontagem é um processo termodinamicamente favorável, no qual os componentes do sistema alcançam um estado de energia mínima por meio da formação de estruturas organizadas. O sistema é regido por dois princípios principais: reversibilidade e minimização de energia livre. No primeiro as interações envolvidas são geralmente não covalentes, permitindo a dissociação e reassociação dinâmica das unidades até que uma configuração estável seja alcançada. No segundo o sistema busca um estado de baixa energia livre, nas quais as interações entre as unidades individuais são otimizadas (LEHN J. M., 1995), (ISRAELACHVIL, 2011). Esses sistemas podem ser divididos em duas categorias principais, a automontagem estática que produz estruturas estáveis e permanentes, como nas micelas formadas por surfactantes em solução e a automontagem dinâmica que produz estruturas que se reorganizam continuamente em resposta a estímulos externos como nas vesículas lipídicas em sistemas biológicos (WHITESIDES, 2002), (ZHANG, 2003).

Os calcogênios (grupo 16 da tabela periódica: oxigênio, enxofre, selênio e telúrio) exibem interações direcionais também pela presença buracos σ . Essas interações permitem ligações específicas entre átomos de calcogênios e espécies nucleofílicas. Sistemas baseados em calcogênios têm sido usados na construção de redes supramoleculares e em materiais 2D, como calcogenetos de metais de transição (e.g., MoS_2) (GLEITER, 2018).

As interações entre fósforos surgem devido à a sua capacidade de formar ligações direcionais baseadas em pares isolados e orbitais d. O fósforo pode atuar tanto como doador quanto como aceitador de ligações em sistemas supramoleculares. O fósforo forma interações específicas com átomos eletronegativos (e.g., oxigênio, nitrogênio) ou outros átomos de fósforo. Essas interações são particularmente úteis na construção de redes supramoleculares e complexos metálicos. Interações fósforo-fósforo têm sido usadas em materiais semicondutores e catálise, além de desempenharem um papel importante na química de coordenação e na criação de estruturas dendríticas (MATVEEVA, 2019).

Embora as ligações de halogênio tendam a ser lineares ou quase lineares, e as ligações de hidrogênio sejam mais propensas a não serem lineares, Politzer e colaboradores demonstraram que ambas são subconjuntos de interações relacionadas aos buracos σ , caracterizando-se como interações não covalentes regidas eletrostaticamente (SHIELDS, MURRAY, & POLITZER, 2010) e (GRABOWSKI S. J., 2013)². Bauza e seus colegas analisaram o banco de dados estrutural de Cambridge (Cambridge Structural Database - CSD) para avaliar a importância relativa das ligações de halogênio, calcogênio e pnicoênio (BAUZÁ, 2013). Os autores afirmaram que todos esses tipos de interações podem ser compreendidos por meio dos efeitos eletrostáticos associados à

presença de buracos σ , mas descobriram que uma ligação de halogênio é energeticamente mais favorável quando o doador de elétrons é uma amina, enquanto uma ligação pnícogênica tende a ser mais forte quando a base de Lewis é um sistema σ , como o benzeno.

A diferença na geometria das ligações de halogênio e das ligações de hidrogênio decorre das propriedades eletrônicas e estruturais de seus participantes. A tendência de as ligações de halogênio serem lineares ou quase lineares, enquanto as ligações de hidrogênio frequentemente apresentam geometria angular, está relacionada a fatores como anisotropia da densidade eletrônica, polaridade e efeitos direcionais das interações intermoleculares (JEFFREY G. A., 1997), (POLITZER P. &, 2004).

As ligações de hidrogênio são interações atraentes que ocorrem entre um átomo de hidrogênio ligado a um doador fortemente eletronegativo (como N, O ou F) e um aceptor contendo pares de elétrons não ligantes. A razão para a não-linearidade é porque a densidade eletrônica em torno do hidrogênio ligado ao átomo eletronegativo não é tão anisotrópica quanto no caso dos halogênios. Como resultado, as forças de ligação de hidrogênio são menos direcionais. Além disso, a interação compete com a repulsão entre os pares de elétrons não ligantes do aceptor e os orbitais do doador, resultando em ângulos que variam frequentemente entre 130° e 180° . A geometria não-linear também permite maior flexibilidade estrutural, facilitando interações intermoleculares em sistemas biológicos e materiais complexos. Ligações de hidrogênio em água (H_2O) apresentam ângulos amplos (cerca de $104,5^\circ$). Em proteínas e ácidos nucleicos, como o DNA, as ligações de hidrogênio são frequentemente angulares devido à geometria dos grupos NH e CO envolvidos (DESIRAJU G. R., 2001), (JEFFREY G. A., 1997).

Utilizando NH_3 como um doador universal de elétrons, Scheiner e seus colaboradores inicialmente compararam a sensibilidade angular das ligações de hidrogênio, halogênio, calcogênio e pnícogênio (SCHEINER, 2013), (SCHEINER, 2013) e (ADHIKARI & SCHEINER, 2012). Eles descobriram que os complexos $\text{FA} \cdots \text{NH}_3$ (onde $\text{A} = \text{PH}_2$, SH e Cl) apresentam forte anisotropia, sendo mais sensíveis a distorções angulares do que as ligações de hidrogênio. A análise subsequente de decomposição de energia indicou que essa tendência à linearidade é resultado da repulsão de troca, em vez de ser atribuída a fatores eletrostáticos.

As abordagens de decomposição de energia geralmente se dividem em duas categorias. A primeira é baseada na teoria de perturbação, com o método da teoria de perturbação adaptada à simetria (symmetry adapted perturbation theory - SAPT) (SZALEWICZ & JEZIORSKI, 1979), (CHAŁASIŃSKI & SZCZEŚNIAK, 1988), (JEZIORSKI, MOSZYNSKI, & SZALEWICZ, 1994), (WILLIAMS & CHABALOWSKI, 2001) e (HEßELMANN & JANSEN, 2002) como uma abordagem representativa. Embora o método SAPT considere diretamente a correlação eletrônica, ele não inclui um termo de energia específico para o efeito de transferência de carga, uma vez que a energia de interação é decomposta em correções ordenadas para a função de onda do produto dos monômeros. Recentemente, foi proposta uma tentativa de derivar a interação de transferência de carga como um termo separado na estrutura SAPT, mas esse esquema carece do rigor da teoria original (STONE & MISQUITTA, 2009). Vale ressaltar que Scheiner e colaboradores realizaram seus estudos com base nas análises SAPT (ADHIKARI & SCHEINER, 2012).

A segunda categoria abrange métodos supramoleculares, que normalmente começam com uma superposição de densidade simples e derivam as contribuições de energia por meio da exclusão de blocos selecionados da matriz de Fock do complexo (KITAURA & MOROKUMA, 1976), (MOROKUMA, 1977), (ZIEGLER & RAUK, 1977), (BAGUS, HERMANN, & BAUSCHLICHER JR, 1984), (STEVENS & FINK, 1987), (GLENDEINING & STREITWIESER, 1994), (CHEN & GORDON, 1996), (VAN DER VAART & MERZ, 1999), (MO, GAO, & PEYERIMHOFF, 2000), (REINHARDT, PIQUEMAL, & SAVIN, 2008), (WU, AYERS, & ZHANG, 2009) e (HUMMELSHØJ, 2009). O método de decomposição de energia block-localized wave (BLW) se insere nessa última categoria, mas não exclui nenhum elemento da matriz e possui a capacidade única de derivar uma geometria otimizada onde a transferência de carga é completamente eliminada. A geometria resultante da otimização BLW corresponde a "um estado de van der Waals", o qual pode ser analisado em termos de distâncias e energias típicas de van der Waals.

C) Métodos Ab Initio em Estudos de Ligações Fracas

As interações de van der Waals abrangem uma área significativa quando se trata de interações intermoleculares (HERMANN, DISTASIO JR, & TKATCHENKO, 2017), (SINNOKROT & SHERRILL, 2006) e (STÖHR, VAN VOORHIS, & TKATCHENKO, 2019). Essas interações ganharam atenção substancial tanto teórica quanto experimental, pois fornecem uma plataforma valiosa para expandir e refinar métodos computacionais. No entanto, um aspecto particularmente intrigante reside na compreensão das limitações dos métodos teóricos na compreensão dessas interações (AL-HAMDANI & TKATCHENKO, 2019), (JOHNSON, MACKIE, & DILABIO, 2009) e (SHERRILL, TAKATANI, & HOHENSTEIN, 2009). Na tabela 1 são descritos os problemas dos métodos Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) e Coupled Cluster Single Double and Triple CCSD(T) como exemplo dessas limitações, apesar de haver um grande leque de outros possíveis métodos para o tratamento de interações de van der Waals como a Teoria do Funcional de Densidade (Density Functional Theory - DFT), SAPT, aproximação de fase aleatória (random phase approximation - RPA), e difusão de Monte Carlo (diffusion Monte Carlo - DMC).

Para entendermos a tabela 1, a seguir precisamos definir alguns temas. O primeiro deles trata de como a deficiência do método Hartree-Fock (HF) está relacionada à correlação eletrônica, originária do próprio formalismo Hartree-Fock. A energia de correlação (E_{corr}) advém de correções para as aproximações das energias cinética e de interação entre núcleo e elétrons (LÖWDIN, 1958.) e é definida por:

$$E_{corr} = E_{exact} - E_{RHF} \quad (1)$$

como a diferença entre a energia não relativística exata (E_{exact}), obtida pela resolução da equação de Schrödinger e a energia restrita de Hartree-Fock (E_{RHF}) para um grupo de bases completo.

Tabela 1 - Visão geral dos métodos baseados em funções de onda que podem ser usados para previsões ab initio das propriedades físico-químicas proposta por Tkatchenko e colaboradores (AL-HAMDANI & TKATCHENKO, 2019), (JOHNSON, MACKIE, & DILABIO, 2009) e (SHERRILL, TAKATANI, & HOHENSTEIN, 2009).

Método	Interações	Convergência do grupo de base / Escalonamento com tamanho do sistema N	Comentários
CCSD(T)	• recupera efetivamente a correlação dinâmica e, portanto, a dispersão • não aditividade incluída na correção da dispersão • normalmente baseada no determinante HF e, portanto, sem correlação estática	• lento e escalona com N⁷ • resultados são frequentemente estimados na forma de $\Delta\text{CCSD(T)}$, que é baseada na correção CCSD(T) para energias MP2 extrapoladas para CBS • pode ser melhorado usando fatores de correlação explícita (F12) (TEW, 2021) que dão uma descrição melhor das cúspides eletrônicas	• difícil de aplicar a sistemas com mais de 50 átomos e um conjunto de bases não são viáveis para CCSD(T) • funções difusas no conjunto de bases são importantes para prever com precisão interações não covalentes
MP2	• Parte da correlação dinâmica de excitações duplas desacopladas derivadas da teoria de perturbação de 2ª ordem produz efetivamente dispersão de pares de átomos • sem correção de 2ª ordem e, portanto, não pode levar em conta a não aditividade na dispersão	• Escalona com N⁵. • Lento e normalmente requer extrapolação para o limite CBS, semelhante ao CCSD(T) • A convergência do conjunto de bases pode ser melhorada usando fatores de correlação explícitos • implementações de ondas planas estão disponíveis	• superestima fortemente as interações de empilhamento/superposição $\pi - \pi$ e não é aplicável a sistemas de pequenos intervalos • depende do cancelamento de erros de truncamento de 2ª ordem e da negligência de termos de ordem superior

Ao estudar os efeitos da correlação e desenvolver métodos para tratá-los (MOK, NEUMANN, & HANDY, 1996), descobriu-se ser útil subdividir essa energia como

$$E_{corr} = E_{cdyn} + E_{cstat}, \tag{2}$$

onde a energia de correlação dinâmica (E_{cdyn}) que está associada à correlação instantânea entre os elétrons decorrentes de sua mútua repulsão coulômbica, surge da incapacidade da teoria *HF* de modelar cúspides inter eletrônicas (KATO, 1957) e interações de dispersão, (LONDON, 2000), (VAN LENTHE, DUIJNEVELDT-VAN DEVAN RIJDT, & VAN DUIJNEVELDT, 1987) e a energia de correlação estática (E_{cstat}) (também chamada de não-dinâmica, correlação de quase degenerescência, ou de primeira ordem) surge de degenerescências quase absolutas de Hartree–Fock e orbitais virtuais. Sistemas com significativa E_{cstat} não são adequadamente descritos por um determinante único de Slater e tem caráter multi referencial. Normalmente, eles têm ligações alongadas ou múltiplas, orbitais degenerados parcialmente ocupados, ou estão excitados eletronicamente (TRUHLAR, 2007). Métodos do tipo RPA e acoplamento de pares de singlete em grupo com correlação DFT podem melhorar a descrição desses sistemas com E_{cstat} (GOERIGK & GRIMME, 2014) e (ALIPOUR, 2014). Os funcionais duplos híbridos de troca e correlação separados pela distância (range separated double hybrid–RSDH) podem oferecer maneiras de reduzir ou eliminar erros de auto interação para espectros ópticos e correção de dispersão de longo alcance (MESTER & KALLAY, 2021) e (SANTRA, CALINSKY, & MARTIN, 2022).

DFT tradicional não descreve corretamente excitações eletrônicas em sistemas devido a limitações no tratamento de estados excitados. Em particular, os problemas com funcionais padrão como LDA (local density approximation) e GGA (generalized gradient approximation), subestimam os gaps de energia, levando a erros na previsão de espectros ópticos. Eles não tratam adequadamente efeitos de correlação eletrônica a longo alcance, resultando em erros em sistemas como moléculas orgânicas grandes, complexos metálicos e materiais semicondutores. Em sistemas com fortes interações π - π ou interações de van der Waals, a dispersão afeta a estrutura eletrônica e, conseqüentemente, os espectros ópticos. Funcionais híbridos, como B3LYP, incluem uma fração de troca exata de Hartree-Fock e melhoram as previsões de espectros. Métodos como TDDFT (teoria do funcional de densidade dependente do tempo) são usados para calcular transições eletrônicas e espectros ópticos. No entanto, sua precisão depende do funcional usado. Correções de dispersão são cruciais para capturar interações de van der Waals e forças intermoleculares, que são amplamente baseadas na correlação eletrônica. Correções empíricas de dispersão (DFT-D) adicionam termos de correção empíricos (e.g., DFT-D2, DFT-D3) para incluir efeitos dispersivos (MARTIN & SANTRA, 2020). Funcionais de longo alcance: Funcionais como ω B97X-D e CAM-B3LYP incluem correções baseadas em separação de longo alcance para capturar interações de dispersão em sistemas grandes (KALAI & TOULOUSE, 2018). Métodos não empíricos como os funcionais de correlação RPA, que tratam explicitamente correções de dispersão com base em cálculos mais rigorosos. Por exemplo, correções de dispersão melhoram a descrição de excitações eletrônicas em moléculas aromáticas e cristais moleculares. Funcionais RS (range separated), como o CAM-B3LYP, têm sido usados nas últimas décadas, permitindo a introdução dos DH.

A exploração do espectro vibracional desses sistemas surgiu como um campo que requer tratamentos precisos e acurados. Ao investigar minuciosamente a interação intermolecular dentro dos dímeros de H₂O e H₂S, os pesquisadores conseguiram avaliar a eficácia de métodos avançados e precisos (KRAKA, ZOU, & TAO, 2020) e (MARTINS, 2020). Tais estudos contribuem para o avanço da compreensão e fornecem informações valiosas para um maior desenvolvimento nesta área.

Estudos teóricos de nível mais elevado das interações fracas são geralmente dispendiosos do ponto de vista computacional (AL-HAMDANI & TKATCHENKO, 2019), (JOHNSON, MACKIE, & DILABIO, 2009) e (SHERRILL, TAKATANI, & HOHENSTEIN, 2009), mesmo no caso de moléculas pequenas. Entretanto uma nova classe de métodos oriundos da teoria do funcional de densidade, os funcionais duplos híbridos (double hybrid - DH), que surgiram nas últimas décadas (CALBO, 2015) e (BREMONT, 2016) encontraram aplicações consideráveis onde o modo vibracional, usando DH, é perfeitamente adequado para analisar as vibrações. A Tabela 2 apresenta os resultados de Martin e Santra (MARTIN & SANTRA, 2020) para o desvio médio absoluto ponderado tipo 2 (weighted mean absolute deviation, type 2 - WTMA2) e o desvio médio absoluto (mean absolute difference - MAD) para o (general main-group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions database, 55 subsets – GMTKN55) seus cinco subgrupos de quase 1500 tipos de energia distintas distribuídas em 55 conjunto de problemas diferentes, totalizando 2.459 cálculos. Os cinco subgrupos de problemas foram agrupados nas seguintes categorias: energias de termoquímica básica (TQ), barreiras elevadas

(BE), reações de grandes moléculas (GM), reações intermoleculares (IM), e energia conformacional (Conf), principalmente dirigidas por interações não-covalentes intramoleculares (GOERIGK L. e., 2017). A Tabela 2 é escrita em ordem crescente de erro *WTMAD2*.

Desvio Médio Absoluto Ponderado tipo 2 (WTMAD2)

Essa é uma métrica desenvolvida para comparar métodos de química quântica, levando em conta diferentes conjuntos de dados com pesos relativos à sua energia média de referência.

A equação geral é:

$$WTMAD2 = \frac{1}{\sum_k N_k \bar{E}_k} \sum_k \sum_{i=1}^{N_k} \bar{E}_k \cdot |x_{i,k} - r_{i,k}| \quad (3)$$

k : índice que percorre os diferentes subconjuntos de um banco de dados (por exemplo, diferentes tipos de interações químicas ou propriedades moleculares);

N_k : número de entradas no subconjunto k ;

$\bar{E}_k$: energia de referência média do subconjunto k (serve como fator de ponderação);

$x_{i,k}$: valor calculado para a i -ésima entrada do subconjunto k ;

$r_{i,k}$: valor de referência correspondente à i -ésima entrada do subconjunto k .

O WTMAD2 busca corrigir o fato de que diferentes tipos de interações (como ligações fortes, fracas, barreiras de reação) têm escalas de energia muito diferentes. Ele evita que conjuntos com maiores desvios dominem a média global de forma injusta.

Desvio Médio Absoluto (MAD)

O MAD é uma medida estatística simples da média dos desvios absolutos entre valores previstos x_i e valores de referência (ou reais) r_i :

$$MAD = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |x_i - r_i| \quad (4)$$

N : número total de observações;

x_i : valor predito (por um modelo, por exemplo);

r_i : valor de referência (valor experimental ou de alta precisão).

Os funcionais DH, que são uma classe de funcionais duplos híbridos na teoria do funcional de densidade, podem alcançar uma precisão significativamente superior à de métodos tradicionais de DFT em áreas como cinética química, interações não-covalentes e termoquímica (MARTIN & SANTRA, 2020). Além disso, eles requerem apenas um número reduzido de parâmetros empíricos, adequados para uma variedade de sistemas e propriedades que não foram considerados na sua parametrização, demonstrando, assim, um desempenho superior.

Tabela 2 - Erros estatísticos (kcal/mol) para o GMTKN55 e seus cinco subgrupos de níveis mais elevados para vários funcionais DFT, agrupados por degraus descendentes na escada de Jacó. Linhas horizontais sólidas separam os degraus. Na primeira coluna está o WTMAD2 (kcal/mol) para a base de dados MOBH35 (metal-organic barrier Heights), para 35 reações organometálicas de referência, reportado no artigo original de **(MARTIN & SANTRA, 2020)**.

Funcionais	WTMAD2	TQ	BE	GM	Conf	IM	MAD
ωB97M(2)	2,19	0,44	0,26	0,42	0,58	0,49	1,9
xrevDSD-PBEP86-D4	2,26	0,56	0,27	0,52	0,43	0,47	–
revDSD-PBEP86-D4	2,33	0,56	0,31	0,58	0,41	0,48	1,5
revDOD-PBEP86-D4	2,36	0,59	0,3	0,59	0,41	0,47	1,4
revDSD-PBEP86-D3	2,42	0,54	0,31	0,55	0,46	0,57	1,7
revDSD-PBEP86-NL[45]	2,44	0,55	0,3	0,55	0,47	0,57	–
revDSD-PBE-D4	2,46	0,65	0,35	0,53	0,43	0,5	1,7
revDSD-BLYP-D3	2,48	0,57	0,32	0,57	0,47	0,55	2
revDSD-BLYP-D4	2,59	0,57	0,34	0,58	0,48	0,62	1,8
DSD-SCAN-D4	2,64	0,6	0,4	0,62	0,45	0,56	1,6
DSD-PBE-D4	2,64	0,61	0,39	0,56	0,53	0,54	2,4c
DSD-PBEP86-NL	2,64	0,58	0,4	0,57	0,54	0,56	2,1
DSD-PBEP86-D4	2,65	0,54	0,37	0,63	0,55	0,56	1,9
revDSD-PBEP86-D4	2,7	0,64	0,31	0,45	0,78	0,52	1,6
revωB97X-2	2,8	0,58	0,37	0,58	0,5	0,77	2,3b
DSD-BLYP-D4	2,83	0,58	0,38	0,59	0,68	0,6	3,3
B2NC-PLYP-D3	2,96	0,63	0,5	0,61	0,62	0,6	1,8
noDispSDSCAN69	2,98	0,58	0,52	0,67	0,48	0,73	2,6
ωB97X-2(TQ)	2,98	0,59	0,36	0,59	0,5	0,93	2,4b
DSD-PBEP86-D3	3,1	0,55	0,45	0,49	0,65	0,97	2,2
B2GP-PLYP-D2	3,14	0,65	0,43	0,57	0,8	0,7	–
DSD-PBE-D3	3,17	0,66	0,41	0,54	0,73	0,83	2,4
B2GP-PLYP-D3	3,19	0,63	0,42	0,66	0,64	0,85	2,3
DSD-BLYP-D3	3,21	0,61	0,34	0,74	0,69	0,82	2,6
SOS0-PBE0-2-D3	3,46	0,75	0,55	0,85	0,67	0,65	1,7
B2NC-PLYP(noD)	3,56	0,65	0,48	0,69	0,76	0,99	1,7
SCS-dRPA75-D3BJ	3,58	1,03	0,38	0,51	0,87	0,8	–
B2PLYP-D3	3,9	0,79	0,63	0,96	0,74	0,78	3
SOS1-PBE-QIDHD3	3,84	0,89	0,45	0,87	0,77	0,87	1,9
SCAN0-2	4,69	0,98	0,66	1,08	0,95	1,03	2,9
ωB97M-V	3,29	0,73	0,45	0,64	0,9	0,57	1,7
ωB97M-D3	3,76	0,74	0,41	0,82	0,89	0,9	1,9
ωB97X-V	3,96	1,02	0,56	1,07	0,73	0,58	2
ωB97X-D3	4,39	1,08	0,49	0,92	0,88	1,01	2,3
CAM-B3LYP-D3	5,32	1,13	0,88	1,26	1,24	0,81	2,4c
LC-ωPBEh-D3	5,49	1,32	0,95	1,24	1,13	0,84	–
revM11	5,73	1,12	0,76	1,28	1,61	0,95	2,7b
M11	6,42	0,96	0,57	1,1	2,54	1,25	2,7
CAM-QTP00-D3	6,48	1,65	1,08	1,28	1,28	1,2	4,5
CAM-QTP01-D3	6,81	1,26	0,94	1,21	1,81	1,6	2,6
CAM-QTP02-D3	7,3	1,32	0,92	1,27	1,91	1,88	3,1
M06-2X	4,79	0,86	0,48	1,08	1,22	1,14	3,1
revM06	5,3	1,01	0,52	1,15	1,67	0,94	2,3b
revPBE0-D3	5,43	1,37	0,96	1,06	1,13	0,91	2,8
PW6B95-D3	5,49	1,05	0,79	1,49	1,31	0,86	2,4
BHandHLYP-D3	5,54	1,58	0,82	1,26	0,96	0,92	3,8
MN15-D3	5,77	1	0,52	1,02	2,13	1,11	2,5
SCAN0-D3	6,23	1,66	1,09	1,17	1,05	1,25	2,3
B3LYP-D3	6,5	1,31	1,14	1,66	1,15	1,24	3,8
PBE0-D3	6,55	1,38	1,21	1,37	1,26	1,34	2,6

SCAN0	7,69	1,64	1,03	1,32	1,71	1,99	2,3
M06-D3(0)	7,75	1,15	0,64	1,46	2,98	1,53	3,7
B97M-V	6,37	1,2	1	1,56	1,76	0,85	2,9
SCAN-D3	7,95	1,67	1,95	1,3	1,3	1,73	3,8
revTPSS-D3	8,42	1,94	2,04	1,77	1,33	1,35	4,4
TPSS-D3	9,14	1,84	2,14	2,02	1,61	1,53	4,4
revPBE-D3	8,34	1,77	2,04	1,71	1,55	1,27	5
B97-D3	8,61	1,82	1,73	2,28	1,54	1,24	5,4
rPBE-D3	10,42	2,06	2,3	1,61	1,57	2,89	–
PBE-D3	10,44	2,09	2,41	2,01	1,88	2,05	4,7
PBEsol-D3	14,28	2,91	3,11	2,25	3,12	2,88	–
SPW92	22,67	4,46	4,05	2,97	5,09	6,12	7.1c

D3 é a abreviação para D3(BJ)

Os funcionais DH, da primeira de quatro partes da tabela 2, apresentam os menores erros *WTMAD2*, pois conseguem reduzi-lo combinando diferentes abordagens da DFT e MP2. Os principais fatores que contribuem para essa redução do erro são a combinação de correlações de curto e longo alcance nos quais a correlação de curto alcance é bem descrita pelos funcionais semilocais da DFT (como PBE, BLYP, ou SCAN) e as correlações de longo alcance incluem interações de dispersão e efeitos de correlação estática, melhor capturada pelo termo MP2 ou variantes escalonadas de MP2; a inclusão de uma fração do intercâmbio exato da teoria de Hartree-Fock (HF Exchange) na construção do funcional que reduz o erro de auto interação, um problema em muitos funcionais DFT; correções de dispersão empíricas [ex.: D3(BJ), D4 ou NL - nonlocal corrections] que melhoram a descrição de interações fracas (como forças de van der Waals) e são cruciais para reduzir erros em sistemas com ligações intermoleculares; escalonamento diferenciado das componentes MP2 nos funcionais duplos híbridos corrigidos para a dispersão e escalonados por componentes de spin (dispersion-corrected, spin-component-scaled double hybrids - DSD), onde os termos de correlação MP2 são separados em contribuições de spin oposto, MP2-OS (opposite-spin), que captura melhor a correlação eletrônica e mesmo spin, MP2-SS (same-spin), que é reduzida ou até eliminada em alguns funcionais por poder superestimar a correlação, permitindo ajustes mais finos e melhora na precisão sem aumentar excessivamente o custo computacional; uso de orbitais Kohn-Sham (OKS) ajustados com diferentes proporções de funcional DFT como os funcionais XYG3-type e xDSD que melhoram a descrição da energia dos orbitais virtuais, tornando a contribuição MP2 mais confiável e otimização empírica a partir da diversidade de dados onde os melhores funcionais duplos híbridos [ex.: revDSD-PBEP86-D4, ω B97M(2)] foram ajustados usando grandes conjuntos de benchmarks como o GMTKN55, que cobre diversas reações químicas, interações intermoleculares e conformações moleculares em uma abordagem que assegura maior generalização e menor erro em diferentes classes de problemas (MARTIN & SANTRA, 2020).

O estudo das interações fracas desenvolveu-se notavelmente nas últimas décadas graças aos progressos alcançados, tanto nas técnicas experimentais geralmente baseadas na utilização de feixes moleculares cruzados, espectroscopia e laser, como nas metodologias teóricas de cálculo de curvas de energia potencial (DE AQUINO, 2018), (VILA H. V., 2012). A modelagem desses sistemas baseada nos primeiros princípios é uma fonte de compreensão de tendências e comportamentos fundamentais.

D) Ligação de Hidrogênio

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union Pure Applied Chemistry - IUPAC), introduziu recentemente uma nova definição para ligações de hidrogênio (SCHEINER, 2015). De acordo com esta definição, uma ligação de hidrogênio ocorre quando há uma interação atrativa entre um átomo de hidrogênio (de uma molécula ou fragmento molecular) rotulado como X-H, onde X é um elemento mais eletronegativo que H, e um átomo ou grupo de átomos na mesma molécula ou de uma molécula diferente, onde há evidência de formação de uma ligação (ARUNAN E, 2011). A força de uma ligação de hidrogênio é regulada pelas eletronegatividades de X e Y, em que Y é o átomo ou molécula com quem a ligação é formada, X-H...Y. Em geral, a força da ligação de hidrogênio aumenta à medida que os valores de eletronegatividade dos átomos doadores e receptores aumentam, particularmente nos elementos da segunda linha como oxigênio e nitrogênio.

Especificamente, ligações de hidrogênio envolvendo N-H...O, O-H...O, N-H...N e O-H...N são de grande importância em vários campos científicos, como química supramolecular, engenharia de cristais, design de materiais e estudo de biomoléculas. (JEFFREY & SAENGER, 2012), (JEFFREY & JEFFREY, 1997), (SCHEINER, 1997), (DESIRAJU & STEINER, 2001), (GRABOWSKI S. J., 2006), (GILLI & GILLI, 2009) e (HOBZA & MÜLLER-DETHLEFS, 2010). Além disso, os halogênios (F, Cl, Br e I) podem atuar como receptores de ligações de hidrogênio e formar ligações de hidrogênio mais fracas com grupos N-H, O-H e prótons C-H (DUNITZ & TAYLOR, 1997), (DUNITZ, 2004), (FREY, LEIST, & LEUTWYLER, 2006), (TOTH, 2007), (ZHU, 2008) e (KOLLER, 2010). Há ainda a possibilidade de formação de ligações de hidrogênio com outros calcogênios (particularmente enxofre e selênio), além do oxigênio, bem exploradas e documentadas na literatura (GREGORET, 1991), (PLATTS, HOWARD, & BRACKE, 1996) e (ALLEN, 1997). As eletronegatividades do enxofre (2,58) e do selênio (2,55) são menores em comparação com o oxigênio (3,44), mas comparáveis às do carbono (2,55), todas na escala Pauling.

E) Ligações de Hidrogênio Centradas no Enxofre

Embora o enxofre seja geralmente considerado como formador de ligações de hidrogênio fracas, conhecidas como ligações de hidrogênio centradas no enxofre (LHCE) devido à sua menor eletronegatividade, é intrigante que aminoácidos como a cisteína e a metionina, que contêm enxofre nas suas cadeias laterais para formar essas interações ocorram naturalmente. Na verdade, os bancos de dados de estrutura de proteínas demonstram que o enxofre pode formar muitas interações não covalentes, incluindo ligações de hidrogênio, que influenciam significativamente a estrutura e a função das proteínas (KOJASOY & TANTILLO, 2023), (ADHAV V. A., 2023) e (ADHAV & SAIKRISHNAN, 2023). Conforme Wennmohs e

colaboradores (WENNMOHS, STAEMMLER, & SCHINDLER, 2003), a força (fraca ou forte), a natureza (eletrostática ou dispersiva) e a direcionalidade (linear ou não linear) das LHCE ainda são assuntos de debate e requerem mais investigação em nível molecular. Assim, o estudo destes sistemas é importante para lançar mais luz sobre a natureza e as características dessas interações.

O dímero de sulfeto de hidrogênio ($\text{H}_2\text{S}\cdots\text{H}_2\text{S}$) serve como um sistema modelo simples para LHCE intermolecular. Neste caso, uma ligação de hidrogênio enxofre-hidrogênio ($\text{S}-\text{H}\cdots\text{S}$) é formada entre as duas unidades monoméricas.

O sulfeto de hidrogênio é conhecido por sua alta toxicidade, que pode causar irritação nos olhos e afetar os sistemas nervoso e respiratório (BEAUCHAMP, 1984). Esse gás pode ser encontrado tanto na natureza quanto em diversos setores industriais. Em fontes naturais, o sulfeto de hidrogênio é emitido por campos de petróleo e gás natural, águas subterrâneas, emissões vulcânicas e outras fontes semelhantes (HABEEB, 2018). Embora o gás natural seja geralmente considerado mais limpo do que os combustíveis fósseis como o petróleo e o carvão, ainda pode conter gases tóxicos como o dióxido de carbono (CO_2) e o próprio sulfeto de hidrogênio (H_2S) (ANDRIANI, 2020). Em ambientes industriais, o sulfeto de hidrogênio pode ser produzido durante processos de remoção química, lavagem de gases ácidos e sistemas de tratamento de efluentes, entre outros processos (PIKAAR, 2015). A ocorrência natural do sulfeto de hidrogênio é influenciada por diversas condições geológicas em diferentes ambientes.

Embora a maioria dos estudos sobre LHCE tenha se concentrado no oxigênio como um receptor de ligações de hidrogênio, há estudos de espectroscopia de infravermelho com isolamento de matriz indicando que o átomo de enxofre no metanotiol (MeSH) e no sulfeto de dimetila (DMS) também pode atuar como um potencial receptor de ligações de hidrogênio, embora mais fraco em comparação com o oxigênio. M. Wierzejewska (WIERZEJEWSKA M., 2000) demonstrou que o átomo de enxofre no DMS é um melhor receptor de ligações de hidrogênio do que o átomo de enxofre no dimetildissulfeto (DMDS) e no sulfeto de hidrogênio (H_2S), comparável ao átomo de oxigênio no dimetiléter (DME). Isto foi observado nos complexos binários $\text{DMS}\cdots\text{HNO}_3$ e $\text{DME}\cdots\text{HNO}_3$.

Além das ligações de hidrogênio intermoleculares $\text{S}-\text{H}\cdots\text{S}$ e $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$, LHCE intramoleculares são comumente observados em cristais. Fortes evidências espectroscópicas de LHCE intramoleculares vêm do estudo de microondas do tiodiglicol (TDG) resfriado a jato. Verificou-se que uma ligação de hidrogênio intramolecular $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$ confere uma estrutura altamente compacta e enovelada ao confômero mais estável do TDG (XU, 2004).

O enxofre também é capaz de formar ligações de hidrogênio do tipo $\text{S}-\text{H}\cdots\pi$, e do tipo $\text{N}-\text{H}\cdots\text{S}$ e $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$ com elétrons σ . Por exemplo, H_2S pode formar um forte complexo do tipo $\text{S}-\text{H}\cdots\pi$ com elétrons π de benzeno. A energia de ligação calculada para o dímero H_2S -benzeno no nível CCSD(T)/CBS é -2,85 kcal/mol, que é comparável às energias de ligação de hidrogênio $\text{O}-\text{H}\cdots\pi$ e $\text{N}-\text{H}\cdots\pi$, e quase o dobro da energia da ligação de hidrogênio $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$, 1,41 kcal/mol (CRITTENDEN, 2009).

As observações experimentais nas LHCE levaram à adoção de várias abordagens teóricas como HF, DFT, MP2, AEM, SAPT, principalmente na compreensão da direcionalidade,

da natureza e das energias das ligações de hidrogênio associadas as LHCE (WIERZEJEWSKA & SAŁDYKA, 2004), (CABALEIRO-LAGO & RODRÍGUEZ-OTERO, 2002), (VILA & MOSQUERA, 2006) e (KAUR, 2014). Por exemplo, Platts e colaboradores conduziu um estudo teórico detalhado (PLATTS, HOWARD, & BRACKE, 1996) que sugeriu que os átomos de enxofre, encontrados em H_2S e H_2CS , são receptores de ligações de hidrogênio mais fracos em comparação com os átomos de oxigênio em H_2O e H_2CO . O enxofre tende a formar ligações de hidrogênio perpendiculares, enquanto o oxigênio forma ligações de hidrogênio lineares. Esta discrepância surge devido à dominância da carga (H) nas interações de quadrupolo (S) na ligação de hidrogênio do sistema (X) $\text{S}\cdots\text{H}-\text{F}$, enquanto a atração carga-carga é o principal contribuinte na ligação de hidrogênio do sistema (X) $\text{O}\cdots\text{H}-\text{F}$. Portanto, as LHCE são consideradas de natureza dispersiva (PLATTS, HOWARD, & BRACKE, 1996).

Uma descoberta importante desse estudo é que a teoria Laplaciana e a densidade de carga derivada dos átomos em moléculas (AEM) não conseguem prever a direcionalidade das LHCE nesses complexos. A energia da ligação de hidrogênio no sistema (X) $\text{S}\cdots\text{H}-\text{F}$ é aproximadamente metade da dos complexos (X) $\text{O}\cdots\text{H}-\text{F}$. No entanto, no caso da ligação de hidrogênio do metanol-dimetilsulfeto ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$) e da ligação de hidrogênio no metanol-dimetiléter ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$), as energias da ligação de hidrogênio são bastante semelhantes. Por exemplo, a energia estimada da ligação de hidrogênio no sistema $\text{O}-\text{H}\cdots\text{S}$ do grupo acoplado é de -5,46 kcal/mol, ligeiramente menor que a energia de -5,97 kcal/mol para o sistema $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ (PLATTS, HOWARD, & BRACKE, 1996).

Em uma análise recente de Singh e colaboradores (KAUR, 2014), eles investigaram a natureza das LHCE usando a análise SAPT em vários complexos intermoleculares com DMS. Suas descobertas sugerem que o componente eletrostático da energia de estabilização é o principal contribuinte para os LHCE, ao contrário do componente de energia dispersiva mencionado por Bracke e colaboradores (PLATTS, HOWARD, & BRACKE, 1996).

Além de evidências experimentais e computacionais, a existência de (LHCE) foi observada em vários cristais orgânicos, peptídeos e proteínas (ZHOU, ZHANG, & WANG, 2013), (UEYAMA, 1998), (OLIVELLA, CALTABIANO, & CORDOMI, 2013), (ALDAMEN & SINNOKROT, 2014), (DUAN, SMITH JR, & WEAVER, 2001). Especificamente, descobriu-se que proteínas globulares exibem LHCE intra cadeias envolvendo o átomo de enxofre na cadeia lateral da cisteína e o oxigênio carbonílico da estrutura principal (GREGORET, 1991) e (PAL & CHAKRABARTI, 1998). Pesquisa recente de Zhou e colaboradores (ZHOU, ZHANG, & WANG, 2013) investigaram a força e a ocorrência de LHCE em proteínas. Eles analisaram os parâmetros geométricos de 500 estruturas proteicas de alta resolução e tiraram várias conclusões. Em primeiro lugar, descobriram que as LHCE regulam a estrutura secundária dos peptídeos. Em segundo lugar, as LHCE têm comprimentos de ligação (d) de hidrogênio mais longos e ângulos de ligação (θ) menores. Em terceiro lugar, os átomos de enxofre nas cadeias laterais de cisteína, meia-cisteína e metionina formam ligações de hidrogênio mais fracas. Em quarto lugar, as ligações dissulfeto são capazes de formar LHCE. Em quinto lugar, o grupo tiol ($\text{S}-\text{H}$) da cisteína atua como um doador de ligações de hidrogênio e pode formar ligações de hidrogênio $\text{S}-\text{H}\cdots\pi$ fracas. Finalmente, o enxofre de metionina é um fraco receptor de ligações de hidrogênio.

Embora essas descobertas sejam pertinentes e valiosas, são necessárias mais investigações em nível molecular. Por exemplo, é um desafio determinar se o enxofre (Y) atuará como um receptor de ligações de hidrogênio fraco ou forte, considerando apenas as eletronegatividades dos átomos receptores e a distância entre X e Y em sistemas de ligações de hidrogênio $X-H\cdots Y$. Tanto Allen e colaboradores (ALLEN, 1997) e Steiner (STEINER, 2002) conduziram extensas pesquisas em bancos de dados de estrutura cristalina e concluíram que o enxofre, com exceção de certos tioéteres, geralmente se comporta como um receptor de ligações de hidrogênio mais fraco em comparação ao oxigênio. Eles também enfatizaram que o papel das LHCE na estrutura e função biomolecular é mínimo. No entanto, François e colaboradores (FRANÇOIS, 2000) observaram uma ligação de hidrogênio $N-H\cdots S$ robusta nos cristais de $(\text{Triazociclononano})_2\text{Fe}_2\text{S}_6$. Eles descobriram ainda que a força das ligações de hidrogênio $N-H\cdots S$ e $N-H\cdots O$ depende fortemente do ângulo da ligação (θ) de hidrogênio. Na estrutura cristalina mencionada, a força da ligação de hidrogênio $N-H\cdots S$ é otimizada em $\theta \sim 80^\circ$, enquanto a ligação de hidrogênio $N-H\cdots O$ é favorável para $\theta > 115^\circ$. Portanto, pode-se concluir que a resistência dos LHCE depende dos sistemas específicos e da geometria da ligação de hidrogênio.

Os métodos computacionais desempenham um papel crucial na atribuição dos espectros, na estimativa da energia da ligação de hidrogênio e na previsão da natureza das LHCE.

F) Grupo S–H como doador e aceitor da ligação de hidrogênio

O enxofre exibe sua versatilidade como receptor de ligações de hidrogênio não apenas formando fortes ligações $N-H\cdots S$ e $O-H\cdots S$, mas também participando como doador em ligações de hidrogênio com vários receptores. Uma análise abrangente do banco de dados de estrutura de proteínas revela que o grupo S–H da cisteína pode se envolver em ligações de hidrogênio $S-H\cdots N$, $S-H\cdots O$, $S-H\cdots S$ e $S-H\cdots \pi$ (AKABAS, 2015).

Um exemplo interessante onde S–H atua como um receptor de ligação de hidrogênio é o dímero H_2S . Muitos pesquisadores foram levados a comparar as propriedades moleculares de H_2O e H_2S devido à sua semelhança estrutural. Um aspecto particular de interesse é o potencial receptor e doador de ligações de hidrogênio de H_2O e H_2S (VILA & MOSQUERA, 2006), (AMOS, 1986) e (GOSWAMI, 2013). Numerosos estudos exploraram os espectros de IV isolados em matriz do dímero H_2S . As frequências de alongamento da ligação S–H variam dependendo da matriz usada. Por exemplo, em N_2 , as frequências simétricas de estiramento S–H ligadas ao H (ν_1) são observadas em $2.580,3 \text{ cm}^{-1}$, enquanto nas matrizes CO, Ar e Kr, elas são encontradas em 2.567 cm^{-1} , $2.569,5 \text{ cm}^{-1}$, e $2.566,4 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente (TURSI & NIXON, 1970) e (BARNES & HOWELLS, 1972).

O efeito de matriz pode ser evitado estudando esses dímeros em condições de jato supersônico com seleção de massa. O dímero H_2S foi estudado pelo grupo de Wategaonkar (BHATTACHERJEE, 2013) usando espectroscopia de predissociação por infravermelho com detecção por ionização ultravioleta a vácuo (vacuum ultraviolet-ionization detected-infrared predissociation spectroscopy – VUV-ID-IRPDS). Frequências simétricas de estiramento S–H com

ligação de hidrogênio (ν_1) foram observadas em 2590 cm^{-1} , o que é cerca de 24 cm^{-1} menor em comparação com o monômero (LECHUGA-FOSSAT, 1984). Em contraste, o desvio para o vermelho do dímero H_2O é de 56 cm^{-1} , aproximadamente 2,5 vezes o do dímero H_2S (BHATTACHARYYA, 2013). A energia de ligação do dímero H_2S foi estimada usando métodos computacionais ao nível limite MP2/CBS, juntamente com a fórmula de extrapolação de dois pontos de Helgaker, dando um valor de $-0,97\text{ kcal/mol}$. Esta energia de ligação é cerca de um terço daquela observada para o dímero H_2O ($-3,16\text{ kcal/mol}$) (ROCHER-CASTERLINE, 2011). O desvio para o vermelho observado experimentalmente nas frequências de alongamento X–H correlaciona-se bem com as energias de ligação calculadas. Uma análise da decomposição da energia destes dois complexos sugere que o dímero H_2S é estabilizado principalmente por interações de dispersão, enquanto o componente da energia eletrostática é o principal contribuinte para a energia de ligação do dímero H_2O .

2.2 Fundamentação Teórica

A compreensão do tipo de energia e das propriedades geométricas das interações intra e intermoleculares governa o reconhecimento intermolecular e é crucial em diversas áreas como biologia, astroquímica, química, e engenharia, dentre outros. As duas abordagens principais da estrutura eletrônica feitas pela mecânica quântica são a teoria *ab initio* acoplada a métodos pós–Hartree-Fock e a teoria do funcional de densidade. A precisão dos métodos pós–Hartree-Fock, como o método de coupled cluster incluindo excitações simples e duplas e com triplas perturbativa, CCSD(T), para abordar soluções aproximadas da equação de Schrödinger é dependente da função de base usada (RUSCIC & BROSS, 2019), (THORPE, 2019), (GEERLINGS, 1999) e (GOERIGK & MEHTA, 2019). Todavia, o tempo de escalonamento da CPU com o tamanho do sistema estudado é desfavorável e limita sua aplicabilidade a pequenas moléculas. Por outro lado, a teoria do funcional da densidade apresenta dimensionamento relativamente tranquilo do tamanho do sistema com escalonamento N^2 para pV5Z, neste trabalho, se comparado com métodos como MP2 e CCSD(T) cujo escalonamento é N^5 e N^7 (Tabela 1), respectivamente, às custas de introduzir um funcional de troca e correlação (exchange-correlation, XC) cuja solução exata é desconhecida para sistemas reais. N geralmente representa o número de orbitais moleculares ativos, que está diretamente relacionado ao tamanho da base (número de funções de base) e ao tamanho da molécula e a potência indica o acréscimo temporal para a base em questão. A seguir será tratada a DFT de uma forma resumida.

A) Teoria do Funcional de Densidade

A teoria do funcional de densidade foi introduzida em 1964 por Pierre Hohenberg e Walter Kohn (HOHENBERG & KOHN, 1964), no qual a densidade eletrônica é a base do método, o potencial externo (V_{ext}) determina diretamente a densidade de carga e a densidade de carga

determina diretamente o potencial externo. As hipóteses e equações básicas do formalismo de Kohn-Sham, em função da densidade eletrônica $\rho(r)$ são as seguintes:

Sistema de partículas independentes equivalente. O sistema real interagente de muitos elétrons é substituído por um sistema fictício de partículas não interagentes que reproduz exatamente a mesma densidade eletrônica $\rho(r)$ do sistema real.

Densidade como variável fundamental. Toda a informação do sistema está contida na densidade eletrônica $\rho(r)$, seguindo o teorema de Hohenberg-Kohn.

Energia total como funcional da densidade. A energia total do sistema de nucleares pode ser escrita como um funcional da densidade eletrônica.

A energia total do sistema é expressa como

$$E(\rho) = T_s(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + E_{xc}(\rho) \quad (5)$$

Onde:

$T_s(\rho)$ é a energia cinética do sistema de partículas não interagentes.

$V_{ext}(r)$ é o potencial externo (ex. devido aos núcleos).

O segundo termo duplo é a energia de interação clássica de Coulomb (energia de Hartree).

$E_{xc}(\rho)$ é o funcional de troca e correlação, contendo todos os efeitos não clássicos (correlação e a diferença entre T real e T_s).

A equação de Kohn-Sham para cada orbital $\phi_i(r)$ é:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (6)$$

com potencial efetivo (V_{eff}) dado por

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}(r) \quad (7)$$

o potencial de troca e correlação por

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (8)$$

e a densidade eletrônica $\rho(r)$ obtida a partir dos orbitais

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (9)$$

Essas equações são resolvidas de forma auto consistente, isto é, assume-se uma densidade inicial, resolve-se as equações de Kohn-Sham, obtém-se uma nova densidade, e o processo se repete até a convergência.

Tanto HF quanto o DFT partem do mesmo hamiltoniano de n -elétrons. A função de onda HF é escrita por um determinante de Slater dependente das posições de todos os elétrons. Na DFT, ao invés de tratarmos a função de onda de muitos elétrons, o alvo central será a densidade eletrônica.

Em 1965, Kohn e Sham escreveram as equações para determinar a energia do sistema e todas as propriedades deste estado em função da densidade eletrônica $\rho(r)$ (KOHN & SHAM,

1965). No DFT, a aproximação de Kohn e Sham (AKS) usa os orbitais KS como auxiliar no cálculo da energia. KS considera que as densidades no estado fundamental dos elétrons interagindo em um potencial externo são iguais a densidade de um sistema fictício de elétrons não interagentes. O potencial efetivo de KS está relacionado ao potencial externo e o potencial de troca e correlação, que é o centro dos funcionais. As equações de KS determinam o método exato para encontrar a energia do estado fundamental de um sistema interagente. Mas, para isto, precisamos conhecer a forma do funcional de troca e correlação, desconhecido para sistemas reais, daí o uso de diversas aproximações para o funcional de troca e correlação.

Em 2001 Perdew, devido a proliferação dos funcionais de correlação e troca aproximada surgidos até então, classifica estes funcionais por meio do que ele chamou de "Escada de Jacó", figura 1, uma metáfora bíblica (Gênesis 28: 10-12) (PERDEW & SCHMIDT, 2001).

Na representação de Perdew, a Terra é o “Vale das Lágrimas” de Hartree, onde no qual a correlação dinâmica não é considerada. As equações de Hartree podem ser resolvidas exatamente dentro da base finita dada (ou na grade do espaço real dada) (SLATER, 1951). O céu é o objetivo utópico do funcional de correlação e troca exato e, portanto, a solução exata da equação Schrödinger.

O primeiro degrau na escada de Perdew é a teoria da aproximação da densidade local (LDA) e representa a solução exata para um gás de elétrons uniforme de uma dada densidade (VOSKO, WILK, & NUSAIR, 1980). A troca de energia pode ser determinada analiticamente (PERDEW & ZUNGER, 1981), embora diferentes parametrizações (PERDEW & WANG, 1992), (CHACHIYO, 2016), (BECKE, 1988) do funcional de correlação LDA representem diferentes ajustes para os resultados quânticos de Monte Carlo (PERDEW, 1986) para gases de elétrons uniformes. O funcional LDA XC depende apenas da densidade eletrônica e não tem quaisquer derivados ou quaisquer outras entidades.

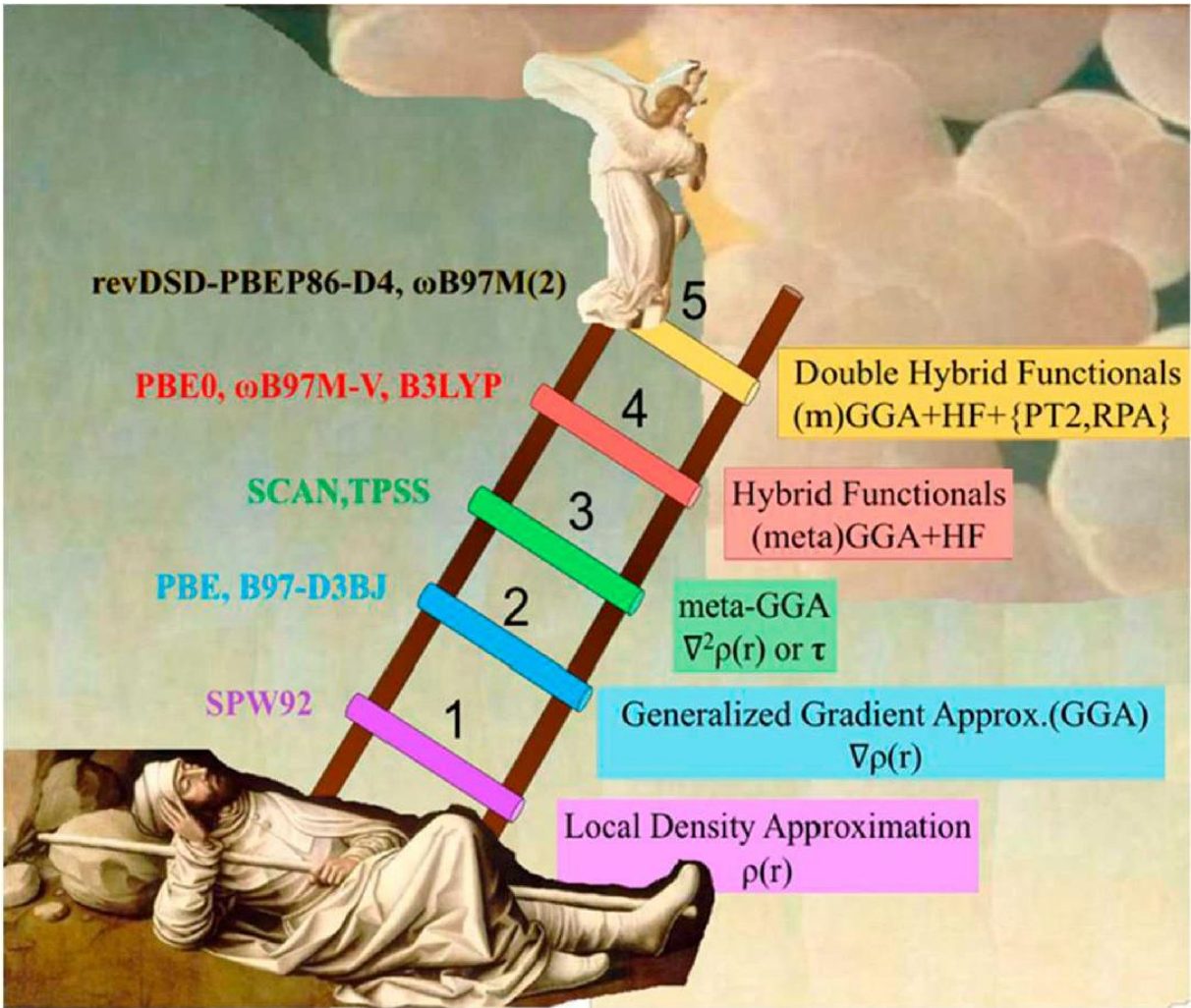


Figura 1- Ilustração da organização do DFT como a “Escada de Jacó” Fonte: (PERDEW, BURKE, & ERNZERHOF, 1996).

O segundo degrau corresponde às aproximações de gradiente generalizado (GGA), em que o gradiente de densidade reduzido é introduzido no funcional XC. Exemplos são os populares Funcionais BP86 (PERDEW, BURKE, & ERNZERHOF, 1996), (TAO J. e., 2003) e PBE (SUN, RUZSINSZKY, & PERDEW, 2015).

O terceiro degrau consiste nos funcionais denominados de meta-GGA, que adicionalmente envolvem derivadas de densidade mais elevada (ou a densidade de energia cinética, que contém informações semelhantes à densidade Laplaciana). TPSS e SCAN (KÜMMEL & KRONIK, 2008) e (BECKE, 1993), são dois dos funcionais mais populares deste tipo. Os degraus dois e três são denominados coletivamente como funcionais semilocais.

A DFT orbital-dependente (STEPHENS, 1994) cobre os degraus quatro e cinco: no degrau quatro, apenas a dependência do orbital ocupado é introduzida, enquanto no degrau cinco, os orbitais desocupados são acrescentados ao computo. O degrau mais importante dentre os quatro é o dos funcionais híbridos, que podem ser subdivididos em quatro subclasses:

* GGAs híbridos globais, como o popular B3LYP e os Híbridos PBE0, bem como B97-1 (ADAMO & BARONE, 1999), (HAMPRECHT, 1998) e (ZHAO & TRUHLAR, 2008). (Nota-se que a própria teoria Hartree-Fock é um caso especial, com 100% de exatidão de troca, incluída como a troca no funcional B3LYP).

* meta-GGAs híbridos globais, como M06, M06-2X, e BMK (YANAI, TEW, & HANDY, 2004) e (MARDIROSSIAN & HEAD-GORDON, 2014).

* GGAs híbridos separados pela distância, como CAM-B3LYP e ω B97X-V (GÖRLING & LEVY, 1994) e (BULIK, HENDERSON, & SCUSERIA, 2015).

* meta-GGAs híbridos separados pela distância, como ω B97M-V (BULIK, HENDERSON, & SCUSERIA, 2015).

Os funcionais de correlação semilocal tratam muito bem os efeitos de curto alcance. No entanto sua efetividade para longo alcance é limitada, seja para interações de dispersão ou correlação estáticas. No início de 1990, Görling e Levy (GOMEZ, 2020) propuseram uma expansão da teoria de perturbação com base nos orbitais Kohn-Sham (KS). A teoria empírica do funcional de densidade duplo Híbrido (DH) estabeleceu-se como elo entre os métodos da função de onda e o funcional de densidade, representando um caso especial do 5º degrau na "Escada de Jacó" de John P. Perdew.

Em princípio, os funcionais duplos híbridos podem alcançar precisão muito além daquela obtida pelo melhor dos funcionais dos quatro degraus anteriores dessa escala, a um custo computacional que não é muito maior, escalam com N^2 como visto no fim do parágrafo introdutório da seção 2.2 – Fundamentação Teórica, e com meia dúzia ou menos de parâmetros empíricos obrigatórios com correções de dispersão. Obtém-se também um bom desempenho para frequências vibracionais e para outras propriedades (MARTIN & SANTRA, 2020), com uma precisão intermediária entre os métodos coupled cluster single and double (CCSD) e Coupled Cluster Single, Double and Triple–[CCSD(T)]. Os funcionais duplos- híbridos tentam combinar o melhor da correlação semilocal e PT2, ao mesmo tempo em que tentam unir o melhor da correlação semilocal e de troca exata por meio de uma combinação linear (global ou dependente da distância).

B) Teoria do Funcional de Densidade Duplo Híbrido

Os modelos da teoria do funcional de densidade duplo híbrido ou simplesmente (DH) surgiram como uma combinação da aproximação de gradiente generalizado de troca e correlação padrão com a correlação perturbativa de segunda ordem (GRIMME & NEESE, 2007). As energias de correlação e troca dos funcionais duplos híbridos [$E_{xc}(DH)$] são expandidas em quatro termos:

$$E_{xc}(DH) = a_x E_x(HF) + (1 - a_x) E_x(DFT) + (1 - a_c) E_c(DFT) + a_c E_c(MP2) \quad (10)$$

As energias de troca de Hartree [$a_x E_x(HF)$] e do funcional de densidade GGA [$(1 - a_x) E_x(DFT)$] estão no primeiro e no segundo termos, respectivamente. As energias de correlação do funcional de densidade [$(1 - a_c) E_c(DFT)$] e da correlação perturbativa [$a_c E_c(MP2)$] estão no terceiro e quarto termos da equação 2. O primeiro modelo DH desenvolvido foi o funcional B2PLYP de Grimme, (GRIMME S. , 2006) que incorporou os seguintes termos:

$$E_{xc}(DH) = 0.53E_x(HF) + 0.47E_x(Becke) + 0.73E_c(Lee - Yang - Parr) + 0.27(MP2) \quad (11)$$

Energia de correlação e troca do duplo híbrido [$E_{xc}(DH)$]; energia de troca de Hartree [$0,53E_x(HF)$]; energia de troca do funcional de Becke [$0,47E_x(Becke)$]; energia de correlação do funcional de Lee-Yang-Parr [$0,73E_c(Lee-Yang-Parr)$] e a energia perturbativa [$0,27(MP2)$].

Novos funcionais foram desenvolvidos desde então, como o modelo PBE0DH (BRÉMOND & ADAMO, 2011) baseado no funcional PBE0, o modelo PBEQIDH de um formalismo de conexão adiabática, (BRÉMOND É. e., 2014) o funcional DSDPBEP86 escalonado com componente de spin corrigido para dispersão (com dispersão D3BJ de Grimme), (KOZUCH & MARTIN, 2011) e (KOZUCH, GRUZMAN, & MARTIN, 2010) e a abordagem MPW2PLYP (substituindo o B88 por MPW). Todos buscam maior acurácia e precisão nos cálculos termodinâmicos (SCHWABE & GRIMME, 2006). O dímero H_2S faz parte de vários bancos de dados de referência para complexos de van der Waals (por exemplo, banco de dados de interação dipolo DI6/04) (ZHAO & TRUHLAR, 2005), (KANNEMANN & BECKE, 2010) e (CHAI & HEAD-GORDON, 2009) onde B2PLYP superou a energia de ligação em relação ao MP2. (CHAI & HEAD-GORDON, 2009) DSDPBEP86-D3BJ mostra um dos melhores desempenhos para o conjunto GMTKN55, (SANTRA, SYLVETSKY, & MARTIN, 2019) enquanto B2PLYP e MPW2PLYP mostraram melhoria significativa na precisão das energias de interação não covalentes. (SCHWABE & GRIMME, 2007) e (ESHUIS & FURCHE, 2011). Os modelos DH citados acima, incluindo o modelo empírico das variações corrigidas por dispersão foram utilizados para estudar o efeito de tais funcionais na análise vibracional.

C) Modos Vibracionais Locais e Propriedades Associadas do Modo Local

Os métodos computacionais frequentemente modelam a força de uma ligação química por meio de abordagens pela teoria dos orbitais moleculares, (KAUPP, DANOVICH, & SHAIK, 2017) e (LAI, 2012) energias de dissociação, (KOSAR, 2019), (MORSE, 2018) e (FANG, 2017) ou métodos de decomposição de energia (STASYUK, 2018) e (LEVINE & HEAD-GORDON, 2017). Ao longo dos anos, essas abordagens forneceram mais resultados qualitativos do que quantitativos (CREMER & KRAKA, 2010) e (ZOU W. e., 2012). Para resolver essa lacuna na teoria, têm-se utilizado constante de força vibracional local com base na análise do modo local de Konkoli e Cremer (ZOU & CREMER, 2016), (KONKOLI & CREMER, 1998), para avaliar quantitativamente a força de ligação intrínseca da interação $S \cdots H_2S$ responsável pela parte H-S doadora e receptora na ligação $S \cdots H$.

Em 1998, Konkoli e Cremer (KONKOLI & CREMER, 1998) e (KONKOLI, LARSSON, & CREMER, 1998) derivaram pela primeira vez os modos vibracionais locais a_n diretamente dos modos vibracionais normais, resolvendo as equações de Euler-Lagrange desacopladas em massa, ou seja, resolvendo o equivalente local da equação de Wilson da espectroscopia vibracional (WILSON, DECIUS, & CROSS, 1980) e (WILSON JR, 1939). Eles desenvolveram o princípio do parâmetro principal (KONKOLI & CREMER, 1998) e (KONKOLI,

LARSSON, & CREMER, 1998) que afirma que para qualquer coordenada interna, simétrica, curvilínea, etc., um modo local pode ser definido e é independente de todas outras coordenadas internas usadas para descrever a geometria de uma molécula, o que também significa que é independente do uso de conjuntos de coordenadas redundantes ou não redundantes. Isto é bastante útil para desacoplar os modos vibracionais.

A conexão entre coordenadas internas e cartesianas é estabelecida pela matriz B de Wilson (WILSON EB, 1955), que é uma matriz retangular de dimensão $N_{vib} \times 3N$. Essa matriz inclui as primeiras derivadas das coordenadas internas q_n (com $n = 1, 2, 3 \dots N_{vib}$) em relação às coordenadas cartesianas x_i ($i = 1, 2, 3 \dots 3N$),

$$B_{mxn} = \frac{\delta q_n(x)}{\delta x_i} \quad (12)$$

A matriz B estabelece uma conexão entre as matrizes M (matriz com elementos de massa m_i dos núcleos) e G (matriz que atua como uma métrica no espaço das coordenadas internas e desempenha um papel análogo ao da matriz de massa no espaço das coordenadas cartesianas) através da seguinte relação (WILSON EB, 1955), (WILSON JR, 1939).

$$G = BM^{-1}B^\dagger \quad (13)$$

Há dois mecanismos de acoplamento distintos entre os modos vibracionais, o acoplamento em massa, ocasionado por elementos fora da diagonal da matriz G , apontando para o acoplamento cinético de pares entre as coordenadas internas e o acoplamento eletrônico provocado pelas constantes de força de acoplamento fora da diagonal da matriz F^Q , a matriz das constantes de força, ou Hessiana (WILSON EB, 1955). O termo acoplamento eletrônico, aqui empregado, está relacionado à energia potencial e não deve ser confundido com o uso do termo acoplamento eletrônico na teoria de transferência de elétron e/ou energia de excitação (HSU, 2009), (WANG, BRAZA, CLAUDIO, NELLAS, & HSU, 2019).

A transformação para coordenadas normais Q da matriz de constante de força F^x (diagonalização) (KELLEY & Leventhal, 2017), (NETO, 1984) e (STARE, 2007) elimina os elementos da matriz de constante de força de acoplamento fora da diagonal (WILSON EB, 1955).

F^q pode ser obtida com a ajuda de C

$$F^q = C^\dagger F^x C \quad (14)$$

No artigo original (KONKOLI & CREMER, 1998), Konkoli e Cremer derivaram duas abordagens distintas para caracterizar os movimentos locais do fragmento molecular, ϕ_n . Na primeira abordagem as massas são consideradas nulas, com exceção daquelas pertencentes aos átomos do fragmento ϕ_n , assim, a molécula, em quase sua totalidade, é considerada uma coleção de pontos sem massa usados apenas para definir a geometria molecular. Na segunda abordagem, o movimento do fragmento é obtido após o relaxamento das vibrações da molécula, mais uma vez excetuando-se o fragmento considerado. Devido a essa propriedade, os autores cunharam esses modos como: modos de coordenada interna adiabática (KONKOLI & CREMER, 1998), (KONKOLI, LARSSON, & CREMER, 1998). Contudo, o termo dos modos locais foi adaptado, por motivos de simplicidade ao passar dos anos (ZOU W. e., 2012).

As equações de Euler-Lagrange assumem a forma (KRAKA, ZOU, & TAO, 2020)

$$p_n = \frac{\delta L(q, \dot{q})}{\delta \dot{q}_n} \neq 0, \quad \dot{p}_n = \frac{\delta V(q)}{\delta q_n} \neq 0, \quad (15)$$

$$p_m = \frac{\delta L(q, \dot{q})}{\delta \dot{q}_m} = 0, \quad \dot{p}_m = \frac{\delta V(q)}{\delta q_m} = 0, \quad \forall m \neq n, \quad (16)$$

pela 1ª abordagem.

Onde q_n : Coordenada interna associada ao fragmento da molécula sob análise (por exemplo, comprimento de ligação, ângulo, etc.).

q_m : Todas as outras coordenadas internas da molécula diferentes de q_n , ou seja, com $m \neq n$.

$\dot{q}_n, \dot{q}_m$: Derivadas temporais de q_n e q_m ; representam as velocidades generalizadas dessas coordenadas.

$L(q, \dot{q})$: Lagrangiana expressa em termos de coordenadas internas e suas derivadas temporais. Definida como: $L(q, \dot{q}) = T(\dot{q}) - V(q)$

onde:

T : energia cinética,

V : energia potencial.

p_n : Momento conjugado da coordenada q_n ,

$\dot{p}_n$: Derivada temporal do momento p_n , igual à derivada da energia potencial em relação a q_n .

Condições $p_m = 0$ e $\dot{p}_m = 0$ para $m \neq n$: Implicam que todas as outras coordenadas internas (exceto q_n) são tratadas como pontos sem massa (massa nula), que apenas definem a geometria da molécula sem influenciar na dinâmica vibracional do modo local.

A Equação (15) é resolvida expressando $\dot{p}_n$ como uma função de um parâmetro λ_n (KRAKA, ZOU, & TAO, 2020)

$$\dot{p}_n = \frac{\delta V(q)}{\delta q_n} = \lambda_n, \quad (17)$$

Essa equação define um subespaço unidimensional no espaço vibracional para cada coordenada interna q_n . Deste modo, obtém-se um subespaço interno, isto é, uma vibração local a_n associada com o fragmento ϕ_n . (KRAKA, ZOU, & TAO, 2020)

Na 2ª abordagem, q_n é congelado em seu valor de equilíbrio q_n^* , enquanto as outras coordenadas q_m ($m \neq n$) relaxam. Então o valor mínimo do potencial $V(q)$ é (KRAKA, ZOU, & TAO, 2020)

$$V(q) = \min \quad (18)$$

$$q_n = q_n^*, \quad (19)$$

As equações (18) e (19) podem ser resolvidas usando o método dos multiplicadores de Lagrange.

Assim, o vetor do modo local a_n associado à n -ésima coordenada interna q_n fica definido como (KONKOLI & CREMER, 1998) e (KONKOLI, LARSSON, & CREMER, 1998)

$$a_n = (Q_{1,n}^0, Q_{1,n}^0, \dots, Q_{\mu,n}^0)^\dagger = \frac{K^{-1}d_n^\dagger}{d_n K^{-1}d_n^\dagger} \quad (20)$$

onde a constante $Q_{\mu,n}^0$ define o μ -ésimo componente do vetor adiabático nas coordenadas normais (KRAKA, ZOU, & TAO, 2020) e o modo local a_n é expresso em termos dessas coordenadas normais Q . A matriz diagonal K contém as constantes de força do modo normal, e d_n é o n -ésimo vetor linha da matriz D contendo os modos vibracionais normais em coordenadas internas q (WILSON E. B., 1939), (WILSON, DECIUS, & CROSS, 1980) e (ORVILLE-THOMAS, 1977).

$$d_n = B_n L \quad (21)$$

B_n é a matrix B de Wilson da enésima coordenada interna.

A equação 20 revela que apenas as matrizes K e D são necessárias para determinar a_n , ou seja, uma vez concluída a análise do modo normal, a análise do modo local subsequente é simples.

Para cada modo local podem ser atribuídas propriedades locais. A constante de força do modo local K_n^a do modo n (o sobrescrito a denota um modo adiabaticamente relaxado, ou seja, modo local) é obtida por meio da equação (22):

$$K_n^a = a_n^\dagger K a_n = (d_n K^{-1} d_n^\dagger)^{-1} \quad (22)$$

Conforme mostrado por Konkoli e Cremer (KONKOLI & CREMER, 1998) e (ZOU W. e., 2020), os modos vibracionais normais podem ser decompostos em componentes de modo local para um conjunto completo e não redundante de modos locais N_{vib} , levando à análise detalhada de um espectro vibracional e, desta forma, decodificando uma riqueza de informações escondidas no espectro vibracional (KALESCKY, KRAKA, & CREMER, 2013) e (KALESCKY, KRAKA, & CREMER, 2014). Konkoli e Cremer (KONKOLI & CREMER, 1998) e (ZOU W. e., 2020) introduziram a amplitude A que fornece uma medida para a contribuição dos modos vibracionais locais para cada modo vibracional normal. Para este propósito, eles definiram A como uma função do modo normal I_μ e do modo local a_n

$$A_{n\mu} = f(I_\mu, a_n) \quad (23)$$

com

$$A_{n\mu} = \frac{(I_\mu a_n)^2}{(a_n, a_n)(I_\mu I_\mu)} \quad (24)$$

O denominador na equação 24 normaliza A para que seu valor fique entre 0 e 1. A matriz (a,b) na equação 24 é expressa como

$$(a, b) = \sum_{i,j} a_i f_{ij} b_j \quad (25)$$

em que $a \in [I_\mu, a_n]$, $b \in [I_\mu, a_n]$ e f_{ij} são elementos da matriz de constante de força F^x expressa em coordenadas cartesianas. Uma vez definido A , a porcentagem das contribuições do modo local para um determinado modo normal pode ser comparada usando o seguinte:

$$A_{n\mu}^{\%} = \frac{A_{n\mu}}{\sum_m A_{m\mu}} 100 \quad (26)$$

em que $\sum_m A_{m\mu}$ representa a soma de todas as amplitudes relacionadas ao modo normal em questão.

A análise do modo local caracterizou com sucesso ligações covalentes (ZOU & CREMER, 2016), (KRAKA E. e., 2010) e (MAKOŚ, 2019), além de interações químicas fracas, como halogênio, (OLIVEIRA, KRAKA, & CREMER, 2016), (OLIVEIRA, KRAKA, & CREMER, 2017) e (OLIVEIRA & CREMER, 2017), calcogênio, (OLIVEIRA, KRAKA, & CREMER, 2017), (KRAKA & OLIVEIRA, 2017) e (SETIAWAN, KRAKA, & CREMER, 2015), pnícogênio, (SETIAWAN, KRAKA, & CREMER, 2015), (SETIAWAN, KRAKA, & CREMER, 2014) e (SETIAWAN & CREMER, 2016) e ligações tetrel (SETHIO, OLIVEIRA, & KRAKA, 2018), incluindo também a ligação de hidrogênio (KALESCKY, KRAKA, & CREMER, 2013), (KALESCKY R. e., 2012) e (FREINDORF, KRAKA, & CREMER, 2012). As constantes de força vibracional local também podem ilustrar claramente que uma ligação mais curta nem sempre é uma ligação mais forte (KONKOLI, LARSSON, & CREMER, 1998), (KONKOLI & CREMER, 1998), (ZOU W. e., 2020) e (KRAKA & CREMER, 2009). Recentemente a análise do modo local foi estendida para sistemas periódicos e cristais. (TAO Y. e., 2019). Neste trabalho a análise do modo local e o estudo da caracterização dos modos normais foram realizados com COLOGNE2019 (MAKOŚ, 2019).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Detalhes Computacionais, Estrutura, Energias e Modos Vibracionais

A) Detalhes Computacionais

A interação $\text{H}_2\text{S} \cdots \text{H}_2\text{S}$ foi estudada por meio do método teórico dos funcionais de densidade duplos híbridos (DH), B2PLYP, B2PLYPD, B2PLYPD3, DSDPBE086, MPW2PLYP, MPW2PLYPD, PBE0DH e PBEQIDH empregando as seguintes funções de base aug-cc-pV(D,T,Q,5)Z. Em todo o texto estas funções serão escritas como aVDZ, aVTZ, aVQZ e aV5Z, respectivamente. Esta é a chamada família consistente correlacionada de Dunning (DUNNING JR, 1989), incluindo o termo “aug” que se refere a adicionar funções difusas. Os cálculos foram realizados utilizando o programa computacional Gaussian16 Rev C.01 (FRISCH, 2016). Os valores de energia de estabilização de complexos moleculares, fracamente ligados, calculados pelos funcionais, são superestimados, devido ao fato de que cada monômero tem influência do conjunto de bases que descreve o outro monômero, resultando em uma estabilização artificial e superestimada. Essa superestimação é conhecida como erro de superposição do conjunto de bases (basis set superposition error, BSSE). Para corrigir o BSSE, foi utilizado o procedimento de contrapeso (CP) Boys-Bernardi (BOYS & BERNARDI, 1970) (counterpoise - CP) para a geometria final.

Além disso, também foram consideradas contribuições de energia vibracional no zero absoluto, ou simplesmente *ZPE*:

$$\Delta E_{ZPE} = E_{ZPE,AB} - (E_{ZPE,A} + E_{ZPE,B}) \quad (27)$$

em que ΔE_{ZPE} é a variação de energia vibracional no zero absoluto; $E_{ZPE,AB}$ é a energia vibracional no zero absoluto do dímero AB ; $E_{ZPE,A}$ e $E_{ZPE,B}$ são as energias vibracionais no zero absoluto dos fragmentos A e B do dímero AB .

B) Estudo Estrutural

O dímero de sulfeto de hidrogênio (figura 1) tem sido objeto de amplos estudos, utilizando diferentes métodos pós Hartree-Fock e conjuntos de bases estendidas (BISWAL, 2015), (LEMKE, 2017), (DREUX & TSCHUMPER, 2019), (ODUTOLA & DYKE, 1980), (DAS, 2018) e (SOULARD & TREMBLAY, 2019). A estrutura do dímero de sulfeto de hidrogênio tem simetria C_s , semelhante ao dímero de água (ODUTOLA & DYKE, 1980), (MUKHOPADHYAY, COLE, & SAYKALLY, 2015) e (MUKHOPADHYAY, XANTHEAS, & SAYKALLY, 2018); 6S-4H é o grupo doador e 5S é o acceptor.

A otimização da geometria foi feita com o algoritmo de Berny, que é baseado em gradientes e busca o mínimo de energia ajustando as coordenadas moleculares. A entrada específica, *opt* (*optimization*), indica que o objetivo era encontrar a estrutura de energia mínima.

Os critérios utilizados para considerar que a otimização havia convergido incluíram:

Convergência da energia: Convergência quando a variação na energia entre ciclos sucessivos foi menor que $1.00D-06$ Hartree.

Convergência da matriz de densidade: Tanto o RMS (root mean square) quanto o valor máximo dos elementos da matriz de densidade foram monitorados, com limiares de $1.00D-08$ (RMS) e $1.00D-06$ (máximo).

Convergência dos gradientes: Embora os detalhes dos valores específicos de gradiente final não estejam diretamente indicados nos trechos extraídos, eles são geralmente padronizados para valores como 10^{-4} Hartree/Bohr para o gradiente máximo e 10^{-5} para o RMS.

O cálculo convergiu após 9 ciclos do SCF (self-consistent field), como indicado por SCF Done: E(RB2PLYP) = -798.445453457 A.U. after 9 cycles. Os erros do DIIS (direct inversion in the iterative subspace) diminuíram continuamente até atingirem valores muito baixos ($ErrMin=1.06D-07$ no último ciclo). O valor de energia se estabilizou, com variações menores que 10^{-9} Hartree entre os últimos ciclos. Foi utilizada uma grade de integração, *ultrafine*, que melhora a precisão dos cálculos DFT. A opção *freq=savenormalmodes* indica que os modos normais foram salvos, útil para análise vibracional posterior e para confirmação de que o ponto obtido é realmente um mínimo (ausência de frequências imaginárias).

Portanto, a estrutura otimizada foi considerada convergente com base na estabilidade da energia eletrônica, na redução dos erros iterativos (DIIS), e na satisfação dos critérios de tolerância pré-estabelecidos para energia, gradientes e matriz de densidade.

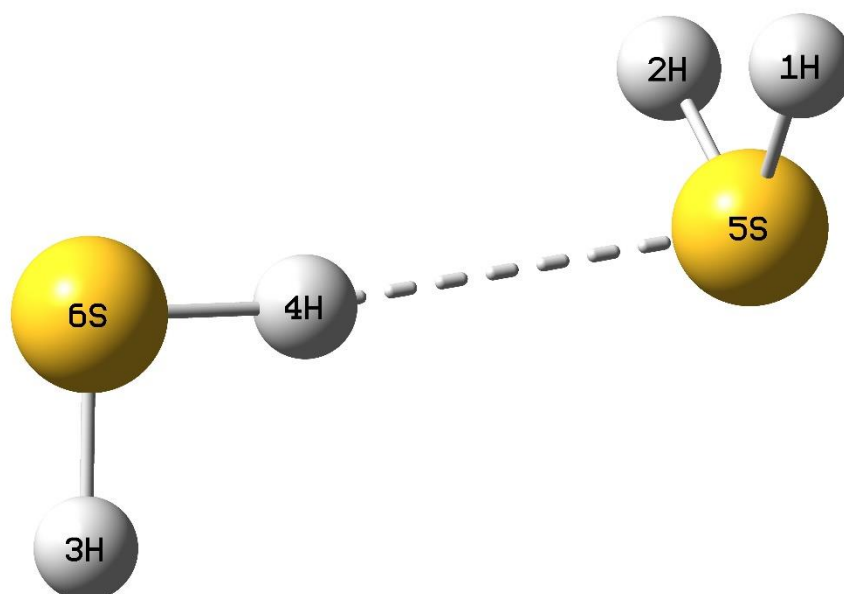


Figura 2– Estrutura de equilíbrio do dímero H₂S. A linha tracejada representa a distância da interação 4H⋯5S entre o átomo de hidrogênio (4H) de um dos monômeros e o enxofre (5S) do outro.

A distância entre os dois monômeros, mostrada na figura 2 pela interação 4H⋯5S, está na faixa de 2,744 a 2,864 Å (tabela 3), valores que apresentam uma faixa de erro entre 0,04 e 3,10% em relação ao valor experimental obtido por espectroscopia de micro-ondas, 2,778 Å (DAS, 2018), respectivamente. O valor de referência para fins de comparação entre os métodos testados e o valor experimental, é 2,801 Å, obtido pelo método CCSD(T)/aVTZ (MARTINS, 2020), e o maior valor teórico é 2,864 Å alcançado pelo funcional de densidade B2PLYP/aV5Z (tabela 3). O maior desvio em relação ao valor experimental da distância interatômica é 3,10% para B2PLYP/aV5Z (tabela 4). É interessante notar que a distância da interação 4H⋯5S (2,744 - 2,864 Å), é maior do que a interação análoga no dímero da água, que é de quase 2,020 Å (ODUTOLA & DYKE, 1980), o que reforça o fato da interação encontrada para o dímero H₂S ser mais fraca do que para o H₂O. Os funcionais PBEQIDH/aV5Z e PBE0DH/aVTZ com 2,777 e 2,776 Å (tabela 3) apresentam erros de apenas 0,04 e 0,07% (tabela 4) em relação ao valor experimental, respectivamente. A tabela 3 apresenta os resultados de distâncias e ângulos obtidos com diferentes funções de base (aVTZ, aVQZ, aV5Z), e mostra a convergência dos diferentes funcionais para as medidas das distâncias das ligações e ângulos do dímero de H₂S.

Tabela 3 - Distâncias interatômicas 4H⋯5S, 5S⋯6S e R (A⋯B)¹ (Å) e os ângulos das ligações 6S–4H⋯5S, e H–S–H_d² em graus, da estrutura de equilíbrio do dímero H₂S.

	4H⋯5S	5S⋯6S	R(A⋯B)	H-S-H _d	6S-4H⋯5S
B2PLYP/aVTZ	2,848	4,187	3,992	92,7	174,5
DSDPBEP86/aVTZ	2,744	4,081	3,854	92,7	172,5
PBE0DH/aVTZ	2,776	4,114	3,907	92,7	174,6
PBEQIDH/aVTZ	2,763	4,097	3,888	92,7	174,0
MPW2PLYP/aVTZ	2,822	4,160	3,965	92,9	174,0
B2PLYPD3/aVTZ	2,762	4,098	3,879	92,8	172,8
B2PLYPD/aVTZ	2,795	4,132	3,915	92,9	172,8
MPW2PLYPD/aVTZ	2,789	4,124	3,913	93,0	172,7
B2PLYP/aVQZ	2,858	4,147	4,002	92,8	174,1
DSDPBEP86/aVQZ	2,753	4,087	3,863	92,7	172,0
PBE0DH/aVQZ	2,785	4,121	3,917	92,7	174,4
PBEQIDH/aVQZ	2,772	4,105	3,898	92,7	173,6
MPW2PLYP/aVQZ	2,833	4,167	3,975	92,9	173,6
B2PLYPD3/aVQZ	2,802	4,104	3,921	92,8	172,3
B2PLYPD/aVQZ	2,770	4,137	3,886	93,0	172,4
MPW2PLYPD/aVQZ	2,796	4,129	3,919	93,0	172,2
B2PLYP/aV5Z	2,864	4,200	3,986	92,7	174,3
DSDPBEP86/aV5Z	2,756	4,010	4,056	92,7	172,2
PBE0DH/aV5Z	2,791	4,126	4,095	92,7	174,6
PBEQIDH/aV5Z	2,777	4,109	4,077	92,7	173,8
MPW2PLYP/aV5Z	2,799	4,131	4,142	93,0	172,6
B2PLYPD3/aV5Z	2,774	4,107	4,075	92,7	172,5
B2PLYPD/aV5Z	2,801	4,139	4,108	92,9	172,6
MPW2PLYPD/aV5Z	2,799	4,131	4,100	93,0	172,6
CCSD(T)/aVTZ ³	2,801	4,138	3,911	92,5	172,2
Experimental (DAS, 2018)	2,778	4,112	-	-	175,0

1. (A⋯B) representa a distância interatômica do centro de massa. 2. H-S-H_d é o ângulo do grupo doador A (3H-6S-4H). 3. Valor de referência (MARTINS, 2020).

Distância da interação 4H⋯5S: Esta distância (figura 2 e tabela 3) está diretamente relacionada às interações de ligação de hidrogênio (ainda que fracas no H₂S). Os métodos B2PLYP e MPW2PLYP apresentam os maiores valores do MAPE (8,50% e 4,32%, respectivamente), sugerindo que esses funcionais superestimam ou subestimam a influência da dispersão. Métodos como PBEQIDH e PBE0DH têm os menores valores do MAPE (~0,79%), indicando que conseguem capturar melhor esse tipo de interação, devido ao melhor tratamento das interações intermoleculares (GRIMME S. e., 2010). A redução progressiva do erro ao longo dos demais funcionais sugere que aqueles com correções adicionais (como dispersão empírica e hibridização) apresentam maior precisão. Funcionais que incorporam correções empíricas e ajuste fino para dispersão (como os baseados em PBE) apresentam menor erro para essa distância (GRIMME S. , 2006).

Tabela 4 - Evolução do erro percentual relativo (er%), valor médio do erro percentual relativo ($\bar{e}$), desvio padrão (s), coeficiente de variação (cv) e erro médio percentual absoluto (MAPE) na medida da distância da interação 4H...5S com a mudança nas funções base (tabela 3). **A tabela está escrita em ordem decrescente de erro.**

aVTZ		aVQZ		aV5Z		aV(T,Q e 5)Z	
Método	er(%)	Método	er(%)	Método	er(%)	Método	MAPE(%)
B2PLYP	2,52	B2PLYP	2,88	B2PLYP	3,10	B2PLYP	8,50
MPW2PLYP	1,58	MPW2PLYP	1,98	B2PLYPD	0,83	MPW2PLYP	4,32
DSDPBEP86	1,22	DSDPBEP86	0,90	DSDPBEP86	0,79	DSDPBEP86	2,92
B2PLYPD	0,61	MPW2PLYPD	0,65	MPW2PLYP	0,76	MPW2PLYPD	1,80
B2PLYPD3	0,58	B2PLYPD	0,29	MPW2PLYPD	0,76	B2PLYPD	1,73
PBEQIDH	0,54	PBE0DH	0,25	PBE0DH	0,47	B2PLYPD3	1,58
MPW2PLYPD	0,40	B2PLYPD3	0,86	B2PLYPD3	0,14	PBE0DH	0,79
PBE0DH	0,07	PBEQIDH	0,22	PBEQIDH	0,04	PBEQIDH	0,79
$\bar{e}$	0,94	$\bar{e}$	1,00	$\bar{e}$	0,86	$\bar{e}$	2,80
s	0,75	s	0,89	s	0,89	s	2,41
cv	0,56	cv	0,79	cv	0,80	cv	5,81

Considerando um conjunto de valores observados x e valores preditos ou estimados x_i , para $i=1,2,...,n$, $i = 1, 2, ...,$ tem-se:

Erro percentual relativo (er%): $er\% = \frac{x - x_i}{x} \times 100\%$ (28)

Valor médio do erro percentual relativo ($\bar{e}$): $\bar{e} = \frac{100\%}{n} \sum_{i=1}^n (\frac{x - x_i}{x})$ (29)

Desvio padrão (s): $s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$ (30)

Coeficiente de variação (cv): $cv = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$ (31)

Erro médio percentual absoluto (MAPE): $MAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x - x_i}{x} \right| \times 100 = \sum_{i=1}^n er\%$ (32)

Comportamento de convergência com o aumento da base: Conforme as funções de base aumentam (de aVTZ para aV5Z), espera-se uma melhora na precisão dos cálculos, pois mais funções de base capturam melhor os efeitos eletrônicos (figura 3 e tabela 4). No entanto, alguns funcionais apresentam uma tendência de crescimento do erro ao aumentar a base, como o B2PLYP (2,52% → 2,88% → 3,10%) ao calcular a distância da interação 4H...5S. Isso pode indicar que o funcional ainda tem deficiências na descrição da correlação eletrônica, que se tornam mais evidentes com uma base maior (figura 3) (ZHAO & TRUHLAR, 2008). A redução do erro percentual com o aumento da base depende fortemente da parametrização do funcional (BECKE, 1993). Funcionais como PBEQIDH e PBE0DH demonstram um desempenho mais estável e melhor convergência, enquanto B2PLYP e MPW2PLYP sofrem com um crescimento do erro, evidenciando que certos funcionais podem apresentar maior dependência do tamanho da base (ZHAO & TRUHLAR, 2008). Uma observação a considerar é que o aumento do er% para o PBE0DH com o crescimento da base ocorre porque a parametrização original do funcional não foi ajustada para essas bases maiores, e sua componente MP2 não converge bem sem isso, pois bases muito extensas, como pV5Z acentuam ainda mais erros de superestimação da correlação MP2, especialmente em interações fracas.

Comportamento da distância interatômica d(5S...6S): A distância interatômica d(5S...6S) (Figura 4) também está razoavelmente de acordo com o valor experimental de 4,112 Å (DAS, 2018). O funcional PBE0DH/aVTZ retornou uma distância 5S...6S de 4,114Å, que possui o menor desvio em relação ao valor experimental de apenas 0,05%.

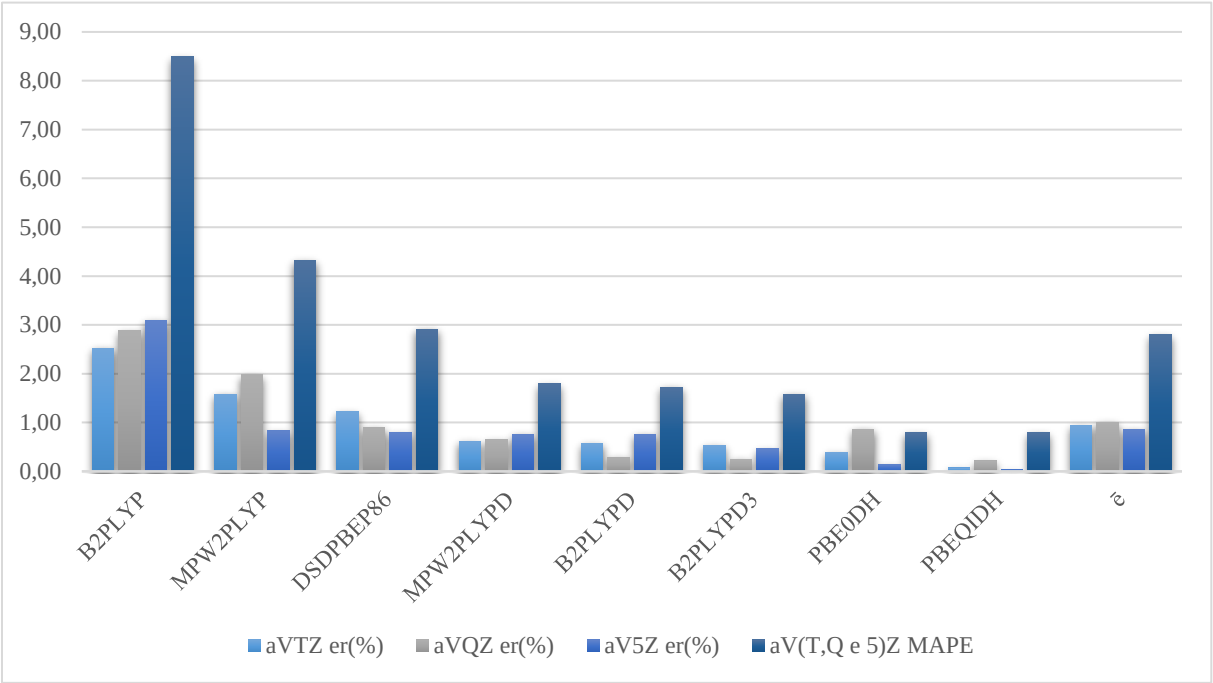


Figura 3- Evolução do erro percentual relativo na medida da distância da interação 4H...5S com a mudança nas funções base (tabela 4).

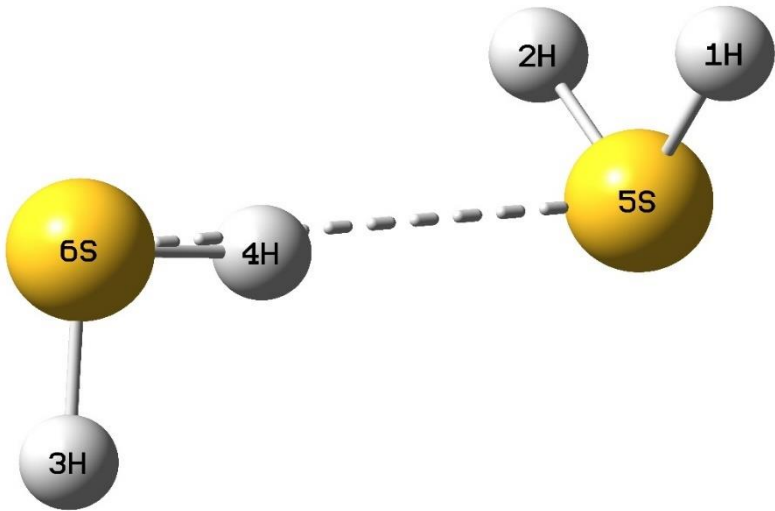


Figura 4– Estrutura de equilíbrio do dímero H₂S. Valor experimental de 4,112 Å da distância entre os átomos de enxofre 5S...6S.

As distâncias 5S...6S nos funcionais MPW2PLYP/aV5Z, MPW2PLYPD/aV5Z e PBE0DH/aV5Z são 4,131, 4,131 e 4,126 Å (tabela 3), com diferenças de 0,46, 0,46 e 0,34%, respectivamente, também em relação ao valor experimental (tabela 5). As distâncias 5S...6S em B2PLYPD3/aV5Z e PBEQIDH/aV5Z são 4,107 e 4,109 Å diferenças de 0,12 e 0,07%, respectivamente, comparado com o valor experimental. Dreux e Tschumper calcularam uma distância de 4,16 Å no nível teórico CCSD(T)/ha(Q+d)Z (DREUX & TSCHUMPER, 2019). Lemke relatou um valor de 4,146 Å usando CCSD(T)/aVQZ (LEMKE, 2017), enquanto a geometria de equilíbrio na superfície de energia potencial corrigida por CP foi de 4,178 Å

(LEMKE, 2017). A distância interatômica S⋯S de 4,112 Å (DAS, 2018) é maior do que a distância relacionada de 2,977 Å para o O⋯O do dímero de água (DREUX & TSCHUMPER, 2019). Este resultado está correlacionado à interação mais fraca encontrada para o dímero H₂S.

Tabela 5 - Evolução do erro percentual relativo (er%), valor médio do erro percentual relativo ($\bar{e}$), desvio padrão (s), coeficiente de variação (cv) e erro médio percentual absoluto (MAPE) na medida da distância da interação 5S⋯6S com a mudança nas funções de base (Tabela 3). **A tabela está escrita em ordem decrescente de erro.**

aVTZ		aVQZ		aV5Z		aV(T,Q e 5)Z	
Método	er(%)	Método	er(%)	Método	er(%)	Método	MAPE(%)
B2PLYP	1,82	MPW2PLYP	1,34	DSDPBEP86	2,48	B2PLYP	4,82
MPW2PLYP	1,17	B2PLYP	0,85	B2PLYP	2,14	DSDPBEP86	3,84
DSDPBEP86	0,75	DSDPBEP86	0,61	B2PLYPD	0,61	MPW2PLYP	2,97
B2PLYPD	0,49	MPW2PLYPD	0,41	MPW2PLYP	0,46	B2PLYPD	1,70
PBEQIDH	0,36	B2PLYPD	0,61	MPW2PLYPD	0,46	MPW2PLYPD	1,17
B2PLYPD3	0,34	PBE0DH	0,22	PBE0DH	0,34	B2PLYPD3	0,66
MPW2PLYPD	0,29	B2PLYPD3	0,19	B2PLYPD3	0,12	PBE0DH	0,61
PBE0DH	0,05	PBEQIDH	0,17	PBEQIDH	0,07	PBEQIDH	0,61
$\bar{e}$	0,66	$\bar{e}$	0,55	$\bar{e}$	0,84	$\bar{e}$	2,05
s	0,54	s	0,37	s	0,87	s	1,53
cv	0,29	cv	0,14	cv	0,76	cv	2,34

Distância 5S⋯6S: Essa distância mede a separação entre os átomos de enxofre, refletindo a estabilidade e a forma do dímero (figuras 5 e 6) (tabela 5). A tendência é similar à da distância 4H⋯5S, mas os valores absolutos dos erros são menores, sugerindo que essa distância é menos sensível às diferenças nos funcionais. O menor desvio padrão (1,53%) e o coeficiente de variação mais baixo (2,34%) indicam menor dispersão dos erros entre os métodos. B2PLYP (4,82%) e DSDPBEP86 (3,84%) apresentam os maiores valores para MAPE, indicando que podem não modelar bem os efeitos da correlação eletrônica de longo alcance (GOERIGK & GRIMME, 2011). PBEQIDH e PBE0DH (0,61%) novamente apresentam os menores valores para MAPE, sugerindo que esses métodos captam melhor a geometria do sistema. A variação na ordem decorre do fato de que certos funcionais tratam a interação de longo alcance de forma mais eficiente (GRIMME S. e., 2016).

Correção da dispersão e melhor tratamento da correlação: Funcionais que incorporam correção de dispersão (D3) e refinamentos na correlação (como spin-component scaling - SCS) tendem a reduzir mais o erro ao aumentar a base. Por exemplo, o B2PLYPD3 (0,34% → 0,19% → 0,12%) mantém uma diferença reduzida (tabela 5 e figura 5), sugerindo que a parametrização é robusta mesmo em bases menores (MARDIROSSIAN & HEAD-GORDON, 2017) (BRAUER, 2016).

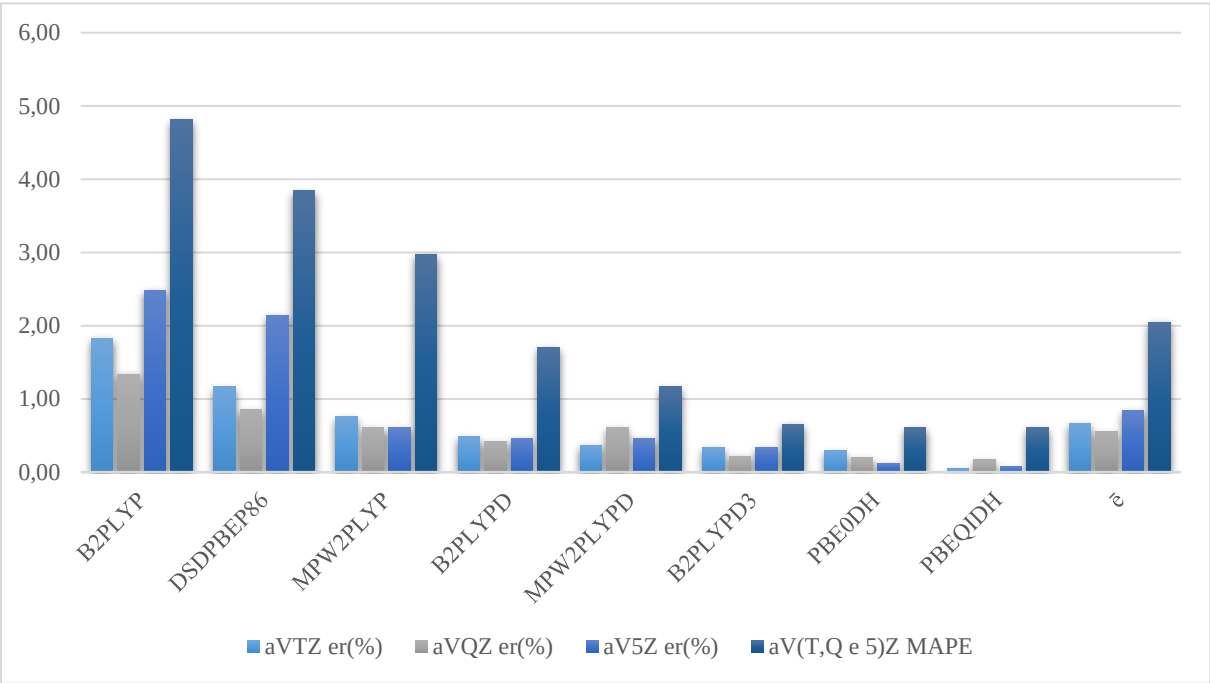


Figura 5 - Evolução do erro percentual relativo na medida da distância da interação 5S...6S com a mudança nas funções base (tabela 5).

O ângulo H–S–H aumenta no dímero quando comparado aos monômeros em 0,2° para todos os métodos. Com o funcional DSDPBEP86/aVTZ obtivemos uma distância de ligação H–S e ângulo de ligação H–S–H de 1,345 Å e 92,7°, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com os valores de 1,3449 Å e 92,5° em CCSD(T)/aVTZ (MARTINS, 2020), valores da literatura de 1,342 Å e 92,7° no nível CCSD(T)/ha(Q+d)Z (DREUX & TSCHUMPER, 2019), e valores de 1,343 Å e 92,6° em CCSD(T)/aVQZ (LEMKE, 2017). O ângulo S–H...S médio (tabela 3) calculado conectando os monômeros é 173,4°, apresentando uma diferença de 0,9% em comparação com o ângulo experimental de 175,0° (DAS, 2018) e 173,1°, com diferença de 0,5% em relação ao valor de referência (MARTINS, 2020).

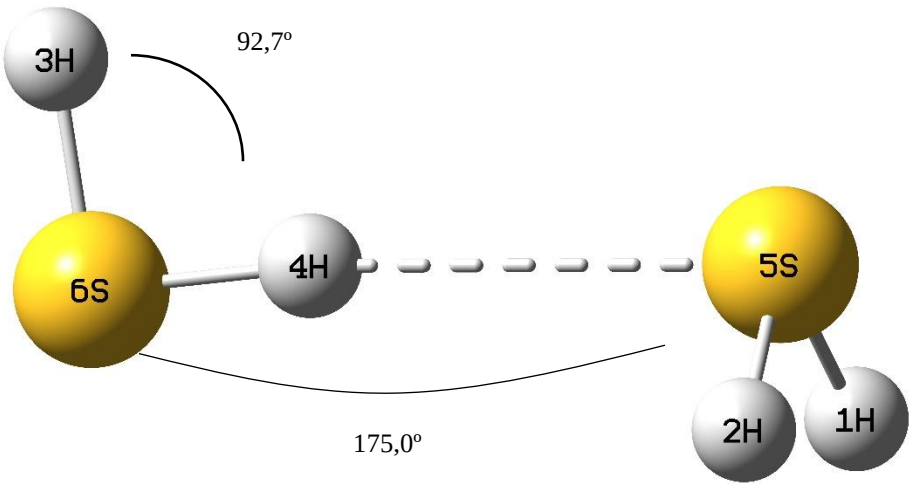


Figura 6- Ângulos dos grupos doador 3H–6S–4H, e de interação 6S–4H...5S.

Tabela 6 - Evolução do erro percentual relativo (er%), valor médio do erro percentual relativo ($\bar{e}$), desvio padrão (s), coeficiente de variação (cv) e erro médio percentual absoluto (MAPE) na medida do ângulo da ligação do grupo doador 3H-6S-4H com a mudança nas funções de base (tabela 3). **A tabela está escrita em ordem decrescente de erro.**

aVTZ		aVQZ		aV5Z		aV(T,Q e 5)Z	
Método	er(%)	Método	er(%)	Método	er(%)	Método	MAPE(%)
MPW2PLYPD	0,54	MPW2PLYPD	0,54	MPW2PLYP	0,43	MPW2PLYPD	1,62
MPW2PLYP	0,43	B2PLYPD	0,54	MPW2PLYPD	0,54	B2PLYPD	1,41
B2PLYPD	0,43	MPW2PLYP	0,43	B2PLYPD	0,43	MPW2PLYP	1,30
B2PLYPD3	0,32	B2PLYP	0,32	B2PLYP	0,22	B2PLYPD3	0,86
B2PLYP	0,22	B2PLYPD3	0,32	DSDPBEP86	0,22	B2PLYP	0,76
DSDPBEP86	0,22	DSDPBEP86	0,22	PBE0DH	0,22	DSDPBEP86	0,65
PBEQIDH	0,22	PBE0DH	0,22	B2PLYPD3	0,22	PBE0DH	0,65
PBE0DH	0,22	PBEQIDH	0,22	PBEQIDH	0,22	PBEQIDH	0,65
$\bar{e}$	0,32	$\bar{e}$	0,35	$\bar{e}$	0,31	$\bar{e}$	0,99
s	0,12	s	0,13	s	0,13	s	0,37
cv	0,01	cv	0,02	cv	0,02	cv	0,14

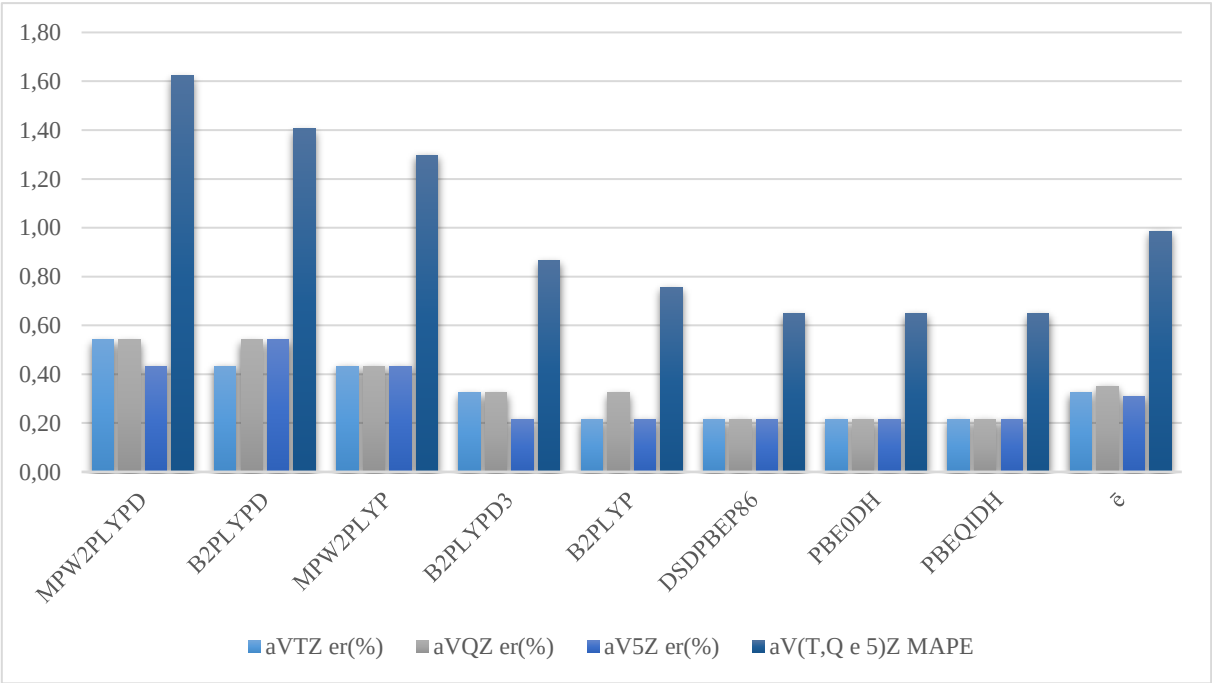


Figura 7- Evolução do erro percentual relativo na medida do ângulo entre as ligações do grupo 3H–6S–4H com a mudança nas funções base (tabela 6).

Comportamento do ângulo H–S–H: O ângulo do grupo doador (figura 6 e tabela 6). MPW2PLYPD (1,62%) e B2PLYPD (1,41%), apresentam os maiores valores do MAPE (tabela 6), sugerindo dificuldades na descrição desse ângulo específico (GOERIGK & GRIMME, 2011). Os funcionais PBEQIDH, PBE0DH e DSDPBEP86 apresentam o mesmo e menor valor do MAPE (0,65%), indicando que conseguem capturar melhor esse tipo de interação, devido ao melhor tratamento das interações intramoleculares (GRIMME S. e., 2010). O coeficiente de variação (0,14%) mostra que os métodos apresentam pouca variação entre si. Assim como na medida da distância da interação 4H···5S os funcionais que incorporam correções empíricas, hibridização e ajuste fino para dispersão (como os baseados em PBE) apresentam menor discrepância para essa medida (GRIMME S. , 2006).

Ângulo da interação 6S–4H···5S: Esse ângulo reflete a geometria da interação intermolecular. DSDPBEP86 (4,74%) e B2PLYPD3 (4,23%) apresentam os maiores valores do MAPE (tabela 7), sugerindo dificuldades na descrição desse ângulo específico (GOERIGK & GRIMME, 2011). Os funcionais B2PLYP (1,31%) e PBE0DH (0,80%) têm os menores valores do MAPE, indicando melhor precisão para essa medida. O coeficiente de variação (1,93%) mostra que os métodos apresentam alguma variação, mas não tão grande quanto na estimativa das distâncias. Funcionais que descrevem mal a dispersão apresentam maior erro para esse ângulo, pois essa interação depende de forças fracas e efeitos de correlação (GRIMME S. e., 2010).

Tabela 7 - Evolução do erro percentual relativo (er%), valor médio do erro percentual relativo ($\bar{e}$), desvio padrão (s), coeficiente de variação (cv) e erro médio percentual absoluto (MAPE) na medida do ângulo da interação 6S-4H···5S com a mudança nas funções de base (tabela 3). **A tabela está escrita em ordem decrescente de erro.**

aVTZ		aVQZ		aV5Z		aV(T,Q e 5)Z	
Método	er(%)	Método	er(%)	Método	er(%)	Método	MAPE(%)
DSDPBEP86	1,43	DSDPBEP86	1,71	DSDPBEP86	1,60	DSDPBEP86	4,74
MPW2PLYPD	1,31	MPW2PLYPD	1,60	B2PLYPD3	1,43	B2PLYPD3	4,23
B2PLYPD	1,26	B2PLYPD3	1,54	MPW2PLYP	0,80	B2PLYPD	4,11
B2PLYPD3	1,26	B2PLYPD	1,49	MPW2PLYPD	1,37	MPW2PLYPD	3,71
MPW2PLYP	0,57	MPW2PLYP	0,80	B2PLYPD	1,37	MPW2PLYP	2,17
PBEQIDH	0,57	PBEQIDH	0,80	PBEQIDH	0,69	PBEQIDH	2,06
B2PLYP	0,40	B2PLYP	0,51	B2PLYP	0,40	B2PLYP	1,31
PBE0DH	0,23	PBE0DH	0,34	PBE0DH	0,23	PBE0DH	0,80
$\bar{e}$	0,88	$\bar{e}$	1,10	$\bar{e}$	0,99	$\bar{e}$	2,89
s	0,45	s	0,51	s	0,49	s	1,39
cv	0,20	cv	0,26	cv	0,24	cv	1,93

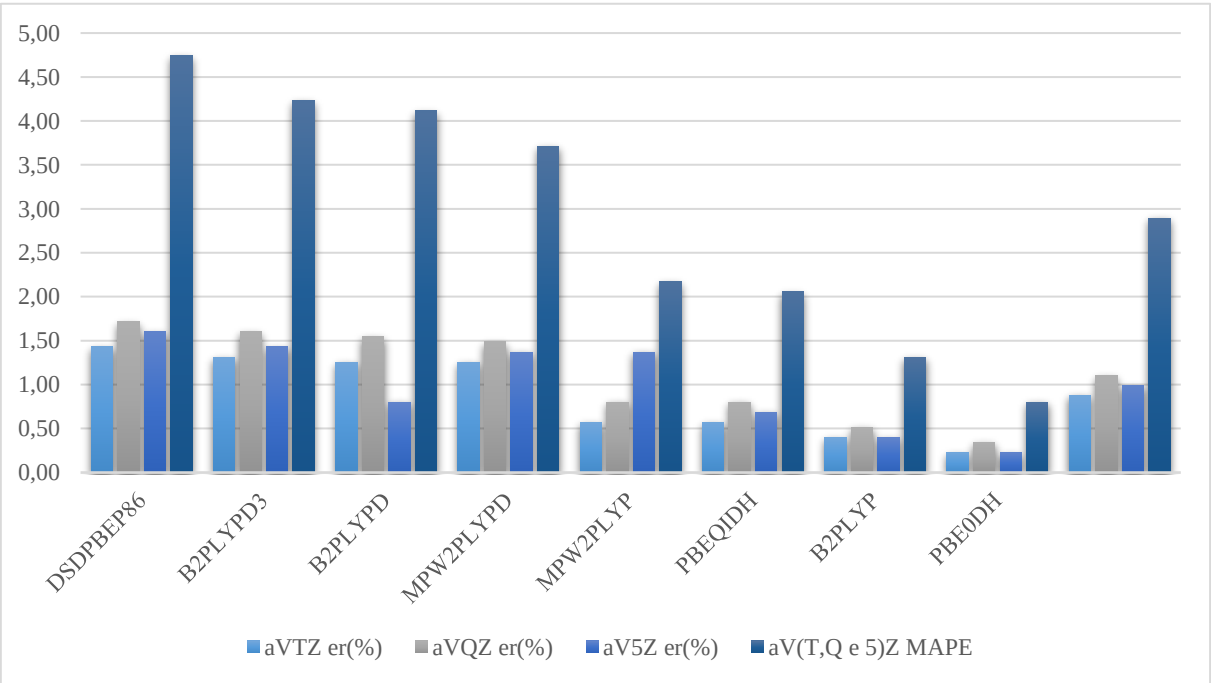


Figura 8- Evolução do erro percentual relativo na medida do ângulo entre a ligação e interação no grupo 6S-4H···5S com a mudança nas funções de base (tabela 7).

Variações não monótonas. Em alguns casos, o erro diminui até um certo ponto e depois aumenta (tabela 8 e figura 8). Isso pode indicar um equilíbrio entre diferentes contribuições à energia total, como os efeitos da correlação MP2 e a troca-exata Hartree-Fock (BECKE, 1993).

Tabela 8 - Valor médio do erro médio percentual absoluto (MAPE), desvio padrão (s) e coeficiente de variação (cv) nas medidas das distâncias 4H...5S e 5S...6S e dos ângulos 3H-6S-4H e 6S-4H...5S (Tabelas 4, 5, 6 e 7). **A tabela está escrita em ordem decrescente de erro.**

Distância 4H...5S		Distância 5S...6S		Ângulo 3H-6S-4H		Ângulo 6S-4H...5S	
Método	MAPE	Método	MAPE	Método	MAPE	Método	MAPE
B2PLYP	8,50	B2PLYP	4,82	MPW2PLYPD	1,62	DSDPBEP86	4,74
MPW2PLYP	4,32	DSDPBEP86	3,84	B2PLYPD	1,41	B2PLYPD3	4,23
DSDPBEP86	2,92	MPW2PLYP	2,97	MPW2PLYP	1,30	B2PLYPD	4,11
MPW2PLYPD	1,80	B2PLYPD	1,70	B2PLYPD3	0,86	MPW2PLYPD	3,71
B2PLYPD	1,73	MPW2PLYPD	1,17	B2PLYP	0,76	MPW2PLYP	2,17
B2PLYPD3	1,58	B2PLYPD3	0,66	DSDPBEP86	0,65	PBEQIDH	2,06
PBE0DH	0,79	PBE0DH	0,61	PBE0DH	0,65	B2PLYP	1,31
PBEQIDH	0,79	PBEQIDH	0,61	PBEQIDH	0,65	PBE0DH	0,80
ē	2,80	ē	2,05	ē	0,99	ē	2,89
s	2,41	s	1,53	s	0,37	s	1,39
cv	5,81	cv	2,34	cv	0,14	cv	1,93

O decréscimo do erro percentual dos funcionais listados na tabela 8 pode ser explicado pela incorporação de melhorias sistemáticas nos modelos de correlação e troca utilizados nos funcionais duplo híbridos. A tabela 8 foi construída a partir do MAPE das tabelas 4 a 7 e a figura 9 a partir da tabela 8. Estas duas últimas são a base da discussão a seguir.

O funcional B2PLYP inicial já capturava parte da energia de dispersão, mas foi posteriormente aprimorado com correções de dispersão D2 e D3 (como no B2PLYPD e B2PLYPD3), reduzindo os erros associados a interações não covalentes (correção de dispersão) (GRIMME S. , 2006), (GRIMME S. e., 2010). O funcional DSDPBEP86 aplica escalonamento de correlação para separar melhor os efeitos de correlação entre spins opostos e de mesmos spins, resultando em melhorias de precisão na predição de energias de interação (escalonamento de correlação de spin-componentes) (KOZUCH & MARTIN, 2011), (MARDIROSSIAN & HEAD-GORDON, 2017). O PBE0DH e PBEQIDH utilizam diferentes combinações de trocas de Hartree-Fock e correlações de DFT para equilibrar precisão e eficiência computacional, reduzindo o erro médio absoluto em diversos benchmarks (melhorias na parametrização e combinação de trocas) (GOERIGK & GRIMME, 2014), (MARTIN & SANTRA, 2020). Métodos como MPW2PLYP e MPW2PLYPD ajustam a fração de correlação MP2 para otimizar a precisão em comparação com referências de química quântica de alta precisão, resultando em melhorias progressivas no erro (refinamento no tratamento da correlação MP2) (ZHAO & TRUHLAR, 2008). A tendência geral de redução do erro percentual reflete o refinamento contínuo das abordagens duplo-híbridas, que combinam metodologias da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e da Teoria da Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) para alcançar maior acurácia em cálculos de energia (GRIMME S. , 2011) .

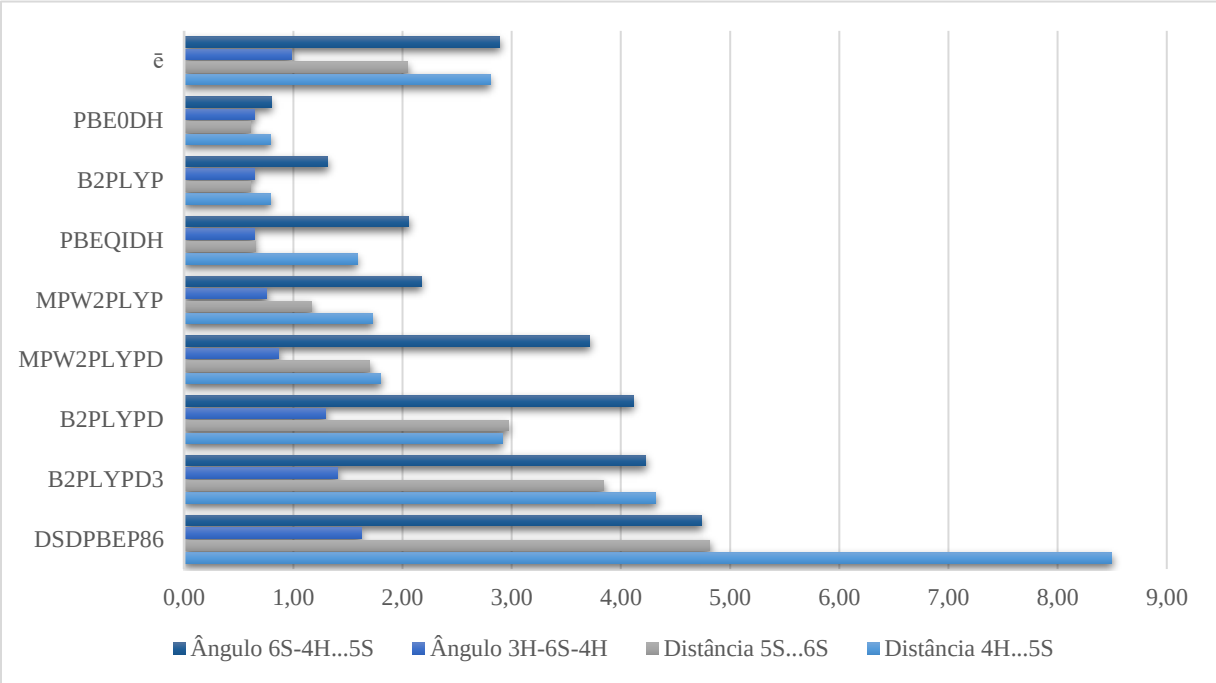


Figura 9 – Erro médio percentual absoluto (MAPE) para as medidas das distâncias 4H· ·5S e 5S· ·6S e dos ângulos nos grupos 3H – 6S – 4H e 6H – 4H· ·5S (tabela 8).

Em suma, para as distâncias os erros variam mais porque essas grandezas são muito sensíveis ao tratamento da dispersão e correlação eletrônica. Para os ângulos os erros são menores e mais estáveis, pois os funcionais conseguem descrever bem estruturas internas. Métodos como PBEQIDH e PBE0DH se destacam pela melhor precisão geral por incorporarem correções empíricas e ajuste fino para dispersão, enquanto B2PLYP e MPW2PLYP tendem a ter erros maiores pois superestimam ou subestimam a influência da dispersão. Ver Figura 9 (BECKE, 1993), (GOERIGK & GRIMME, 2010).

C) Energias

Tabela 9 - Energias para o dímero H₂S em kJ mol⁻¹. As grandezas termodinâmicas são fornecidas em 298,15 K e ZPE usando frequências harmônicas.

	D _e	D _{e,cp}	ΔH	ΔG	D _{e,cp} +ZPE
B2PLYP/aVTZ	5,65	5,10	-0,23	19,69	1,19
DSDPBEP86/aVTZ	8,79	7,87	-3,21	17,03	3,60
PBE0DH/aVTZ	6,65	6,19	-1,06	19,95	1,75
PBEQIDH/aVTZ	7,24	6,53	-1,68	19,07	2,14
MPW2PLYP/aVTZ	6,86	6,32	-1,32	18,87	2,13
B2PLYPD3/aVTZ	8,03	7,45	-2,61	17,43	3,35
B2PLYPD/aVTZ	7,28	6,74	-1,86	18,18	2,65
MPW2PLYPD/aVTZ	8,08	7,53	-2,62	17,50	3,44
B2PLYP/aVQZ	5,40	5,15	0,01	17,93	1,22
DSDPBEP86/aVQZ	8,40	7,97	-2,99	16,45	3,98
PBE0DH/aVQZ	6,34	6,19	-0,91	17,84	2,00
PBEQIDH/aVQZ	6,89	6,59	-1,47	18,61	2,47
MPW2PLYP/aVQZ	6,57	6,36	-1,18	18,63	2,39
B2PLYPD3/aVQZ	7,78	7,53	-2,37	15,37	3,57
B2PLYPD/aVQZ	7,03	6,78	-1,62	17,91	2,81
MPW2PLYPD/aVQZ	7,78	7,57	-2,37	15,55	3,60
B2PLYP/aV5Z	5,27	5,13	-0,04	19,48	3,60
DSDPBEP86/aV5Z	8,24	7,98	-3,02	17,71	3,50
PBE0DH/aV5Z	6,23	6,14	-0,99	19,42	3,89
PBEQIDH/aV5Z	6,75	6,58	-1,53	18,32	3,71
MPW2PLYP/aV5Z	6,46	6,34	-1,23	18,46	3,65
B2PLYPD3/aV5Z	7,65	7,50	-4,90	16,78	3,60
B2PLYPD/aV5Z	6,91	6,76	-1,66	17,71	3,63
M2PLYPD/aV5Z	7,67	7,54	-2,43	16,82	3,63
CCSD(T)/aVTZ ¹	7,90	7,05	-2,58	16,81	3,01
Experimental (CIAFFONI, 2008)	7,06				

1 - Valor de referência.

As tabelas 9, 10, 11 e 12 e as figuras 10 e 11 mostram as energias computadas do dímero H₂S e os valores das diferenças das estimativas dos funcionais em relação ao valor experimental. O valor experimental da energia de ligação (D_e) é 7,06 kJ mol⁻¹. (CIAFFONI, 2008). No nível CCSD(T)/ha(Q + d)Z (DREUX & TSCHUMPER, 2019) foi relatado D_e de 6,65 kJ mol⁻¹ (com CP), e quando incluído ZPE foi de 3,34 kJ mol⁻¹ (DREUX & TSCHUMPER, 2019). Para CCSD(T)/aVQZ (LEMKE, 2017) e (MARTINS, 2020) apresentou valor para D_e de 7,38 kJ mol⁻¹ e CP incluindo 6,871 kJ mol⁻¹. Portanto, o D_e calculado com CP e com ZPE nesse trabalho é suportado por dados experimentais e teóricos. Os funcionais B2PLYPD/aVQZ e PBEQIDH/aVTZ são os métodos híbridos duplos mais precisos, com desvios de 0,42 e 2,55% (7,03 e 7,24 kJ mol⁻¹), respectivamente, em comparação com o valor experimental. Não obstante, incluir a correção de dispersão nos modelos B2PLYP e MPW2PLYP melhora significativamente a precisão. A inclusão dos valores de ZPE mostra a mesma tendência encontrada na literatura, quando comparada aos valores de 3,01 e 16,81 kJ mol⁻¹ do valor de referência (MARTINS, 2020) . A inclusão da dispersão é importante para uma descrição precisa das propriedades termodinâmicas.

Tabela 10 - Evolução do erro percentual relativo (er%), valor médio do erro percentual relativo ($\bar{e}$), desvio padrão (s), coeficiente de variação (cv) e erro médio percentual absoluto (MAPE) na energia de ligação (De) com a mudança nas funções de base. (tabela 9). **A tabela está escrita em ordem decrescente de erro.**

aVTZ		aVQZ		aV5Z		aV(T,Q e 5)Z	
Método	er(%)	Método	er(%)	Método	er(%)	Método	MAPE(%)
DSDPBEP86	24,50	B2PLYP	23,51	B2PLYP	25,35	B2PLYP	68,84
B2PLYP	19,97	DSDPBEP86	18,98	DSDPBEP86	16,71	DSDPBEP86	60,20
MPW2PLYPD	14,45	MPW2PLYPD	10,20	PBE0DH	11,76	MPW2PLYPD	33,29
B2PLYPD3	13,74	B2PLYPD3	10,20	MPW2PLYPD	8,64	B2PLYPD3	32,29
PBE0DH	5,81	PBE0DH	10,20	MPW2PLYP	8,50	PBE0DH	27,76
B2PLYPD	3,12	MPW2PLYP	6,94	B2PLYPD3	8,36	MPW2PLYP	18,27
MPW2PLYP	2,83	PBEQIDH	2,41	PBEQIDH	4,39	PBEQIDH	9,35
PBEQIDH	2,55	B2PLYPD	0,42	B2PLYPD	2,12	B2PLYPD	5,67
$\bar{e}$	10,87	$\bar{e}$	10,36	$\bar{e}$	10,73	$\bar{e}$	31,96
s	7,98	s	7,25	s	6,89	s	21,12
cv	0,64	cv	0,53	cv	0,47	cv	4,46

Erros Percentuais Relativos e Melhor Desempenho de Métodos com Correções de Dispersão (Correção de Dispersão - D2 e D3): Os elevados erros percentuais relativos do funcional B2PLYP nas bases aVQZ (23,5%) e aV5Z (25,4%) podem ser explicados pela ausência de correção explícita de dispersão neste método (tabela 10). Conforme discutido por Grimme e colaboradores (GRIMME S. e., 2010), o funcional B2PLYP já captura parte da dispersão devido ao termo MP2, mas ainda apresenta deficiências na modelagem precisa de interações não covalentes. A introdução de correções empíricas de dispersão (D2 e D3) melhora significativamente a precisão, o que é refletido no menor erro do B2PLYPD3 (8,64% para aV5Z). Essa melhoria ocorre porque a dispersão empírica adicionada ajusta corretamente as interações de longo alcance que não são bem descritas por funcionais padrão (GRIMME S. , 2006) e (GOERIGK & GRIMME, 2011).

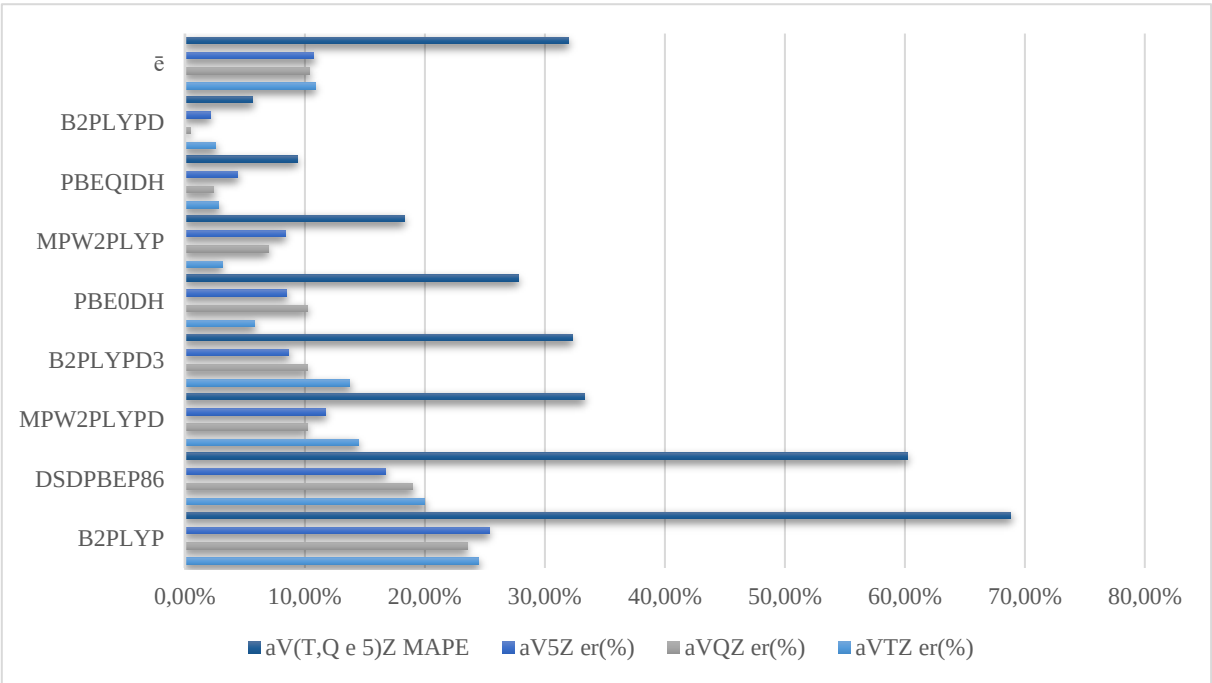


Figura 10 – Erro percentual relativo e erro médio percentual absoluto (MAPE) para o valor da energia da interação do dímero de H2S com a mudança nas funções de base (tabela 10).

Redução do Erro Percentual em Métodos como PBEQIDH e PBE0DH (Parametrização e Combinação de Trocas HF-DFT): A tabela 10 demonstra que, o funcional PBEQIDH apresenta o segundo menor valor do MAPE. A pois utiliza uma combinação otimizada de troca de Hartree-Fock e correlação DFT para equilibrar precisão e eficiência computacional (GOERIGK & GRIMME, 2014). Segundo Santra & Martin (MARTIN & SANTRA, 2020), os funcionais duplos híbridos como PBEQIDH foram projetados para minimizar o erro médio absoluto, resultando em maior precisão geral.

Impacto da Correlação MP2 e Escalonamento de Correlação de Spin-Componentes (DSDPBEP86 e MPW2PLYPD): O funcional DSDPBEP86, que inicialmente apresenta um erro maior (24,5% para aVTZ), melhora progressivamente à medida que a base aumenta (16,7% para aV5Z). Isso pode ser explicado pelo escalonamento da correlação de spin-componentes (SCS-MP2) implementado nesse funcional. Conforme detalhado por Kozuch & Martin (KOZUCH & MARTIN, 2013), a separação da correlação eletrônica entre spins opostos e de mesmos spins melhora a precisão da energia de interação, especialmente em sistemas onde a dispersão desempenha um papel crítico. O método MPW2PLYPD, que também ajusta a fração da correlação MP2, segue uma tendência semelhante de redução do erro (de 14,4% para aVTZ até 8,6% para aV5Z), o que corrobora a importância desse refinamento no tratamento da correlação (MARDIROSSIAN & HEAD-GORDON, 2017). A mudança da função de base para outra mais completa melhora os resultados pois permite representar melhor os efeitos de correlação, especialmente same-spin, reduz erros sistemáticos na parte MP2, dá suporte ao escalonamento eficaz de SS e OS conforme calibrado nos funcionais.

Variação Estatística e Estabilidade dos Métodos (Coeficiente de Variação e Erro Médio Percentual Absoluto - MAPE): Os valores de MAPE e cv indicam a estabilidade dos métodos. B2PLYPD apresenta um dos menores erros (0,4% para aVQZ e 2,1% para aV5Z), refletindo que a adição da correção D3 melhora a precisão do funcional, como discutido por Grimme e colaboradores (GOERIGK & GRIMME, 2010). O coeficiente de variação (cv) baixo para bases individuais (faixa de 0,47 a 0,64%) sugere que os métodos são relativamente estáveis para cada função de base (BECKE, 1993).

Os dados da tabela 10 são justificados pelos conceitos discutidos acima. Em particular pelos métodos com correções de dispersão (D2/D3) que apresentam menor erro percentual em bases maiores; pelos métodos como PBEQIDH e PBE0DH que se destacam pela precisão devido ao melhor equilíbrio entre troca HF e correlação DFT e pela correlação MP2 e o escalonamento de spin-componentes (DSDPBEP86, MPW2PLYPD) que melhoram a precisão na modelagem da energia de ligação. A variação estatística dos métodos mostra que a estabilidade aumenta com a parametrização adequada e a escolha da correção de dispersão.

Tabela 11 - Evolução do erro percentual relativo (er%), valor médio do erro percentual relativo ($\bar{e}$), desvio padrão (s), coeficiente de variação (cv) e erro médio percentual absoluto (MAPE) na energia de ligação com correção de contrapeso (De_{cp}) com a mudança nas funções de base (tabela 9).

aVTZ		aVQZ		aV5Z		aV(T,Q e 5)Z	
Método	er(%)	Método	er(%)	Método	er(%)	Método	MAPE(%)
B2PLYP	27,76	B2PLYP	27,05	B2PLYP	27,34	B2PLYP	82,15
PBE0DH	12,32	DSDPBEP86	12,89	DSDPBEP86	13,03	PBE0DH	37,68
DSDPBEP86	11,47	PBE0DH	12,32	PBE0DH	13,03	DSDPBEP86	37,39
MPW2PLYP	10,48	MPW2PLYP	9,91	MPW2PLYP	10,20	MPW2PLYP	30,59
PBEQIDH	7,51	MPW2PLYPD	7,22	MPW2PLYPD	6,80	MPW2PLYPD	20,68
MPW2PLYPD	6,66	PBEQIDH	6,80	PBEQIDH	6,80	PBEQIDH	21,10
B2PLYPD3	5,52	B2PLYPD3	6,66	B2PLYPD3	6,23	B2PLYPD3	18,41
B2PLYPD	4,53	B2PLYPD	3,97	B2PLYPD	4,25	B2PLYPD	12,75
$\bar{e}$	10,78	$\bar{e}$	10,85	$\bar{e}$	10,96	$\bar{e}$	32,60
s	6,94	s	6,75	s	6,89	s	20,55
cv	0,48	cv	0,45	cv	0,47	cv	4,22

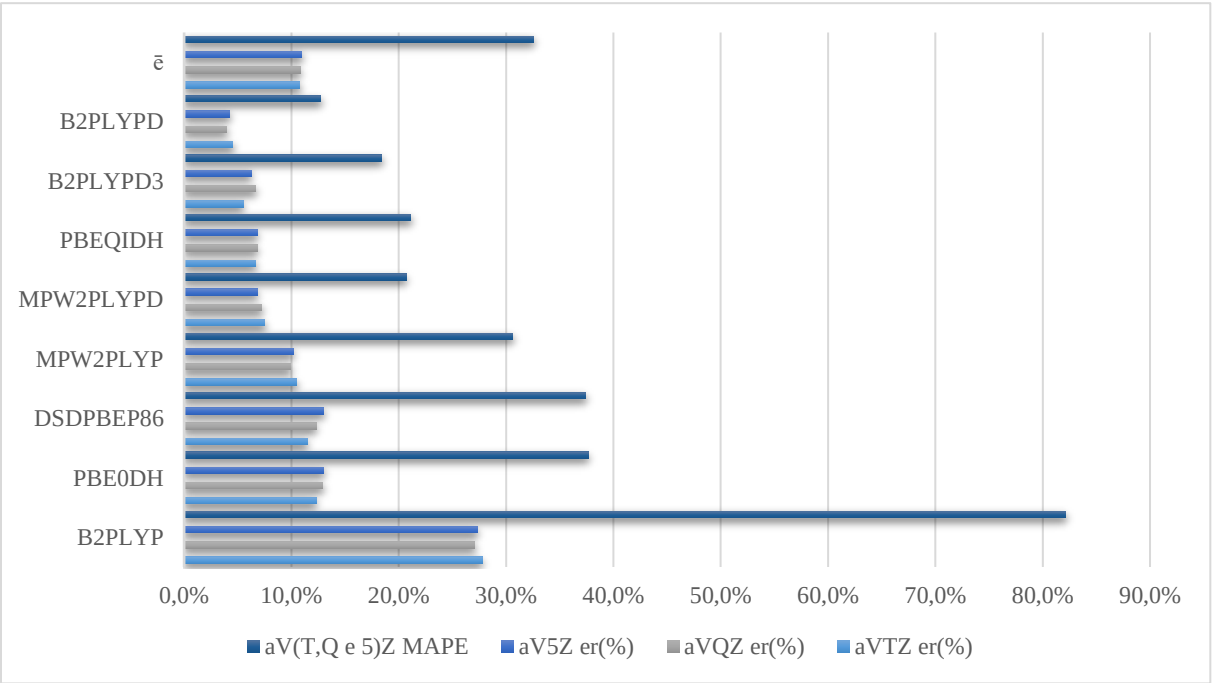


Figura 11 – Erro percentual relativo e erro médio percentual absoluto (MAPE) para o valor da energia da interação com correção de contrapeso do dímero de H₂S (tabela 11) com a mudança nas funções de base.

A tabela 12 apresenta a diferença na medida do erro percentual relativo ($\Delta er\%$) e do $\Delta MAPE$ da energia de ligação sem e com correção de contrapeso (tabelas 10 e 11) com a mudança nas funções de base. A correção de counterpoise (CP) serve para compensar artificialmente a superestimação da estabilização entre fragmentos moleculares que ocorre em cálculos com bases incompletas (BOYS & BERNARDI, 1970). Quando bases são pequenas (como aVTZ), esse erro é significativo. Com bases maiores (como aV5Z), o erro diminui, e a correção CP torna-se menos necessária.

Tabela 12 - Evolução da diferença do coeficiente de variação (cv), desvio padrão (s), erro percentual relativo (er), erro médio percentual absoluto (MAPE) e valor médio do erro percentual relativo ($\bar{e}$) na medida da diferença entre a energia de ligação sem e com correção de contrapeso (De, De_{cp}) (tabelas 10 e 11) com a mudança nas funções de base.

aVTZ		aVQZ		aV5Z		aV(T,Q e 5)Z	
Método	$\Delta er(\%)$	Método	$\Delta er(\%)$	Método	$\Delta er(\%)$	Método	$\Delta MAPE$
DSDPBEP86	13,03	DSDPBEP86	6,09	DSDPBEP86	3,68	DSDPBEP86	22,80
B2PLYPD3	8,22	B2PLYPD3	3,54	B2PLYPD3	2,12	B2PLYPD3	13,88
B2PLYP	7,79	B2PLYP	3,54	B2PLYP	1,98	B2PLYP	13,31
MPW2PLYPD	7,79	MPW2PLYPD	2,97	MPW2PLYPD	1,84	MPW2PLYPD	12,61
MPW2PLYP	7,65	MPW2PLYP	2,97	MPW2PLYP	1,70	MPW2PLYP	12,32
PBEQIDH	4,96	PBEQIDH	4,39	PBEQIDH	2,41	PBEQIDH	11,76
PBE0DH	6,52	PBE0DH	2,12	PBE0DH	1,27	PBE0DH	9,92
B2PLYPD	1,42	B2PLYPD	3,54	B2PLYPD	2,12	B2PLYPD	7,08
$\bar{e}$	6,33	$\bar{e}$	3,92	$\bar{e}$	2,14	$\bar{e}$	12,96
s	2,26	s	1,08	s	0,71	s	4,24
cv	0,05	cv	0,01	cv	0,01	cv	0,18

A Influência observada nos dados da tabela 12 mostra que para bases menores (aVTZ) a correção de contrapeso tem maior impacto, por exemplo, DSDPBEP86 apresenta um erro de 13,0%, uma diferença grande entre De e De_{cp} , ou seja, a BSSE é relevante e a correção CP altera significativamente a energia de ligação. Isso indica que, sem a correção, as energias seriam excessivamente atrativas (superestimadas). Já para bases maiores (aVQZ $\rightarrow$ aV5Z) a correção de contrapeso tem impacto menor, os valores de $\Delta er\%$ caem sistematicamente. Com aV5Z, por exemplo o erro para DSDPBEP86 cai para apenas 3,7%, e para métodos como MPW2PLYP até 1,7%. Isso mostra que com o aumento da base, a necessidade da correção CP diminui, pois o BSSE se torna menos significativo.

A tendência geral provocada pela correção CP explicita a deficiência das bases menores (grande diferença entre De e De_{cp}) e demonstra a convergência com a base nas mais completas. A tabela mostra, também, que sem a CP, os erros seriam mascarados, e métodos poderiam parecer mais precisos do que realmente são. A presença da CP permite uma avaliação mais realista da confiabilidade dos métodos e das bases envolvidas.

A introdução da correção de contrapeso evidencia o BSSE principalmente em bases menores, resultando em maiores $\Delta er\%$. À medida que a base aumenta, a diferença entre De e De_{cp} diminui, refletindo uma melhor convergência ao limite da base completa e confirma a importância da CP em estudos com bases pequenas ou médias, e reforça que com bases grandes (aV5Z), o impacto da CP é reduzido, indicando menor erro de superposição.

D) Modos Vibracionais

Tabela 13 - Frequências harmônicas do modo normal, ν_a (cm⁻¹). ν_{S-H}^b é a frequência de estiramento da ligação 6S–4H, ν_1^a estiramento em 5S–1H and 5S–2H, ν_{S-H}^f estiramento em 6S–3H e ν_3^a estiramento em 5S–1H and 5S–2H para o monômero H₂S. ν_2^a e ν_2^d são os modos de flexão angular do grupo aceptor (1H–5S–2H) e do grupo doador (3H–6S–4H), respectivamente.

	ν_2^a	ν_2^d	ν_{S-H}^b	ν_1^a	ν_{S-H}^f	ν_3^a
B2PLYP/aVTZ	1213	1219	2686	2722	2733	2738
DSDPBEP86/aVTZ	1212	1218	2687	2723	2733	2738
PBE0DH/aVTZ	1217	1224	2694	2734	2746	2751
PBEQIDH/aVTZ	1222	1229	2695	2736	2747	2752
MPW2PLYP /aVTZ	1220	1226	2719	2769	2780	2785
B2PLYPD3/aVTZ	1213	1220	2681	2722	2733	2737
B2PLYPD/aVTZ	1219	1226	2685	2722	2731	2734
MPW2PLYPD/aVTZ	1223	1230	2698	2735	2744	2748
B2PLYP/aVQZ	1216	1222	2721	2770	2781	2785
DSDPBEP86/aVQZ	1214	1220	2740	2786	2798	2802
PBE0DH/aVQZ	1220	1226	2742	2787	2799	2803
PBEQIDH/aVQZ	1225	1231	2699	2736	2746	2751
MPW2PLYP/aVQZ	1222	1229	2700	2736	2746	2751
B2PLYPD3/aVQZ	1216	1222	2682	2722	2733	2737
B2PLYPD/aVQZ	1221	1228	2685	2722	2731	2734
MPW2PLYPD/aVQZ	1226	1233	2699	2735	2745	2748
B2PLYP/aV5Z	1218	1224	2692	2728	2737	2742
DSDPBEP86/aV5Z	1216	1222	2699	2740	2751	2756
PBE0DH/aV5Z	1222	1228	2726	2774	2785	2789
PBEQIDH/aV5Z	1227	1234	2746	2791	2803	2807
MPW2PLYP/aV5Z	1225	1231	2705	2741	2751	2755
B2PLYPD/aV5Z	1223	1230	2690	2727	2735	2739
B2PLYPD3/aV5Z	1218	1224	2687	2727	2737	2742
MPW2PLYPD/aV5Z	1228	1235	2704	2740	2749	2753
CCSD(T)/aVTZ*	1205	1212	2686	2708	2720	2725
Experimental (BHATTACHERJEE, 2013)	ν_2^a	ν_2^d	ν_{S-H}^b	ν_1^a	ν_{S-H}^f	ν_3^a
	1179	1183	2590	2605	2618	2618

As frequências harmônicas do modo normal calculadas através das segundas derivadas analíticas são mostradas na tabela 13, o percentual de contribuição do modo local, as propriedades do modo local e as constantes de força, distâncias e frequências dos modos locais dos principais modos vibracionais são apresentados nas tabelas e gráficos que se seguem. As tabelas 15 a 18 e as figuras 13 a 16 mostram a decomposição dos modos normais em contribuições do modo local dos funcionais com o menor MAPE nos cálculos das frequências do modo normal da ligação 6S–4H. O valor experimental da frequência de estiramento S–H (ν_{S-H}^b) do H₂S doador da ligação de hidrogênio é atribuído à frequência de 2.590 cm⁻¹, (BHATTACHERJEE, 2013) e (SOULARD & TREMBLAY, 2019), a frequência do modo normal calculada pelos funcionais B2PLYPD3, B2PLYPD, B2PLYP todos a aV5Z são 2687, 2.690 e 2.692, e cm⁻¹ com intensidade no IV de 85,29; 77,48 e 63,38 km/mol, enquanto os valores do modo local são 2.685, 2.688 e 2.690, cm⁻¹ e tem intensidade de 86,71; 78,49 e 64,93 km/mol, respectivamente (tabelas 15, 16 e 17; figuras 13, 14 e 15). Este modo foi atribuído pela análise do modo vibracional local 6S–4H ao H₂S doador da

ligação de hidrogênio de acordo com os resultados teóricos e experimentais da literatura (DREUX & TSCHUMPER, 2019), (BHATTACHERJEE, 2013) e (SOULARD & TREMBLAY, 2019). Em geral, a análise do modo local e os dados teóricos do modo local da literatura também concordam com esta atribuição (LEMKE, 2017), (MARTINS, 2020), (DREUX & TSCHUMPER, 2019) e (BHATTACHERJEE, 2013). Esta frequência do modo normal (ν_{S-H}^b) corresponde a um desvio para o vermelho de 29,21; 30,45 e 36,22 cm^{-1} para B2PLYPD3, B2PLYPD, B2PLYP, respectivamente, de acordo com o valor experimental de 31 cm^{-1} em relação à frequência central de ν_1 e ν_3 do H_2S , e 24 cm^{-1} em relação ao modo ν_1 (BHATTACHERJEE, 2013). A distância da ligação 6S–4H é a maior das distâncias do grupo S–H, o que está de acordo com a formação da ligação de hidrogênio, e com a menor constante de força local de 4,150, 4,159 e 4,168; $\text{mdyn}/\text{\AA}$ (tabela 15, 16 e 17), respectivamente.

Tabela 14 - Evolução do erro percentual relativo (er%), valor médio do erro percentual relativo ($\bar{e}$), desvio padrão (s), coeficiente de variação (cv) e erro médio percentual absoluto (MAPE) na frequência de estiramento (ν_{S-H}^b) 6S - 4H do grupo doador com a mudança nas funções de base (tabela 13).

aVTZ		aVQZ		aV5Z		aV(T,Q e 5)Z	
Método	er(%)	Método	er(%)	Método	er(%)	Método	MAPE(%)
MPW2PLYP	4,98	PBE0DH	5,87	PBEQIDH	6,03	PBE0DH	15,12
MPW2PLYPD	4,17	DSDPBEP86	5,79	PBE0DH	5,24	PBEQIDH	14,29
PBE0DH	4,02	B2PLYP	5,06	MPW2PLYP	4,44	DSDPBEP86	13,75
PBEQIDH	4,05	MPW2PLYP	4,25	MPW2PLYPD	4,39	MPW2PLYP	13,67
DSDPBEP86	3,75	MPW2PLYPD	4,21	DSDPBEP86	4,22	MPW2PLYPD	12,77
B2PLYP	3,71	PBEQIDH	4,21	B2PLYP	3,95	B2PLYP	12,72
B2PLYPD	3,67	B2PLYPD	3,67	B2PLYPD	3,86	B2PLYPD	11,20
B2PLYPD3	3,51	B2PLYPD3	3,55	B2PLYPD3	3,73	B2PLYPD3	10,79
$\bar{e}$	3,98	$\bar{e}$	4,58	$\bar{e}$	3,94	$\bar{e}$	11,87
s	0,43	s	0,84	s	0,18	s	0,89
cv	0,002	cv	0,01	cv	0,0003	cv	0,01

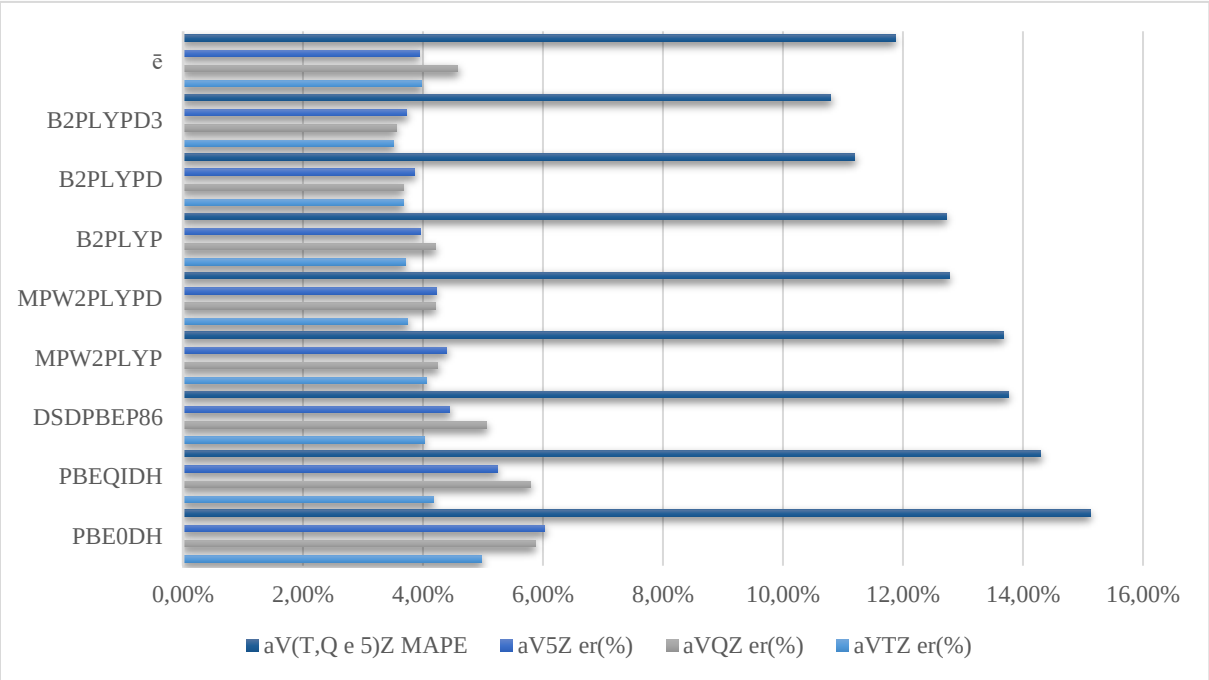


Figura 12– Erro percentual relativo e erro médio percentual absoluto (MAPE) para o valor da frequência de estiramento da ligação 6S–4H (tabela 14).

A tabela 14 e figura 12 mostram o erro percentual relativo (er%), valor médio do erro percentual relativo ($\bar{e}$), desvio padrão (s), coeficiente de variação (cv) e erro médio percentual absoluto (MAPE) para a contribuição da frequência de estiramento (ν^b_{S-H}) 6S–4H do grupo doador. Esses valores foram calculados em relação às frequências vibracionais do valor experimental. Apenas as quatro frequências de valores mais elevados foram incluídas para as quais os dados experimentais estão disponíveis em relação às frequências experimentais (tabela 13)

As figuras 13 a 16 apresentam as decomposições dos modos normais nas contribuições dos modos locais.

Tabela 15 - Propriedades do modo local para B2PLYPD3/aV5Z.								
Modo local	qn	k^a	$k^{a(d)}$	m^a	w^a	I^a	Q^a	μ^a
1-1H5S (ℓ)	1,337	4,299	-	0,977	2732,6	0,664	-0,026	-0,169
2-2H5S (ℓ)	1,337	4,299	-	0,977	2732,6	0,665	-0,026	-0,170
3-3H6S (ℓ)	1,337	4,304	-	0,977	2734,4	0,033	-0,009	-0,057
4-4H6S (ℓ)	1,341	4,150	-	0,977	2684,9	86,710	-0,293	-1,886
5-4H5S (ℓ)	2,774	0,047	-	0,977	285,7	95,946	-0,311	-4,144
6-1H5S2H (α)	92,645	0,762	0,426	3,115	1217,9	0,475	0,040	-
7-1H5S4H (α)	92,328	0,010	0,003	5,058	107,6	8,074	0,219	-
8-2H5S4H (α)	92,241	0,009	0,003	5,058	106,2	8,130	0,220	-
9-3H6S4H (α)	92,748	0,722	0,403	3,122	1184,1	4,599	0,116	-
10-5S4H6S (α)	172,470	0,008	0,002	2,900	131,8	10,048	0,173	-
11-3H6S4H5S (β)	179,388	0,000	0,000	0,050	98,6	4,119	0,015	-
12-1H5S4H6S (β)	46,780	0,000	0,001	0,049	121,0	6,536	0,019	-

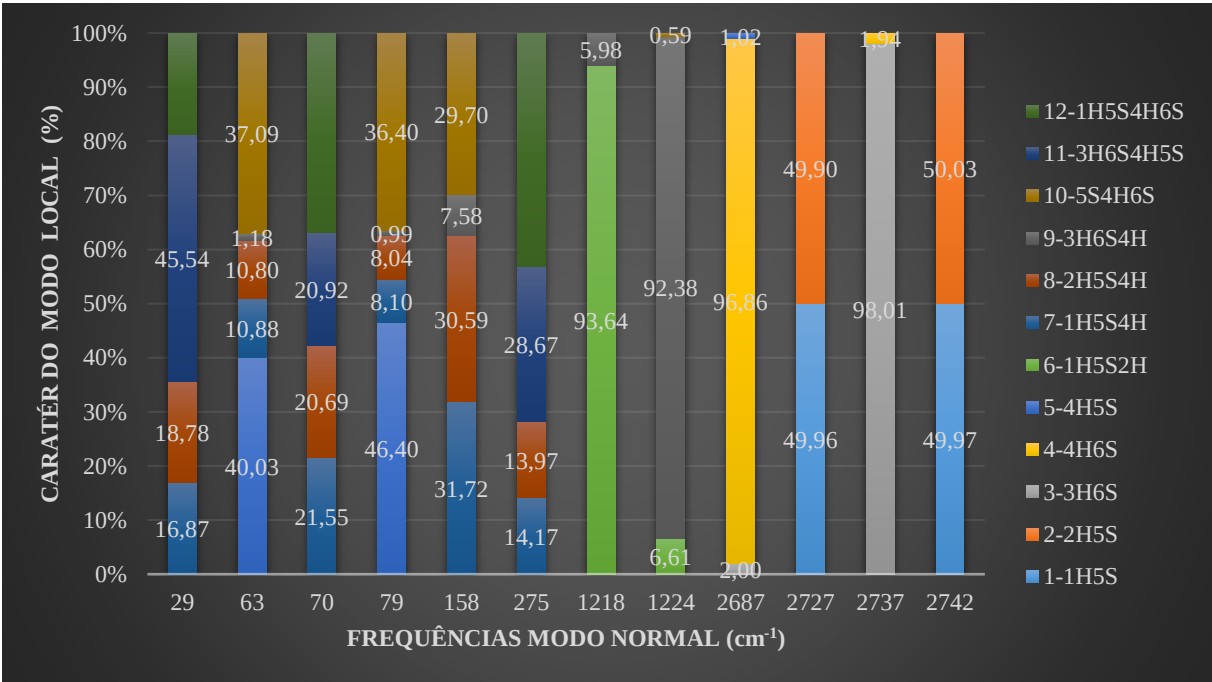


Figura 13 – Decomposição dos modos normais nas contribuições dos modos locais, dados em % para B2PLYPD3/aV5Z. Os modos normais com suas representações irreduzíveis são dados como um diagrama de barras, e os modos locais estão coloridos de acordo com a legenda.

As propriedades do modo local listadas nas tabelas 15 a 18, são descritas abaixo. Apenas a constante de força e o valor do modo local são objetos de interesse.

qn : Valor do modo local [Angstrom (Å) para estiramentos (ℓ) e grau para ângulos (α , β – diedro)];

k^a : Constante de força local [mDyn/Å para estiramentos (ℓ) e mDyn*Å/Rad² para ângulos (α)];

$k^a(d)$: Constante de força local [mDyn/Å para ângulos de diedros (β)];
 m^a : Massa local [UMA (unidade de massa atômica) para estiramentos (ϱ) e uma*Å²/Rad² para ângulos (α , β)];
 w^a : Frequência vibracional local (cm⁻¹);
 I^a : IV intensidade local (km/mol);
 Q^a : IV carga (e) da ligação sinal está disponível apenas para estiramentos;
 μ^a : IV momento de dipolo da ligação (Debye).

Tabela 16 - Propriedades do modo local para B2PLYPD/aV5Z.								
Modo local	qn	k^a	$k^{a(d)}$	m^a	w^a	I^a	Q^a	μ^a
1-1H5S (ϱ)	1,3376	4,292	-	0,977	2730,46	0,648	-0,026	-0,168
2-2H5S (ϱ)	1,3376	4,292	-	0,977	2730,457	0,649	-0,026	-0,168
3-3H6S (ϱ)	1,3372	4,298	-	0,977	2732,308	0,043	-0,01	-0,062
4-4H6S (ϱ)	1,341	4,159	-	0,977	2687,912	78,49	-0,279	-1,796
5-4H5S (ϱ)	2,8059	0,052	-	0,977	301,175	87,204	-0,297	-4
6-1H5S2H (α)	92,8327	0,769	0,43	3,117	1222,893	0,484	0,04	-
7-1H5S4H (α)	92,5611	0,01	0,003	5,081	108,422	8,055	0,219	-
8-2H5S4H (α)	92,4808	0,01	0,003	5,082	106,933	8,115	0,22	-
9-3H6S4H (α)	92,9416	0,734	0,409	3,123	1193,1	4,423	0,114	-
10-5S4H6S (α)	172,6262	0,009	0,002	2,922	135,251	9,878	0,173	-
11-3H6S4H5S (β)	179,4408	0	0	0,049	104,421	4,308	0,016	-
12-1H5S4H6S (β)	46,7839	0	0,001	0,048	125,735	6,731	0,019	-

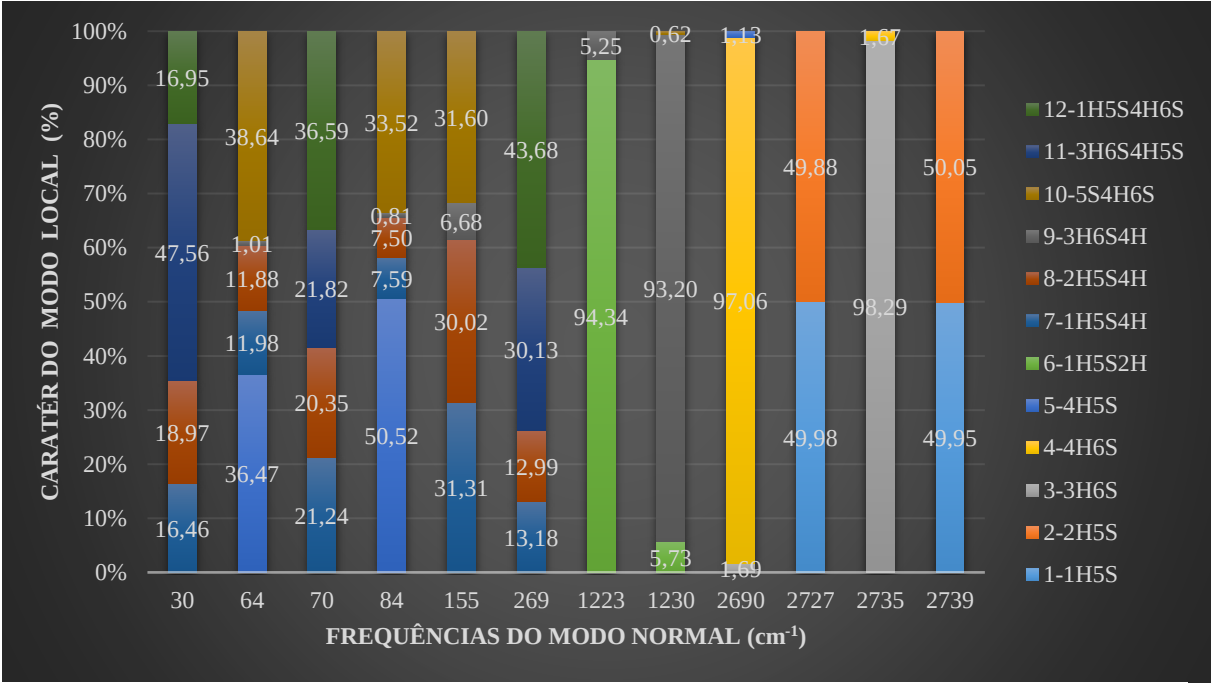


Figura 14 – Decomposição dos modos normais nas contribuições dos modos locais, dados em % para B2PLYPD/aV5Z.

Tabela 17 - Propriedades do modo local para B2PLYP/aV5Z.								
Modo local	qn	k^a	$k^a(d)$	m^a	w^a	I^a	Q^a	μ^a
1-1H5S (ℓ)	1,3372	4,3	-	0,977	2732,973	0,591	-0,025	-0,161
2-2H5S (ℓ)	1,3372	4,3	-	0,977	2732,974	0,591	-0,025	-0,161
3-3H6S (ℓ)	1,3368	4,304	-	0,977	2734,34	0,04	-0,009	-0,06
4-4H6S (ℓ)	1,3403	4,168	-	0,977	2690,679	64,926	-0,254	-1,632
5-4H5S (ℓ)	2,8644	0,034	-	0,977	242,502	71,425	-0,269	-3,702
6-1H5S2H (α)	92,6431	0,763	0,427	3,115	1218,16	0,473	0,039	-
7-1H5S4H (α)	94,6111	0,013	0,003	5,113	123,421	7,432	0,211	-
8-2H5S4H (α)	94,5994	0,013	0,003	5,113	122,844	7,457	0,211	-
9-3H6S4H (α)	92,7364	0,733	0,409	3,121	1192,677	3,869	0,107	-
10-5S4H6S (α)	174,2824	0,01	0,002	2,954	140,263	9,163	0,167	-
11-3H6S4H5S (β)	179,8422	0	0	0,03	130,995	4,889	0,013	-
12-1H5S4H6S (β)	46,5358	0	0,001	0,029	141,495	6,838	0,015	-

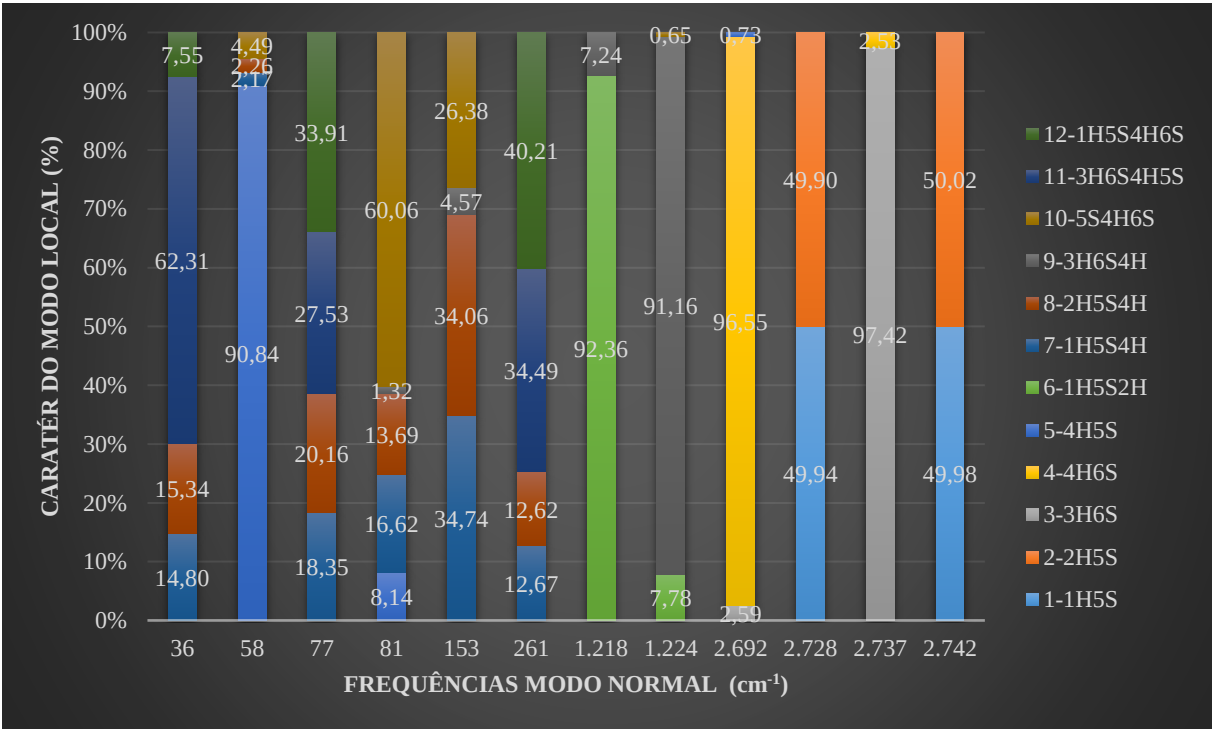


Figura 15– Decomposição dos modos normais nas contribuições dos modos locais, dados em % para B2PLYP/aV5Z.

Tabela 18 - Propriedades do modo local para MPW2PLYPD/aV5Z.

Modo local	qn	k^a	$k^a(d)$	m^a	w^a	I^a	Q^a	μ^a
1-1H5S (ℓ)	1,336	4,335	-	0,977	2744,331	0,73	-0,028	-0,178
2-2H5S (ℓ)	1,336	4,335	-	0,977	2744,323	0,73	-0,028	-0,178
3-3H6S (ℓ)	1,3355	4,341	-	0,977	2746,109	0,05	-0,01	-0,066
4-4H6S (ℓ)	1,3393	4,202	-	0,977	2701,781	78,308	-0,278	-1,791
5-4H5S (ℓ)	2,7993	0,052	-	0,977	299,846	87,125	-0,297	-3,989
6-1H5S2H (α)	92,8412	0,773	0,433	3,109	1227,815	0,506	0,041	-
7-1H5S4H (α)	92,9402	0,009	0,002	5,066	104,547	8,098	0,219	-
8-2H5S4H (α)	92,8258	0,009	0,002	5,066	102,887	8,169	0,22	-
9-3H6S4H (α)	92,9919	0,737	0,412	3,115	1197,227	4,553	0,115	-
10-5S4H6S (α)	172,569	0,009	0,002	2,912	134,936	10,072	0,174	-
11-3H6S4H5S (β)	179,4217	0	0	0,049	97,846	4,402	0,016	-
12-1H5S4H6S (β)	46,8263	0	0	0,048	117,529	6,89	0,019	-

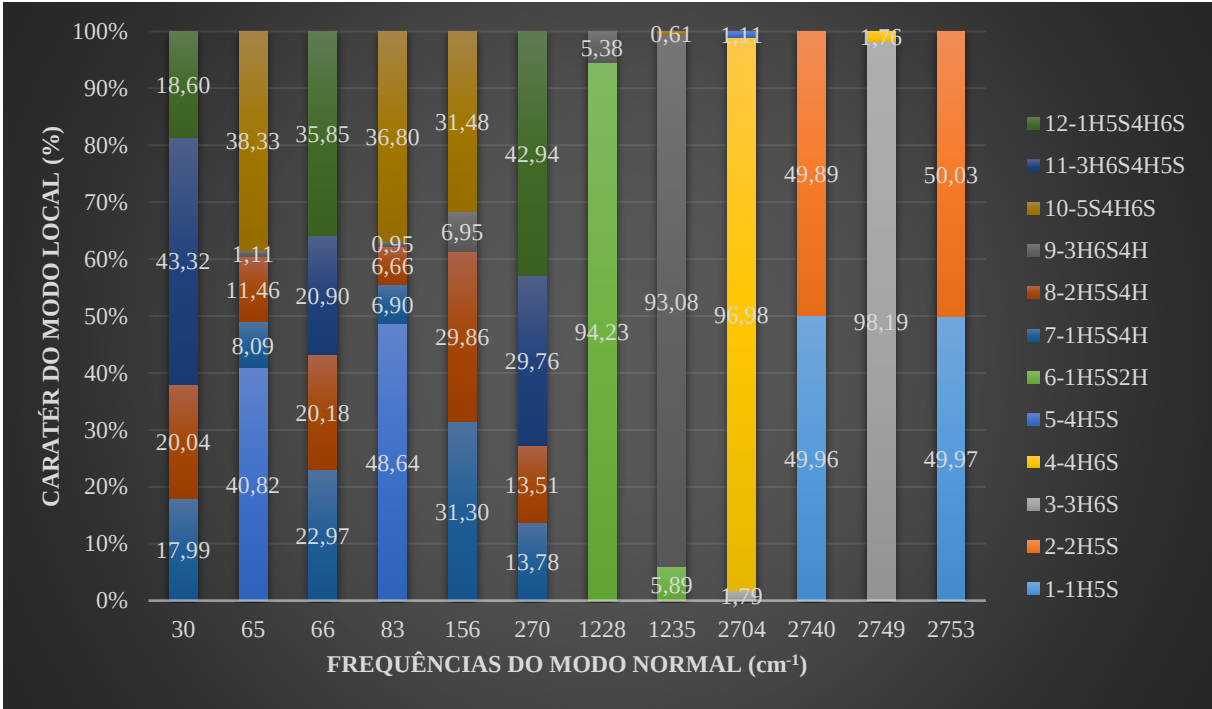


Figura 16 – Decomposição dos modos normais nas contribuições dos modos locais, dados em % para MPW2PLYPD/aV5Z.

O segundo modo vibracional do valor experimental está em 2.605 cm⁻¹ e corresponde ao trecho simétrico S–H da porção aceptora H₂S (ν_1^a) (BHATTACHERJEE, 2013). A análise do modo vibracional local atribuiu esta frequência às ligações 5S–1H e 5S–2H da porção aceptora, o que está de acordo com valores experimentais e teóricos da literatura (DREUX & TSCHUMPER, 2019), (BHATTACHERJEE, 2013) e (SOULARD & TREMBLAY, 2019). Ambos os modos têm intensidade de 0,144 km/mol, muito menor que o modo ν_{S-H}^b , enquanto dados experimentais relataram que a intensidade do modo ν_{S-H}^b é 10 vezes maior que o modo ν_1^a . Os funcionais B2PLYPD e B2PLYPD3 em 2.727 cm⁻¹ (figuras 13 e 14) e MPW2PLYPD (figura 16), em 2742 cm⁻¹ possuem menor valor do MAPE em relação ao valor experimental de 2.605 cm⁻¹ (DREUX & TSCHUMPER, 2019), (BHATTACHERJEE, 2013) e (SOULARD & TREMBLAY, 2019). Os funcionais PBE0DH e PBEQIDH apresentam o maior valor do MAPE (tabela 14, figura 12).

Os dois últimos modos são assinaturas ν_3 em 2.622 cm^{-1} com intensidade fraca, segundo a literatura não era possível atribuir esses modos como doadores ou aceptores de prótons (BHATTACHERJEE, 2013), (SOULARD & TREMBLAY, 2019). A análise do modo vibracional local foi capaz de resolver esta vibração, e atribuiu o modo em 2.618 cm^{-1} (BHATTACHERJEE, 2013), para o 6S–3H livre (ν_{S-H}^f) da fração doadora, para B2PLYPD, B2PLYPD3 e MPW2PLYPD, esse modo vibracional foi assinalado em 2.735 , 2.737 e 2.749 cm^{-1} respectivamente.

Complementar à ligação de hidrogênio, as constantes de força associadas ao 6S–3H (ν_{S-H}^f) são $4,298$; $4,304$ e $4,34\text{ mdyn/\AA}$ para os funcionais B2PLYPD, B2PLYPD3 e MPW2PLYPD. Essa é a maior constante de força comparada às constantes de força do grupo S–H. Em geral, essas constantes de força são menores que as mesmas encontradas para a molécula de água, de $7,267$, $7,563$ e $7,641\text{ mdyn/\AA}$ (KALESCKY R. e., 2012). Também é perceptível que as constantes de força mostrem a mesma tendência, independente do método e do conjunto de bases utilizado (Tabela 19 e Figura 17). O modo vibracional em 2.735 , 2.737 e 2.749 cm^{-1} para B2PLYPD, B2PLYPD3 e MPW2PLYPD (figuras 14, 15 e 16) é o mesmo encontrado para 2.727 cm^{-1} (B2PLYPD e B2PLYPD3) e 2.740 cm^{-1} (figuras 14 e 15) , o estiramento das ligações 5S–1H e 5S–2H da porção aceptora do H_2S . Esta tendência está de acordo com as observações do dímero de água (KALESCKY R. e., 2012).

Tabela 19 - Evolução do erro percentual relativo (er%), valor médio do erro percentual relativo ($\bar{e}$), desvio padrão (s), coeficiente de variação (cv) e erro médio percentual absoluto (MAPE) na medida da frequência de estiramento (ν^a) 5S-1H e 5S-2H do grupo acceptor (tabela 13).

aVTZ		aVQZ		aV5Z		aV(T,Q e 5)Z	
Método	er(%)	Método	er(%)	Método	er(%)	Método	MAPE(%)
MPW2PLYP	6,30	PBE0DH	6,99	PBEQIDH	7,15	PBE0DH	18,44
PBEQIDH	5,03	DSDPBEP86	6,95	PBE0DH	6,50	PBEQIDH	17,21
MPW2PLYPD	4,99	B2PLYP	6,33	MPW2PLYP	5,22	DSDPBEP86	16,66
PBE0DH	4,95	MPW2PLYP	5,03	MPW2PLYPD	5,19	MPW2PLYP	16,54
DSDPBEP86	4,53	PBEQIDH	5,03	DSDPBEP86	5,18	B2PLYP	15,54
B2PLYP	4,49	MPW2PLYPD	4,99	B2PLYP	4,71	MPW2PLYPD	15,17
B2PLYPD	4,49	B2PLYPD	4,49	B2PLYPD3	4,70	B2PLYPD3	13,68
B2PLYPD3	4,49	B2PLYPD3	4,49	B2PLYPD	4,66	B2PLYPD	13,65
$\bar{e}$	4,91	$\bar{e}$	5,54	$\bar{e}$	4,87	$\bar{e}$	14,43
s	0,57	s	0,98	s	0,23	s	0,75
cv	0,003	cv	0,01	cv	0,001	cv	0,01

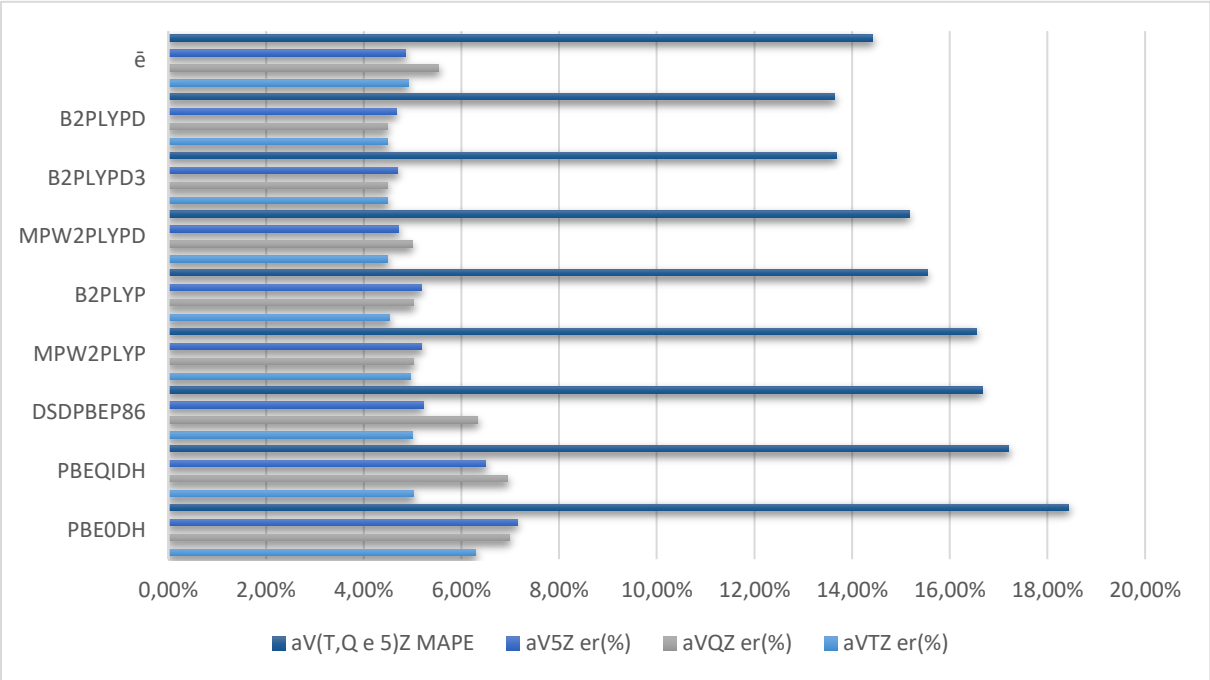


Figura 17 – Erro percentual relativo e erro médio percentual absoluto (MAPE) para o valor da frequência de estiramento (ν^1) da ligação 5S–1H e 5S–2H (tabela 19).

Lemke mostrou, usando CCSD/aVQZ, uma frequência harmônica de 261 cm^{-1} e uma anarmônica extrapolada de 197 cm^{-1} (LEMKE, 2017). O modo local assinalado para o modo normal harmônico CCSD/aVTZ a 271 cm^{-1} é para as deformações 3H–6S–4H $\cdots$ 5S e 6S–4H $\cdots$ 5S–1H, conectadas à flexão fora do plano do aceptor. O modo local assinalado para o modo normal anarmônico CCSD/aVTZ a 153 cm^{-1} está relacionada a deformação angular (MARTINS, 2020). Os funcionais B2PLYPD, B2PLYPD3 e MPW2PLYPD, todos aV5Z, apresentaram 269, 275 e 266 cm^{-1} , com erros de 0,74; 1,48 e 1,84% respectivamente, para essas deformações. O modo local dos funcionais respectivos em 155, 158 e 155 cm^{-1} , com erros de 1,31; 3,27 e 1,31%, está relacionado à angulação do aceptor. O mais importante modo vibracional local deste grupo a CCSD/aVTZ é 77 cm^{-1} , valor de referência (MARTINS, 2020) que está relacionado ao estiramento da ligação de hidrogênio e tem contribuição da parte doadora 4H $\cdots$ 5S. Para este modo vibracional os funcionais apresentaram frequências de 84, 79 e 80 cm^{-1} com percentuais de 50,52; 46,40 e 48,64% de contribuição no modo normal (Figuras 14, 15 e 17) e desvios de 8,49; 2,38 e 4,39% em relação ao valor de referência.

Tabela 20 - Frequência de estiramento do modo normal da interação 4H⋯5S, contribuição do modo local, e erro relativo em relação ao valor de referência.

Funcional	Frequência modo normal (cm ⁻¹)	Contribuição do Modo local (%)	erro relarivo (%)
B2PLYP	80,86	8,14	5,01
B2PLYPD	83,53	50,52	8,49
B2PLYPD3	78,83	46,40	2,38
DSDPBEP86	80,08	56,09	4,00
MPW2PLYP	80,38	13,68	4,39
MPW2PLYPD	80,38	48,64	4,39
PBE0DH	88,61	7,27	15,08
PBEQIDH	83,68	15,51	8,68
CCSDT/aVTZ ¹	77,00	-	-
$\bar{e}$	-	-	6,55
s	-	-	3,82
cv	-	-	14,58

1-Valor de referência - (MARTINS, 2020)

A análise da tabela 20 mostra a variação da frequência de estiramento do modo normal da ligação 4H⋯5S entre diferentes funcionais de densidade, bem como a contribuição do modo local e o erro relativo em relação ao valor de referência.

Comparação dos Erros Relativos: A referência para as frequências normais é o valor de 77,00 cm⁻¹ obtido pelo método CCSDT/aVTZ¹ (MARTINS, 2020). O erro relativo médio dos funcionais é de 6,55%, com um desvio padrão de 3,82%. Os funcionais B2PLYPD3, DSDPBEP86, MPW2PLYP e MPW2PLYPD apresentam os menores desvios em relação ao valor de referência, 2,38, 4,00 e 4,39%, respectivamente, indicando uma boa capacidade de estimar a frequência de estiramento da ligação 4H⋯5S. O funcional PBE0DH tem um erro consideravelmente alto, 15,08%, o que pode indicar uma superestimação significativa da frequência de estiramento.

Correlação Entre Contribuição do Modo Local e Precisão: A contribuição do modo local mostra a influência de efeitos locais na frequência calculada. Os funcionais com maior contribuição do modo local DSDPBEP86 (56,09%), B2PLYPD (50,52%) e B2PLYPD3 (46,40%) e os funcionais com menor contribuição do modo local PBE0DH (7,27%), B2PLYP (8,14%) e PBEQIDH (15,51%) (tabela 20) mostram que uma maior ou menor participação do modo local pode estar associada a erros relativos maiores ou menores.

Impacto da Natureza dos Funcionais: A precisão dos funcionais duplo híbridos depende da formulação específica e do tipo de correlação MP2 utilizada. Funcionais como B2PLYPD3 e DSDPBEP86 geralmente apresentam melhor desempenho, pois incorporam correções de dispersão que melhoram a modelagem das interações vibracionais. Além disso, funcionais empíricos ajustados para frequências vibracionais tendem a se sair melhor do que os não ajustados, como é o caso do PBE0DH, que tem um erro muito alto.

Portanto, o funcional B2PLYPD3 é o que apresenta melhor desempenho, com um erro relativo de apenas 2,38%, tornando-se a escolha mais confiável para descrever a frequência de estiramento da ligação 4H⋯5S. PBE0DH tem um desempenho fraco, possivelmente devido a uma superestimação das correções de troca-correlação. O uso de funcionais duplo híbridos ajustados

para frequências vibracionais, como DSDPBEP86, tende a melhorar a precisão dos cálculos (MARTIN & SANTRA, 2020).

A tabela 21 e figura 18 apresentam os resultados da análise estatística para o grupo do estiramento 6S–3H.

Tabela 21 - Evolução do erro percentual relativo (er%), valor médio do erro percentual relativo ($\bar{e}$), desvio padrão (s), coeficiente de variação (cv) e erro médio percentual absoluto (MAPE) na medida da frequência de estiramento (ν_{S-H}^f) 6S-3H do grupo doador.

aVTZ		aVQZ		aV5Z		aV(T,Q e 5)Z	
Método	er(%)	Método	er(%)	Método	er(%)	Método	MAPE(%)
MPW2PLYP	6,19	PBE0DH	6,91	PBEQIDH	7,05	PBE0DH	18,17
PBEQIDH	4,93	DSDPBEP86	6,88	PBE0DH	6,37	PBEQIDH	16,87
PBE0DH	4,89	B2PLYP	6,23	DSDPBEP86	5,09	DSDPBEP86	16,36
MPW2PLYPD	4,81	MPW2PLYP	4,89	MPW2PLYP	5,07	MPW2PLYP	16,14
DSDPBEP86	4,39	PBEQIDH	4,89	MPW2PLYPD	5,00	B2PLYP	15,18
B2PLYP	4,39	MPW2PLYPD	4,85	B2PLYP	4,56	MPW2PLYPD	14,67
B2PLYPD3	4,39	B2PLYPD3	4,39	B2PLYPD3	4,56	B2PLYPD3	13,34
B2PLYPD	4,32	B2PLYPD	4,32	B2PLYPD	4,48	B2PLYPD	13,11
$\bar{e}$	4,86	$\bar{e}$	5,42	$\bar{e}$	4,86	$\bar{e}$	14,40
s	0,59	s	1,01	s	0,24	s	0,77
cv	0,003	cv	0,01	cv	0,001	cv	0,01

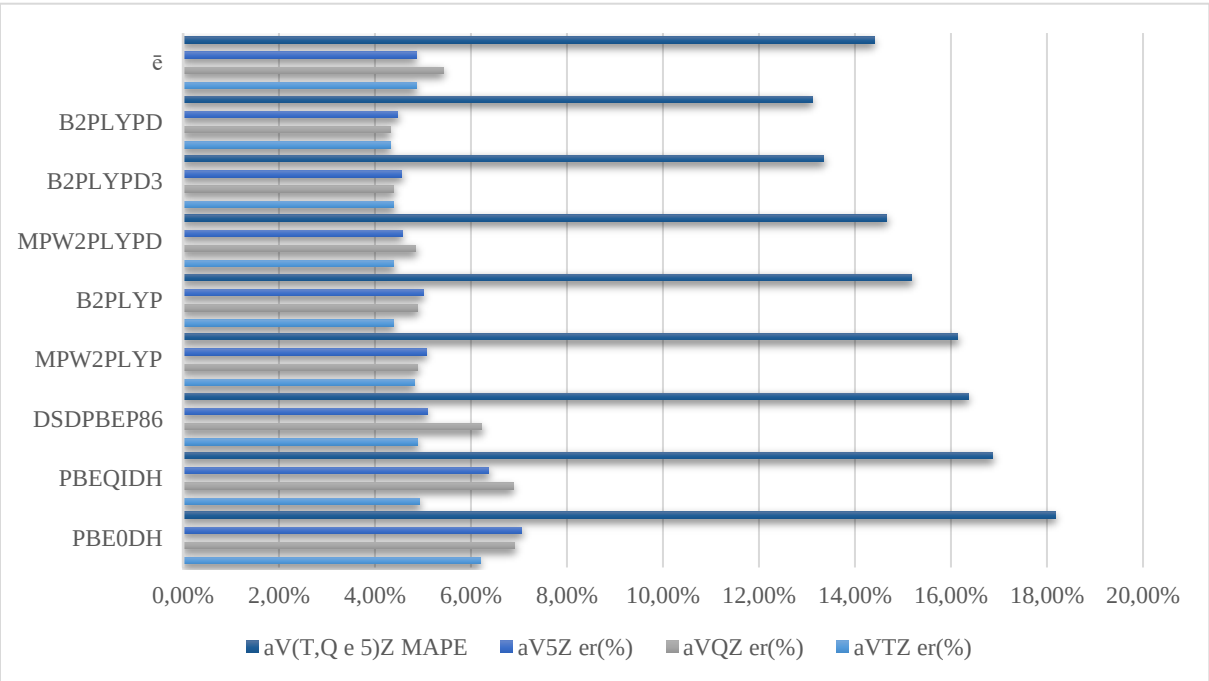


Figura 18 – Erro percentual relativo e erro médio percentual absoluto (MAPE) para o valor da frequência de estiramento (ν_{S-H}^f) da ligação 6S–3H (tabela 21).

A molécula de H₂S mostra um modo ν_2 observado em 1.183 cm⁻¹ correspondente à flexão angular H–S–H (LANE, 1982) e (WOODBIDGE, 1986). O modo vibracional calculado para o dímero de H₂S pelos funcionais B2PLYPD, B2PLYPD3 e MPW2PLYPD, todos aV5Z, mostra uma mudança para 1.223 / 1.230, 1.218 / 1.224 e 1.225 / 1.231 cm⁻¹, respectivamente, (Figuras 13, 14 e 16). Os modos locais foram atribuídos aos modos de flexão do aceitador (1H–5S–2H) e doador (3H–6S–4H), respectivamente. Esses resultados estão próximos dos valores experimentais de 1.179 e 1.183 cm⁻¹ para o dímero H₂S (SOULARD & TREMBLAY, 2019). Esta característica é explicada pela análise de decomposição no modo local, onde a principal

contribuição para 1.223, 1.218 e 1.224 cm^{-1} com erros de 3,73; 3,31 e 3,90%, respectivamente para cada funcional, é do modo local de flexão angular do acceptor H–S–H, com uma pequena contribuição da flexão do doador. Por outro lado, os 1.230, 1.225 e 1.231 cm^{-1} com erros de 3,97; 3,47 e 4,06%, respectivamente, do modo local são principalmente provenientes da flexão do doador com uma pequena contribuição da flexão do acceptor.

Tabela 22 - Evolução do erro percentual relativo (er%), valor médio do erro percentual relativo ($\bar{e}$), desvio padrão (s), coeficiente de variação (cv) e erro médio percentual absoluto (MAPE) na medida da frequência de estiramento (ν^a_3) 5S-1H e 5S-2H do grupo acceptor.

aVTZ		aVQZ		aV5Z		aV(T,Q e 5)Z	
Método	er(%)	Método	er(%)	Método	er(%)	Método	MAPE
MPW2PLYP	6,38	PBE0DH	7,07	PBEQIDH	7,22	PBE0DH	18,68
PBEQIDH	5,12	DSDPBEP86	7,03	PBE0DH	6,53	PBEQIDH	17,42
PBE0DH	5,08	B2PLYP	6,38	DSDPBEP86	5,26	DSDPBEP86	16,88
MPW2PLYPD	4,97	MPW2PLYP	5,08	MPW2PLYP	5,23	MPW2PLYP	16,69
DSDPBEP86	4,58	PBEQIDH	5,08	MPW2PLYPD	5,14	B2PLYP	15,71
B2PLYP	4,58	MPW2PLYPD	4,97	B2PLYP	4,75	MPW2PLYPD	15,07
B2PLYPD3	4,55	B2PLYPD3	4,55	B2PLYPD3	4,73	B2PLYPD3	13,82
B2PLYPD	4,43	B2PLYPD	4,43	B2PLYPD	4,61	B2PLYPD	13,47
$\bar{e}$	5,04	$\bar{e}$	5,42	$\bar{e}$	5,02	$\bar{e}$	14,87
s	0,59	s	1,01	s	0,24	s	0,78
cv	0,004	cv	0,01	cv	0,001	cv	0,01

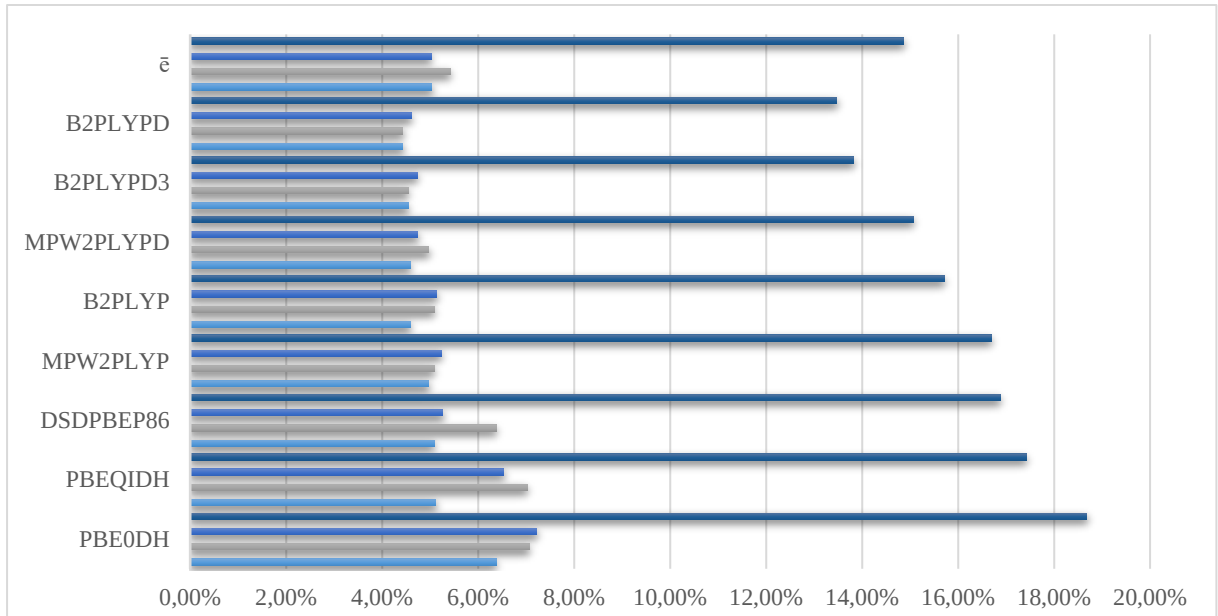


Figura 19 – Erro percentual relativo e erro médio percentual absoluto (MAPE) para o valor da frequência de estiramento (ν^a_3) 5S–1H e 5S–2H do grupo acceptor (tabela 22).

As tabelas 14, 19, 21 e 22 e as figuras correspondentes 12, 17, 18 e 19 mostram a precisão dos métodos na previsão das frequências de estiramento (ν^b_{S-H}) 6S–4H do grupo doador e (ν^a_1) 5S–1H e 5S–2H do grupo acceptor associado, (ν^f_{S-H}) 6S–3H do grupo doador e (ν^a_3) 5S–1H e 5S–2H no grupo acceptor associado. A análise para a frequência de estiramento (ν^b_{S-H}) 6S–4H do grupo doador (tabela 14, figura 12) apresenta o método B2PLYPD3 com o menor erro percentual (3,51% em aVTZ). O maior erro ocorre na extrapolação aV(T,Q,5)Z com PBE0DH (15,12%). O desvio padrão (s) é menor em aV5Z, indicando mais estabilidade nesse conjunto. Para (ν^a_1) 5S–1H

e 5S–2H do grupo acceptor (tabela 19, figura 17), o menor erro percentual ocorre com B2PLYPD3 (4,49% em aVTZ e aVQZ). O maior erro em MAPE está novamente na extrapolação aV(T,Q,5)Z, com PBE0DH (18,44%). Para (v_{S-H}^f) 6S–3H do grupo doador (tabela 21, figura 18), os métodos B2PLYPD3 e B2PLYPD apresentam os menores erros em diferentes níveis. A tendência de maior erro percentual ocorre nos métodos PBE0DH e PBEQIDH. E para (v_3^a) 5S–1H e 5S–2H no grupo acceptor (tabela 22, figura 19), o comportamento dos métodos segue um padrão semelhante ao da tabela 19, com os menores erros para B2PLYPD3 e B2PLYPD e os maiores erros ocorrendo na extrapolação.

As tendências observadas nos dados mostram que os métodos B2PLYPD3 e B2PLYPD frequentemente apresentam os menores erros percentuais, sugerindo maior precisão nas predições. O método PBE0DH frequentemente apresenta os maiores erros, especialmente quando extrapolado para o MAPE da combinação aV(T,Q,5)Z. Os erros são geralmente menores para os conjuntos de bases maiores (aV5Z), enquanto a extrapolação aV(T,Q,5)Z pode introduzir incertezas adicionais.

Os erros observados nas tabelas são consistentes com os desafios documentados na literatura sobre teoria de funcional da densidade duplo híbrido (MARTIN & SANTRA, 2020). Algumas das principais causas já citadas e aqui lembradas são resumidamente apresentadas nos parágrafos a seguir.

Uma das principais causas de divergência com os dados experimentais é dependência dos funcionais duplos híbridos com as funções de base. A convergência de bases em funcionais duplos híbridos combina componentes do método de Hartree-Fock (HF), da teoria do funcional da densidade (DFT) e da teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2). A dependência do conjunto de bases segue padrões intermediários entre MP2 e DFT, levando a diferentes taxas de convergência. Conjuntos de bases Dunning aug-cc-pVnZ são frequentemente utilizados, mas são mais adequados para métodos baseados em funções de onda, como MP2, do que para funcionais DFT puros. Conjuntos de bases Karlsruhe (def2-QZVP e similares) oferecem um equilíbrio entre métodos de onda e DFT, sendo mais indicados para funcionais híbridos duplos.

Outra causa da discrepância é o erro de auto interação. Muitos funcionais DFT sofrem de erro de auto interação, que pode afetar a precisão das predições vibracionais. Funcionais duplos híbridos tentam mitigar esse problema ao incluir uma fração de correlação MP2, mas a exatidão depende da calibração adequada dos coeficientes empíricos.

Por fim, outra causa de desvio é a dispersão. Métodos que incluem correções explícitas de dispersão, como B2PLYPD, B2PLYPD3, etc., melhoram a descrição de interações fracas e reduzem erros de predição. Funcionais que não possuem essa correção podem apresentar desvios maiores na previsão das frequências vibracionais.

Tabela 23 - Distâncias interatômicas, r (Å), constantes de força do modo local, k^a (mdyn/Å) e frequências, ν^a (cm⁻¹) associadas à interação 4H⋯5S no dímero H₂S.

Funcional	$r(\text{Å})$	k^a	ν^a
B2PLYP/aVTZ	174,5	0,036	251
DSDPBEP86/aVTZ	172,5	0,053	302
PBE0DH/aVTZ	174,6	0,041	266
PBEQIDH/aVTZ	174,0	0,044	278
MPW2PLYP/aVTZ	174,0	0,041	266
B2PLYPD3/aVTZ	172,8	0,050	293
B2PLYPD/aVTZ	172,8	0,055	308
MPW2PLYPD/aVTZ	172,7	0,054	306
B2PLYP/aVQZ	174,1	0,035	246
DSDPBEP86/aVQZ	172,0	0,050	296
PBE0DH/aVQZ	174,4	0,039	261
PBEQIDH/aVQZ	173,6	0,043	272
MPW2PLYP/aVQZ	173,6	0,036	261
B2PLYPD3/aVQZ	172,3	0,048	288
B2PLYPD/aVQZ	172,4	0,053	304
MPW2PLYPD/aVQZ	172,2	0,053	302
B2PLYP/aV5Z	174,3	0,034	243
DSDPBEP86/aV5Z	172,2	0,049	293
PBE0DH/aV5Z	174,6	0,039	259
PBEQIDH/aV5Z	173,8	0,042	269
MPW2PLYP/aV5Z	172,6	0,038	258
B2PLYPD3/aV5Z	172,5	0,047	286
B2PLYPD/aV5Z	172,6	0,052	301
MPW2PLYPD/aV5Z	172,6	0,052	300
CCSD(T)/aVTZ ¹	172,2	0,046	283
Experimental	175,0		

1- Valor de referência (MARTINS, 2020).

A tabela 23 apresenta a análise do modo vibracional local para a interação 4H⋯5S no dímero de H₂S. Apesar da variação nas distâncias interatômicas em relação a essa interação nos funcionais, que variam entre 172,0 Å (DSDPBEP86/aVQZ) e 174,6 Å (PBE0DH/aVT e 5Z), a constante de força k^a associada a interação entre esses dois monômeros apresenta valores próximos. Além disso, essa constante de força (ligação de hidrogênio) é menor que 0,085 mdyn/Å para a água (KALESCKY R. e., 2012). Os baixos valores das constantes de força e frequências estão de acordo com a fraca interação do dímero de H₂S.

E) Constante Rotovibracional

O valor experimental para a constante rotacional $(B+C)/2$ para o dímero H_2S foi determinado como $0,05834\text{ cm}^{-1}$, (DE OLIVEIRA & DYKSTRA, 1995). Os valores teóricos obtidos, o método MP2 e vários conjuntos de bases variam entre $0,054844$ e $0,057940\text{ cm}^{-1}$ (DE OLIVEIRA & DYKSTRA, 1995). Com base na espectroscopia de microondas, o ajuste das constantes rotacionais fornece $B=0,058477\text{ cm}^{-1}$ ($1.752,9\text{ MHz}$) e $C=0,058144\text{ cm}^{-1}$ ($1.745,7\text{ MHz}$) para o estado inferior, e $B=0,058470\text{ cm}^{-1}$, $C=0,058232\text{ cm}^{-1}$ para o estado superior (DAS, 2018). Os valores das constantes rotacionais B e C obtidas neste trabalho para os funcionais B2PLYPD, B2PLYPD3 e MPW2PLYPD, todos aV5Z, estão próximos dos dados experimentais, sendo $0,056319\text{ cm}^{-1}$ ($1.688,4\text{ MHz}$) e $0,056051\text{ cm}^{-1}$ ($1.684,4\text{ MHz}$); $0,058983\text{ cm}^{-1}$ ($1.768,3\text{ MHz}$) e $0,058687\text{ cm}^{-1}$ ($1.759,4\text{ MHz}$) e $0,058265\text{ cm}^{-1}$ ($1.746,7\text{ MHz}$) e $0,057980\text{ cm}^{-1}$ ($1.738,2\text{ MHz}$), respectivamente. O valor da constante rotacional A, calculado para esses funcionais é $0,056185$, $0,058835$ e $0,058550\text{ cm}^{-1}$ com erros de 3,69; 0,848 e 0,360%, respectivamente.

Conclusões

Neste trabalho, investigou-se a força intrínseca da ligação de hidrogênio do dímero H_2S usando modelos duplos híbridos em combinação com os conjuntos de bases aug-cc-pV(T,Q,5)Z. A principal questão da literatura é quanto aos modos vibracionais atribuídos ao estiramento da ligação do doador e do acceptor de H_2S . Todas as estruturas otimizadas mostram a mesma tendência para as frequências vibracionais, e os modos vibracionais locais foram atribuídos com precisão às assinaturas ν_3 . A análise do modo vibracional local alcançou uma resolução para esta vibração atribuindo este modo à frequência (ν_{S-H}^f) livre da porção doadora. As constantes de força foram comparadas com o dímero de água. Além disso, os modos vibracionais ν_2 de energia mais baixa também foram atribuídos pelos modos locais aos modos de flexão angular do doador e acceptor. As constantes rotacionais são apoiadas pelos resultados experimentais da literatura.

O estudo das interações fracas do H_2S pode corroborar para melhorar a base de dados disponível e apontar novos horizontes na identificação de prováveis moléculas sulfurosas candidatas para estudo astronômico e para aferir a acurácia e economicidade dos métodos computacionais usados na obtenção das respostas procuradas.

Os resultados obtidos neste estudo demonstram que os funcionais de densidade duplo híbridos oferecem uma descrição detalhada e precisa das interações fracas do H_2S . A análise estrutural confirmou a existência de ligações de hidrogênio centradas no enxofre, evidenciando o papel do grupo S–H como tanto doador quanto acceptor dessas interações. As energias de interação calculadas indicam que os funcionais duplos híbridos fornecem estimativas mais próximas das referências altamente acuradas em comparação com funcionais convencionais, como os híbridos de troca e correlação.

Além disso, os modos vibracionais locais analisados mostraram-se sensíveis às variações na metodologia empregada, destacando a importância da escolha do funcional na

predição de espectros infravermelhos. As constantes rotacionais calculadas reforçaram a viabilidade dos métodos utilizados, permitindo uma melhor caracterização espectroscópica dos complexos $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{S}$.

A partir dessas análises, conclui-se que os funcionais duplos híbridos são ferramentas promissoras para o estudo de interações intermoleculares fracas, conciliando precisão e custo computacional. A pesquisa contribui diretamente para a modelagem de espectros astroquímicos e pode auxiliar na interpretação de dados observacionais obtidos por telescópios de alta sensibilidade. O conhecimento adquirido também tem implicações na química atmosférica e em estudos de interações moleculares em fase condensada.

Dessa forma, este trabalho reforça a relevância dos métodos computacionais avançados no estudo de sistemas moleculares complexos, abrindo caminho para investigações futuras sobre a influência das interações fracas na estabilidade e reatividade de moléculas no meio interestelar e em atmosferas planetárias.

Referências

- ADAMO, C., & BARONE, V. (1999). Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *The Journal of chemical physics*, 110(13), pp. 6158-6170.
- ADHAV, V. A. (2023). Sulfur-mediated chalcogen versus hydrogen bonds in proteins: a see-saw effect in the conformational space. *QRB discovery.*, 4, p. e5.
- ADHAV, V. A., & SAIKRISHNAN, K. (2023). The Realm of Unconventional Noncovalent Interactions in Proteins: Their Significance in Structure and Function. *Acs Omega.*, 8 (25), pp. 22268-22284.
- ADHIKARI, U., & SCHEINER, S. (2012). Sensitivity of pnictogen, chalcogen, halogen and H-bonds to angular distortions. *Chemical Physics Letters.*, 532, pp. 31-35.
- AKABAS, M. H. (2015). Cysteine modification: Probing channel structure, function and conformational change. . *Novel Chemical Tools to Study Ion Channel Biology.*, pp. 25-54.
- ALABUGIN, I. V. (2003). Electronic basis of improper hydrogen bonding: a subtle balance of hyperconjugation and rehybridization. *Journal of the American Chemical Society.*, 125(19), pp. 5973-5987.
- ALDAMEN, M. A., & SINNOBKROT, M. (2014). Crystallographic and theoretical studies of 1-(1-naphthyl)-2-thiourea with intermolecular $\text{N}-\text{H} \cdots \text{S}$ heteroatom interaction and $\text{N}-\text{H} \cdots \pi$ interaction. *Journal of Structural Chemistry.*, 55, pp. 53-60.
- AL-HAMDANI, Y. S., & TKATCHENKO, A. (2019). Understanding non-covalent interactions in larger molecular complexes from first principles. *The Journal of chemical physics.*, 150(1).
- ALIPOUR, M. (2014). Novel Recipe for Double-Hybrid Density Functional Computations of Linear and Nonlinear Polarizabilities of Molecules and Nanoclusters. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 118(28), pp. 5333-5342.
- ALLEN, F. H. (1997). Hydrogen-bond acceptor and donor properties of divalent sulfur (YSZ and RSH). *Acta Crystallographica Section B: Structural Science.*, 53, pp. 696-701.

- ALTWEGG, K. e. (2017). Organics in comet 67P—a first comparative analysis of mass spectra from ROSINA–DFMS, COSAC and Ptolemy. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society.*, 469(Suppl_2), pp. S130-S141.
- ALVAREZ, S. (2013). A cartography of the van der Waals territories. *Dalton Transactions.*, 42(24), pp. 8617-8636.
- AMOS, R. D. (1986). Structures, harmonic frequencies and infrared intensities of the dimers of H₂O and H₂S. *Chemical physics.*, 104(1), pp. 145-151.
- ANDRIANI, D. e. (2020). A review on biogas purification through hydrogen sulphide removal. In: *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. IOP Publishing., p. 012034.
- ARAGONI, M. C. (2012). Adducts of S/Se Donors with Dihalogens as a Source of Information for Categorizing the Halogen Bonding. *Crystal growth & design.*, 12(6), pp. 2769-2779.
- ARUNAN E, D. G. (2011). Defining hydrogen bond: an account (IUPAC Technical Report). *Pure Appl Chem*, pp. 1619–1636.
- ARUNAN, E. (2013). Hydrogen bond seen, halogen bond defined and carbon bond proposed: intermolecular bonding, a field that is maturing!. *Current Science.*, 105(7), pp. 892-894.
- AUFFINGER, P. e. (2004). Halogen bonds in biological molecules. *Proceedings of the National Academy of Sciences.*, 101(48), pp. 16789-16794.
- BAGUS, P. S., HERMANN, K., & BAUSCHLICHER JR, C. W. (1984). A new analysis of charge transfer and polarization for ligand–metal bonding: Model studies of Al₄CO and Al₄NH₃. *The Journal of chemical physics.*, 80(9), pp. 4378-4386.
- BARNES, A. J., & HOWELLS, J. D. (1972). Infra-red cryogenic studies. Part 7. Hydrogen sulphide in matrices. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics.*, 68, pp. 729-736.
- BARONE, V., BICZYSKO, M., & PUZZARINI, C. (2015). Quantum chemistry meets spectroscopy for astrochemistry: Increasing complexity toward prebiotic molecules. *Accounts of chemical research.*, 48(5), pp. 1413-1422.
- BAUZÁ, A. e. (2013). Halogen bonding versus chalcogen and pnictogen bonding: a combined Cambridge structural database and theoretical study. *CrystEngComm.*, 16, pp. 3137-3144.
- BEAUCHAMP, R. O. (1984). A critical review of the literature on hydrogen sulfide toxicity. *CRC critical reviews in toxicology.*, 13, pp. 25-97.
- BECKE, A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical review A.*, 38(6), p. 3098.
- BECKE, A. D. (1993). A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *The Journal of chemical physics.*, 98(2), pp. 1372-1377.
- BECKE, A. D. (1993). Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *The Journal of chemical physics.*, 98(7), pp. 5648-5652.
- BHATTACHARYYA, S. e. (2013). O – H ... S hydrogen bonds conform to the acid–base formalism. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 117(34), pp. 8238-8250.

- BHATTACHERJEE, A. e. (2013). The Intermolecular S – H ... Y (Y= S, O) Hydrogen Bond in the H₂S Dimer and the H₂S–MeOH Complex. *ChemPhysChem.*, 14(5), pp. 905-914.
- BISWAL, H. S. (2015). Nature and strength of sulfur-centred hydrogen bonds: laser spectroscopic investigations in the gas phase and quantum-chemical calculations. *International Reviews in Physical Chemistry.*, 34(1), pp. 99-160.
- BLAKE, G. A. (1994). Molecular abundances and low-mass star formation. 1: Si-and S-bearing species toward IRAS 16293-2422. *The Astrophysical Journal.*, 428 (no. 2, pt. 1), pp. 680-692.
- BLEIHOLDER, C. e. (2006). Theoretical investigations on chalcogen– chalcogen interactions: what makes these nonbonded interactions bonding?. *Journal of the American Chemical Society.*, 128(8), pp. 2666-2674.
- BOOGERT, A. C. (1997). Infrared observations and laboratory simulations of interstellar CH₄ and SO₂. *Astronomy and Astrophysics.*, 317 , pp. 929-941.
- BOYS, S. F., & BERNARDI, F. J. (1970). The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors. *Molecular Physics.*, 19(4), pp. 553-566.
- BRAUER, B. e. (2016). The S66x8 benchmark for noncovalent interactions revisited: explicitly correlated ab initio methods and density functional theory. *Physical Chemistry Chemical Physics.*, 18, pp. 20905-20925.
- BRÉMOND, É. e. (2014). Communication: Double-hybrid functionals from adiabatic-connection: The QIDH model. *The Journal of Chemical Physics.*, 141(3).
- BREMOND, E. e. (2016). Nonempirical double-hybrid functionals: An effective tool for chemists. *Accounts of chemical research.*, 49(8), pp. 1503-1513.
- BRÉMOND, E., & ADAMO, C. (2011). Seeking for parameter-free double-hybrid functionals: The PBE0-DH model. *The Journal of chemical physics.*, 135(2).
- BROWN, W. A. (2014). Astrochemistry. *Physical Chemistry Chemical Physics.*, 16(8), pp. 3343-3343.
- BULIK, I. W., HENDERSON, T. M., & SCUSERIA, G. E. (2015). Can single-reference coupled cluster theory describe static correlation? *Journal of chemical theory and computation.*, 11(7), pp. 3171-3179.
- CABALEIRO-LAGO, E. M., & RODRÍGUEZ-OTERO, J. (2002). Methanethiol dimer and trimer. An ab initio and DFT study of the interaction. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 106 (32), pp. 7440-7447.
- CALBO, J. e. (2015). Accurate treatment of large supramolecular complexes by double-hybrid density functionals coupled with nonlocal van der Waals corrections. *Journal of Chemical Theory and Computation.*, 11(3), pp. 932-939.
- CALDEWEYHER, E. e. (2019). A generally applicable atomic-charge dependent London dispersion correction. *The Journal of chemical physics.*, 150.
- CALDEWEYHER, E., BANNWARTH, C., & GRIMME, S. (2017). Extension of the D3 dispersion coefficient model. *The Journal of chemical physics.*, 147.
- CALIFANO, S. (1976). *Vibrational States.* . New York,USA. : Wiley.
- CAVALLO, G. M. (2016). Halogen Bonding. *Chemical Reviews.*, 116(4), pp. 2478–2601.
- CAVALLO, G. M. (2016). The Halogen Bond. *Chemical Reviews.*, 116(4), pp. 2478–2601.

- CHACHIYO, T. (2016). Communication: Simple and accurate uniform electron gas correlation energy for the full range of densities. *The Journal of Chemical Physics.*, 145 (2).
- CHAI, J.-D., & HEAD-GORDON, M. (2009). Long-range corrected double-hybrid density functionals. *The Journal of chemical physics.*, 131(17).
- CHAŁASIŃSKI, G., & SZCZEŚNIAK, M. M. (1988). On the connection between the supermolecular Møller-Plesset treatment of the interaction energy and the perturbation theory of intermolecular forces. *Molecular Physics.*, 63(2), pp. 205-224.
- CHEN, W., & GORDON, M. S. (1996). Energy decomposition analyses for many-body interaction and applications to water complexes. *The Journal of Physical Chemistry.*, 100(34), pp. 14316-14328.
- CHEN, Y.-J. e. (2014). Formation of S-bearing species by VUV/EUV irradiation of H₂S-containing ice mixtures: Photon energy and carbon source effects. *The Astrophysical Journal.*, 798(2), p. 80.
- CHEUNG, A. C., RANK, D. M., TOWNES, C. H., THORNTON, D. D., & WELCH, W. J. (1968). Detection of NH₃ Molecules in the Interstellar Medium by Their Microwave Emission. *Phys. Rev. Lett.*, p. 1701–1705.
- CIAFFONI, L. e. (2008). Line strength and collisional broadening studies of hydrogen sulphide in the 1.58 μ m region using diode laser spectroscopy. *Applied Physics B.*, pp. 627-633.
- CLAIREMIDI, J. e. (2004). Tentative identification of pyrene as a polycyclic aromatic molecule in UV spectra of comet P/Halley: An emission from 368 to 384nm. *Planetary and Space Science.*, 52(8), pp. 761-772.
- CLARK, T. (2013). σ -Holes. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science.*, 3(1), pp. 13-20.
- CLARK, T. e. (2007). Halogen bonding: The σ -hole: Proceedings of “Modeling interactions in biomolecules II”. *Journal of molecular modeling.*, 13, pp. 291-296.
- CLINE, D. (2017). *Variational principles in classical mechanics.* . Rochester, NY, USA. : University of Rochester River Campus Librarie.
- CREMER, D., & KRAKA, E. (2010). From molecular vibrations to bonding, chemical reactions, and reaction mechanism. *Current Organic Chemistry.*, 14(15), pp. 1524-1560.
- CRITTENDEN, D. L. (2009). A systematic CCSD (T) study of long-range and noncovalent interactions between benzene and a series of first-and second-row hydrides and rare gas atoms. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 113(8), pp. 1663-1669.
- DANILOVICH, T., DECIN, L., & VAN DE SANDE, M. (2018). Molecular data needs for modelling AGB stellar winds and other molecular environments. *Galaxies.*, 6(3), p. 86.
- DAS, A. e. (2018). The H₂S Dimer is Hydrogen-Bonded: Direct Confirmation from Microwave Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition.*, 57(46), pp. 15199-15203.
- DE AQUINO, A. B. (2018). Krypton-methanol spectroscopic study: Assessment of the complexation dynamics and the role of the van der Waals interaction. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.*, 205, pp. 179-185.
- DE OLIVEIRA, G., & DYKSTRA, C. E. (1995). Large basis set study of the stability of (H₂S)₂: the importance of 3d functions in weak interaction of second row molecules. *Chemical physics letters.*, 243(1-2), pp. 158-164.

- DECIUS, J. C. (1963). Compliance matrix and molecular vibrations. *The Journal of Chemical Physics.*, 38(1), pp. 241-248.
- DEL BENE, J. E. (2013). Phosphorus as a simultaneous electron-pair acceptor in intermolecular P $\cdots$ N pnictogen bonds and electron-pair donor to Lewis acids. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 117(14), pp. 3133-3141.
- DESIRAJU, G. R. (2001). *The Weak Hydrogen Bond: In Structural Chemistry and Biology*. Oxford University Press.
- DESIRAJU, G. R., & STEINER, T. (2001). *The weak hydrogen bond: in structural chemistry and biology*. International Union of Crystal.
- DREUX, K. M., & TSCHUMPER, G. S. (2019). Examination of the structures, energetics, and vibrational frequencies of small sulfur-containing prototypical dimers, (H₂S)₂ and H₂O/H₂S. *Journal of computational chemistry.*, 40(1), pp. 229-236.
- DUAN, G., SMITH JR, V. H., & WEAVER, D. F. (2001). Characterization of aromatic-thiol π -type hydrogen bonding and phenylalanine-cysteine side chain interactions through ab initio calculations and protein database analyses. *Molecular Physics*, 99(19), pp. 1689-1699.
- DUNITZ, J. D. (2004). Organic fluorine: odd man out. *ChemBioChem.*, 5, pp. 614-621.
- DUNITZ, J. D., & TAYLOR, R. (1997). Organic fluorine hardly ever accepts hydrogen bonds. *Chemistry–A European Journal.*, 3, pp. 89-98.
- DUNNING JR, T. H. (1989). Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of chemical physics.*, 90(2), pp. 1007-1023.
- ESHUIS, H., & FURCHE, F. (2011). A parameter-free density functional that works for noncovalent interactions. *The Journal of Physical Chemistry Letters.*, 2(9), pp. 983-989.
- ESPLUGUES, G. B. (2014). Modelling the sulphur chemistry evolution in Orion KL. *Astronomy & Astrophysics.*, 567, p. A95.
- FANG, Z. e. (2017). Prediction of bond dissociation energies/heats of formation for diatomic transition metal compounds: CCSD (T) works. *Journal of chemical theory and computation.*, 13(3), pp. 1057-1066.
- FRANÇOIS, S. e. (2000). The N – H $\cdots$ S Hydrogen Bond in (TACN) 2Fe₂S $\cdots$ (TACN= Triazacyclononane) and in Model Systems Involving the Persulfido Moiety: An ab Initio and DFT Study. *Journal of the American Chemical Society.*, 122(51), pp. 12743-12750.
- FREIDZON, A. Y., VALIEV, R. R., & BEREZHNOY, A. A. (2014). Ab initio simulation of pyrene spectra in water matrices. *RSC advances.*, 4, pp. 42054-42065.
- FREINDORF, M., KRAKA, E., & CREMER, D. (2012). A comprehensive analysis of hydrogen bond interactions based on local vibrational modes. *International Journal of Quantum Chemistry.*, 112(19), pp. 3174-3187.
- FREY, J. A., LEIST, R., & LEUTWYLER, S. (2006). Hydrogen bonding of the nucleobase mimic 2-pyridone to fluorobenzenes: An ab initio investigation. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 110, pp. 4188-4195.
- FRISCH, M. J. (2016). Gaussian 16, Revision A. 03, Gaussian. Inc., Wallingford CT., 3.
- GAROZZO, M. e. (2010). The fate of S-bearing species after ion irradiation of interstellar icy grain mantles. *Astronomy & Astrophysics.*, 509, p. A67.

- GEERLINGS, P. e. (1999). Density Functional Theory: A bridge between chemistry and physics.
- GEIM, A. K. (2013). Van der Waals Heterostructures. *Nature.*, 499(7459), pp. 419–425.
- GILLESPIE, R. J. (2008). Fifty years of the VSEPR model. *Coordination Chemistry Reviews.*, 252 (12-14), pp. 1315-1327.
- GILLI, G., & GILLI, P. (2000). Towards an unified hydrogen-bond theory. *Journal of Molecular Structure.*, 552 (1-3), pp. 1-15.
- GILLI, G., & GILLI, P. (2009). The nature of the hydrogen bond: outline of a comprehensive hydrogen bond theory. *Oxford university press.*
- GLEITER, R. H. (2018). From Noncovalent Chalcogen–Chalcogen Interactions to Supramolecular Chemistry of Chalcogen Compounds and Back. *Chemical Reviews.*, 118 (5), pp. 2010–2041.
- GLENDENING, E. D., & STREITWIESER, A. (1994). Natural energy decomposition analysis: An energy partitioning procedure for molecular interactions with application to weak hydrogen bonding, strong ionic, and moderate donor–acceptor interactions. *The Journal of chemical physics.*, 100(4), pp. 2900-2909.
- GOERIGK, L. e. (2017). A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics.*, 19(48), pp. 32184-32215.
- GOERIGK, L., & GRIMME, S. (2010). Assessment of TD-DFT methods and of various spin scaled CIS. *The Journal of chemical physics.*, 132(18).
- GOERIGK, L., & GRIMME, S. (2011). A thorough benchmark of density functional methods for general main group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics.*, 13(14), pp. 6670-6688.
- GOERIGK, L., & GRIMME, S. (2014). Double-hybrid density functionals. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science.*, 4 (6), pp. 576-600.
- GOERIGK, L., & MEHTA, N. (2019). A trip to the density functional theory zoo: warnings and recommendations for the user. *Australian Journal of Chemistry.*, 72(8), pp. 563-573.
- GOMEZ, J. A. (2020). Assessing combinations of singlet-paired coupled cluster and density functional theory for treating electron correlation in closed and open shells. *Molecular Physics.*, 118(4), p. 1615144.
- GORDON, M. S., & JENSEN, J. H. (1996). Understanding the hydrogen bond using quantum chemistry. *Accounts of chemical research.*, 29(11), pp. 536-543.
- GÖRLING, A., & LEVY, M. (1994). Exact Kohn-Sham scheme based on perturbation theory. *Physical Review A.*, 50 (1), p. 196.
- GOSWAMI, M. e. (2013). Microwave, infrared-microwave double resonance, and theoretical studies of C₂H₄ ... H₂S complex. *The Journal of Chemical Physics.*, 139(10).
- GRABOWSKI, S. J. (2006). Hydrogen bonding: new insights. *Dordrecht: Springer.*
- GRABOWSKI, S. J. (2011). What is the covalency of hydrogen bonding?. *Chemical reviews.*, 111(4), pp. 2597-2625.

- GRABOWSKI, S. J. (2013). Hydrogen and halogen bonds are ruled by the same mechanisms. *Physical Chemistry Chemical Physics.*, 15(19), pp. 7249-7259.
- GREGORET, L. M. (1991). Hydrogen bonds involving sulfur atoms in proteins. *Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics.*, 9, pp. 99-107.
- GRIMME, S. (2006). Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *Journal of computational chemistry.*, 27(15), pp. 1787-1799.
- GRIMME, S. (2006). Semiempirical hybrid density functional with perturbative second-order correlation. *The Journal of chemical physics.*, 124(3).
- GRIMME, S. (2011). Density functional theory with London dispersion corrections. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science.*, 1 (2), pp. 211-228.
- GRIMME, S. e. (2010). A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *The Journal of chemical physics.*, 132(15).
- GRIMME, S. e. (2016). Dispersion-corrected mean-field electronic structure methods. *Chemical reviews.*, 116, pp. 5105-5154.
- GRIMME, S., & NEESE, F. (2007). Double-hybrid density functional theory for excited electronic states of molecules. *The Journal of chemical physics.*, 127(15).
- Groner, P. (2006). *Normal Coordinate Analysis*. New York, NY, USA.: John Wiley.
- GUAN, L., & MO, Y. (2014). Electron transfer in pnictogen bonds. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 118(39), pp. 8911-8921.
- GUERRA, C. F., BICKELHAUPT, F. M., & BAERENDS, E. J. (2004). Hydrogen Bonding in Mimics of Watson–Crick Base Pairs Involving C–H Proton Donor and F Proton Acceptor Groups: A Theoretical Study. *ChemPhysChem.*, 5(4), pp. 481-487.
- HABEEB, O. A. (2018). Hydrogen sulfide emission sources, regulations, and removal techniques: a review. *Reviews in Chemical Engineering.*, 34, pp. 837-854.
- HAMPRECHT, F. A. (1998). Development and assessment of new exchange-correlation functionals. *The Journal of chemical physics.*, 109(15), pp. 6264-6271.
- HARDEGGER, L. A. (2011). Systematic investigation of halogen bonding in protein–ligand interactions. *Angewandte Chemie International Edition.*, 50(1), pp. 314-318.
- HARDEGREE-ULLMAN, E. E. (2014). Laboratory determination of the infrared band strengths of pyrene frozen in water ice: Implications for the composition of interstellar ices. *The Astrophysical Journal.*, 784, p. 172.
- HERBST, E., & van DISHOECK, E. F. (2009). Complex Organic Interstellar Molecules. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.*, p. 427–480.
- HERBST, E., & YATES JR, J. T. (2013). Introduction: astrochemistry. *Chemical Reviews.*, 113(12), pp. 8707-8709.
- HERMANN, J., DISTASIO JR, R. A., & TKATCHENKO, A. (2017). First-principles models for van der Waals interactions in molecules and materials: Concepts, theory, and applications. *Chemical Reviews.*, 117 (6), pp. 4714-4758.

- HEßELMANN, A., & JANSEN, G. (2002). First-order intermolecular interaction energies from Kohn–Sham orbitals. *Chemical physics letters.*, 357(5-6), pp. 464-470.
- HOBZA, P., & MÜLLER-DETHLEFS, K. (2010). *Non-covalent interactions: theory and experiment*. Royal Society of Chemistry.
- HOHENBERG, P., & KOHN, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review.*, 136(3B), p. B864.
- HOLDSHIP, J. e. (2016). H₂S in the L1157-B1 bow shock. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society.*, 463(1), pp. 802-810.
- HSU, C. P. (2009). The electronic couplings in electron transfer and excitation energy transfer. *Accounts of Chemical Research.*, 42, pp. 509-518.
- HUDSON, R. L., & GERAKINES, P. A. (2018). Infrared spectra and interstellar sulfur: New laboratory results for H₂S and four malodorous thiol ices. *The Astrophysical Journal.*, 867(2), p. 138.
- HUMMELSHØJ, J. S. (2009). Density functional theory based screening of ternary alkali-transition metal borohydrides: A computational material design project. *The Journal of chemical physics.*, 131(1).
- ISAACS, E. D. (1999). Covalency of the hydrogen bond in ice: a direct X-ray measurement. *Physical Review Letters.*, 82(3), p. 600.
- ISRAELACHVIL, J. N. (2011). *Intermolecular and Surface Forces*. (3^a ed.). Academic Press.
- IWAOKA, M., TAKEMOTO, S., & TOMODA, S. (2002). Statistical and theoretical investigations on the directionality of nonbonded S⊙⊙⊙ O interactions. Implications for molecular design and protein engineering. *Journal of the American Chemical Society.*, 124(35), pp. 10613-10620.
- JAROWSKI, P. D., & MO, Y. (2014). Two States Are Not Enough: Quantitative Evaluation of the Valence-Bond Intramolecular Charge-Transfer Model and Its Use in Predicting Bond Length Alternation Effects. *Chemistry–A European Journal*, 20(51), pp. 17214-17221.
- JEFFREY, G. A. (1997). *An Introduction to Hydrogen Bonding*. Oxford University.
- JEFFREY, G. A., & JEFFREY, G. A. (1997). An introduction to hydrogen bonding. *New York: Oxford university press*.
- JEFFREY, G. A., & SAENGER, W. (2012). Hydrogen bonding in biological structures. *Springer Science & Business Media*.
- JEZIORSKI, B., MOSZYNSKI, R., & SZALEWICZ, K. (1994). Perturbation theory approach to intermolecular potential energy surfaces of van der Waals complexes. *Chemical Reviews.*, 94(7), pp. 1887-1930.
- JIMÉNEZ-ESCOBAR, A., & CARO, G. M. (2011). Sulfur depletion in dense clouds and circumstellar regions-I. H₂S ice abundance and UV-photochemical reactions in the H₂O-matrix. *Astronomy & Astrophysics.*, 536, p. A91.
- JOBLIN, C. e. (2011). VUV photochemistry of PAHs trapped in interstellar water ice. *European Astronomical Society Publications Series.*, 46, pp. 251-256.
- JOHNSON, E. R., MACKIE, I. D., & DILABIO, G. A. (2009). Dispersion interactions in density-functional theory. *Journal of Physical Organic Chemistry.*, 22(12), pp. 1127-1135.

- KALAI, C., & TOULOUSE, J. (2018). A general range-separated double-hybrid density-functional theory. *The Journal of Chemical Physics.*, 148(16).
- KALESCKY, R. e. (2012). Local vibrational modes of the water dimer—comparison of theory and experiment. *Chemical Physics Letters.*, 554, pp. 243-247.
- KALESCKY, R., KRAKA, E., & CREMER, D. (2013). Local vibrational modes of the formic acid dimer—the strength of the double hydrogen bond. *Molecular Physics.*, 111(9-11), pp. 1497-1510.
- KALESCKY, R., KRAKA, E., & CREMER, D. (2014). New approach to Tolman’s electronic parameter based on local vibrational modes. *Inorganic Chemistry.*, 53(1), pp. 478-495.
- KANNEMANN, F. O., & BECKE, A. D. (2010). van der Waals interactions in density-functional theory: Intermolecular complexes. *Journal of Chemical Theory and Computation.*, 6(4), pp. 1081-1088.
- KAŇUCHOVÁ, Z. e. (2017). Thermal and energetic processing of astrophysical ice analogues rich in SO₂. *Astronomy & Astrophysics.*, 604, p. A68.
- KARTON, A., SYLVETSKY, N., & MARTIN, J. M. (2017). W4-17: A diverse and high-confidence dataset of atomization energies for benchmarking high-level electronic structure methods. *Journal of Computational Chemistry.*, 38(24), pp. 2063-2075.
- KATO, T. (1957). On the eigenfunctions of many-particle systems in quantum mechanics. *Communications on Pure and Applied Mathematics.*, 10, pp. 151-177.
- KAUPP, M., DANOVIČH, D., & SHAIK, S. (2017). Chemistry is about energy and its changes: A critique of bond-length/bond-strength correlations. *Coordination Chemistry Reviews.*, 344, pp. 355-362.
- KAUR, D. e. (2014). Theoretical study on the nature of S⋯H and O⋯H hydrogen bonds. *Journal of Sulfur Chemistry.*, 35(3), pp. 290-303.
- KELLEY, J., & Leventhal, J. (2017). *Normal modes and coordinates. Problems in Classical and Quantum Mechanics*. Berlin, Germany.: Springer.
- KITAURA, K., & MOROKUMA, K. (1976). A new energy decomposition scheme for molecular interactions within the Hartree-Fock approximation. *International Journal of Quantum Chemistry.*, 10(2), pp. 325-340.
- KOHN, W., & SHAM, L. J. (1965). Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review.*, 140(4A), p. A1133.
- KOJASOY, V., & TANTILLO, D. J. (2023). Importance of Noncovalent Interactions Involving Sulfur Atoms in Thiopeptide Antibiotics— Glycothiohexide α and Nocathiacin I. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 127 (9), pp. 2081-2090.
- KOLLER, A. N. (2010). Aromatic N versus aromatic F: bioisosterism discovered in RNA base pairing interactions leads to a novel class of universal base analogs. *Nucleic acids research.*, 38, pp. 3133-3146.
- KONKOLI, Z., & CREMER, D. (1998). A new way of analyzing vibrational spectra. I. Derivation of adiabatic internal modes. *International journal of quantum chemistry.*, 67 (1), pp. 1-9.
- KONKOLI, Z., LARSSON, J. A., & CREMER, D. (1998). A new way of analyzing vibrational spectra. II. Comparison of internal mode frequencies. *International journal of quantum chemistry.*, 67(1), pp. 11-27.

- KOSAR, N. e. (2019). Benchmark DFT studies on C–CN homolytic cleavage and screening the substitution effect on bond dissociation energy. *Journal of Molecular Modeling.*, 25, pp. 1-13.
- KOZUCH, S., & MARTIN, J. M. (2011). DSD-PBEP86: in search of the best double-hybrid DFT with spin-component scaled MP2 and dispersion corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics.*, 13(45), pp. 20104-20107.
- KOZUCH, S., & MARTIN, J. M. (2013). Spin-component-scaled double hybrids: an extensive search for the best fifth-rung functionals blending DFT and perturbation theory. *Journal of Computational Chemistry.*, 34(27), pp. 2327-2344.
- KOZUCH, S., GRUZMAN, D., & MARTIN, J. M. (2010). DSD-BLYP: A general purpose double hybrid density functional including spin component scaling and dispersion correction. *The Journal of Physical Chemistry C.*, 114(48), pp. 20801-20808.
- KRAKA, E. e. (2010). Generalization of the badger rule based on the use of adiabatic vibrational modes. . *Computational Spectroscopy; Grunenberg, J., Ed.; Wiley: New York, NY, USA.*, pp. 105-149.
- KRAKA, E., & CREMER, D. (2009). Characterization of CF bonds with multiple-bond character: bond lengths, stretching force constants, and bond dissociation energies. *ChemPhysChem.*, 10(4), pp. 686-698.
- KRAKA, E., & OLIVEIRA, V. (2017). Systematic coupled cluster study of noncovalent interactions involving halogens, chalcogens, and pnictogens. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 121(49), pp. 9544-9556.
- KRAKA, E., ZOU, W., & TAO, Y. (2020). Decoding chemical information from vibrational spectroscopy data: Local vibrational mode theory. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science.*, 10(5), p. e1480.
- KUKOL, A. e. (2008.). *Molecular modeling of proteins.* . Totowa, NJ : Humana Press.
- KÜMMEL, S., & KRONIK, L. (2008). Orbital-dependent density functionals: Theory and applications. *Reviews of Modern Physics.*, 80(1), p. 3.
- LAI, W. e. (2012). Hydrogen-abstraction reactivity patterns from A to Y: The valence bond way. *Angewandte Chemie International Edition.*, 51(23), pp. 5556-5578.
- LAMBERTS, T. &. (2017). Tunneling reaction kinetics for the hydrogen abstraction reaction $H + H_2S \rightarrow H_2 + HS$ in the interstellar medium. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 121(51), pp. 9736-9741.
- LANE, W. C. (1982). Analysis of ν_2 of H_2S . *Journal of Molecular Spectroscopy.*, 95(2), pp. 365-380.
- LECHUGA-FOSSAT, L. e. (1984). The spectrum of natural hydrogen sulfide between 2150 and 2950 cm^{-1} . *Canadian journal of physics.*, 62(12), pp. 1889-1923.
- LEGON, A. C. (1999). Prereactive complexes of dihalogens XY with Lewis bases B in the gas phase: a systematic case for the halogen analogue $B \cdots XY$ of the hydrogen bond $B \cdots HX$. *Angewandte Chemie International Edition.*, 38(18), pp. 2686-2714.
- LEHN, J. M. (1995). *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*. Wiley-VCH.
- LEHN, J.-M. (2002). Toward self-organization and complex matter. *Science.*, 295(5564), pp. 2400-2403.
- LEHTOLA, S. (2019). A review on non-relativistic, fully numerical electronic structure calculations on atoms and diatomic molecules. *International Journal of Quantum Chemistry.*, 119(19), p. e25968.

- LEMKE, K. H. (2017). Structure and binding energy of the H₂S dimer at the CCSD (T) complete basis set limit. *The Journal of Chemical Physics.*, 146(23), p. 146.
- LEVINE, D. S., & HEAD-GORDON, M. (2017). Energy decomposition analysis of single bonds within Kohn–Sham density functional theory. *Proceedings of the National Academy of Sciences.*, 114(48), pp. 12649-12656,.
- LIMÃO-VIEIRA, P. e. (2012). Electronic excitation to singlet states of 1, 3-C₄F₆, c-C₄F₆ and 2-C₄F₆ by Electron impact-Electron energy-loss spectroscopy and ab initio calculations. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 116(43), pp. 10529-10538.
- LONDON, F. (2000). On the theory and system of molecular forces. *Quantum Chemistry: Classic Scientific Papers.*, pp. 369-399.
- LÖWDIN, P.-O. (1958.). Correlation Problem in Many-Electron Quantum Mechanics I. Review of Different Approaches and Discussion of Some Current Ideas. *Advances in chemical physics.*, pp. 207-322.
- LU, Y. e. (2009). Halogen bonding □ a novel interaction for rational drug design?. *Journal of Medicinal Chemistry.*, 52 (9), pp. 2854-2862.
- MAKOŚ, M. Z. (2019). New insights into Fe–H₂ and Fe–H-bonding of a [NiFe] hydrogenase mimic: a local vibrational mode study. *Theoretical Chemistry Accounts.*, 6, p. 76.
- MARDIROSSIAN, N., & HEAD-GORDON, M. (2014). ωB97X-V: A 10-parameter, range-separated hybrid, generalized gradient approximation density functional with nonlocal correlation, designed by a survival-of-the-fittest strategy. *Physical Chemistry Chemical Physics.*, 16(21), pp. 9904-9924.
- MARDIROSSIAN, N., & HEAD-GORDON, M. (2017). Thirty years of density functional theory in computational chemistry: an overview and extensive assessment of 200 density functionals. *Molecular physics.*, 115(19), pp. 2315-2372.
- MARGULÈS, L. (1918). Thz Spectroscopy of Sulfur Derivatives of Astrophysical Interest.
- MARTÍN PENDÁS, A., BLANCO, M. A., & FRANCISCO, E. (2006). The nature of the hydrogen bond: A synthesis from the interacting quantum atoms picture. *The Journal of chemical physics.*, 125(18).
- MARTIN, J. M., & SANTRA, G. (2020). Empirical double-hybrid density functional theory: A ‘third way’ in between WFT and DFT. *Israel Journal of Chemistry.*, 60(8-9), pp. 787-804.
- MARTINS, J. B. (2020). Computational analysis of vibrational frequencies and rovibrational spectroscopic constants of hydrogen sulfide dimer using MP2 and CCSD (T). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy.*, 239, p. 118540.
- MATVEEVA, V. G. (2019). Noncovalent Interactions Involving Phosphorus: The Interplay of Theory and Experiment. *Chemical Communications.*, 55(91), pp. 13769–13789.
- MESTER, D., & KALLAY, M. (2021). A simple range-separated double-hybrid density functional theory for excited states. *Journal of Chemical Theory and Computation.*, 17(2), pp. 927-942.
- METRANGOLO, P. e. (2005). Halogen bonding based recognition processes: a world parallel to hydrogen bonding. *Accounts of chemical research.*, 38(5), pp. 386-395.
- METRANGOLO, P., & RESNATI, G. (. (2008). *Halogen bonding: fundamentals and applications.* . Springer.

- MILLAR, T. J., & HERBST, E. (1990). Organo-sulphur chemistry in dense interstellar clouds. *Astronomy and Astrophysics*, 231(2), pp. 466-472.
- MINGOS, D. M. (2017). *Structure and Bonding: The Early Days. 50 Years of Structure and Bonding—The Anniversary Volume*.
- MO, Y. (2012). Can QTAIM topological parameters be a measure of hydrogen bonding strength?. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116(21), pp. 5240-5246.
- MO, Y. e. (2002). Cation- π interactions: An energy decomposition analysis and its implication in δ -opioid receptor- ligand binding. *Journal of the American Chemical Society*, 124 (17), pp. 4832-4837.
- MO, Y. e. (2014). On the nature of blueshifting hydrogen bonds. *Chemistry—A European Journal*, 20(27), pp. 8444-8452.
- MO, Y., & PEYERIMHOFF, S. D. (1998). Theoretical analysis of electronic delocalization. *The Journal of chemical physics*, 109(5), pp. 1687-1697.
- MO, Y., GAO, J., & PEYERIMHOFF, S. D. (2000). Energy decomposition analysis of intermolecular interactions using a block-localized wave function approach. *The Journal of Chemical Physics*, 112(13), pp. 5530-5538.
- MO, Y., SONG, L., & LIN, Y. (2007). Block-localized wavefunction (BLW) method at the density functional theory (DFT) level. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111 (34), pp. 8291-8301.
- MOK, D. K., NEUMANN, R., & HANDY, N. C. (1996). Dynamical and nondynamical correlation. *The Journal of Physical Chemistry*, 100, pp. 6225-6230.
- MONTMERLE, T. e. (2006). *The Chronology of Life in the Solar System: Highlights. From Suns to Life: A Chronological Approach to the History of Life on Earth*. Springer.
- MOROKUMA, K. (1971). Molecular orbital studies of hydrogen bonds. III. C= O $\cdots$ H-O hydrogen bond in H₂CO $\cdots$ H₂O and H₂CO $\cdots$ 2H₂O. *The Journal of Chemical Physics*, 55(3), pp. 1236-1244.
- MOROKUMA, K. (1977). Why do molecules interact? The origin of electron donor-acceptor complexes, hydrogen bonding and proton affinity. *Accounts of Chemical Research*, 10(8), pp. 294-300.
- MORSE, M. D. (2018). Predissociation measurements of bond dissociation energies. *Accounts of Chemical Research*, 52(1), pp. 119-126.
- MUKHOPADHYAY, A., COLE, W. T., & SAYKALLY, R. J. (2015). The water dimer I: Experimental characterization. *Chemical Physics Letters*, 633, pp. 13-26.
- MUKHOPADHYAY, A., XANTHEAS, S. S., & SAYKALLY, R. J. (2018). The water dimer II: Theoretical investigations. *Chemical Physics Letters*, 700, pp. 163-175.
- MÜLLER, H. S. (2005). The Cologne Database for Molecular Spectroscopy, CDMS: a useful tool for astronomers and spectroscopists. *Journal of Molecular Structure*, 742(1-3), pp. 215-227.
- MÜLLER, P. (2021). The Chalcogen Bond in Crystal Engineering. *CrystEngComm*, 23(3), pp. 456–472.
- MULLIKEN, R. S. (1950). Structures of complexes formed by halogen molecules with aromatic and with oxygenated solvents¹. *Journal of the American Chemical Society*, 72(1), pp. 600-608.

- NETO, N. (1984). Tensor formalism in anharmonic calculations. *Chemical Physics.*, 91, p. 89.
- ODUTOLA, J. A., & DYKE, T. R. (1980). Partially deuterated water dimers: Microwave spectra and structure. *The Journal of Chemical Physics.*, 72(9), pp. 5062-5070.
- OLIVEIRA, V., & CREMER, D. (2017). Transition from metal-ligand bonding to halogen bonding involving a metal as halogen acceptor a study of Cu, Ag, Au, Pt, and Hg complexes. *Chemical Physics Letters.*, 681, pp. 56-63.
- OLIVEIRA, V., KRAKA, E., & CREMER, D. (2016). The intrinsic strength of the halogen bond: Electrostatic and covalent contributions described by coupled cluster theory. *Physical Chemistry Chemical Physics.*, 18(48), pp. 33031-33046.
- OLIVEIRA, V., KRAKA, E., & CREMER, D. (2017). Quantitative assessment of halogen bonding utilizing vibrational spectroscopy. *Inorganic chemistry.*, 56(1), pp. 488-502.
- OLIVELLA, M., CALTABIANO, G., & CORDOMI, A. (2013). The role of Cysteine 6.47 in class A GPCRs. *BMC structural biology.*, 13(1), pp. 1-11.
- ORVILLE-THOMAS, W. J. (1977). Vibrational states. S. Califano, Wiley, London, New York, Sydney and Toronto, 1976, pp. xii+ 335, price \$32.10. *Journal of Molecular Structure.*, 39(1), pp. 155-155.
- PAL, D., & CHAKRABARTI, P. (1998). Different types of interactions involving cysteine sulfhydryl group in proteins. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics.*, 15 (6), pp. 1059-1072.
- PALUMBO, M. E., GEBALLE, T. R., & TIELENS, A. G. (1997). Solid carbonyl sulfide (OCS) in dense molecular clouds. *The Astrophysical Journal.*, 479(2), p. 839.
- PAULING, L. (1960). *The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals: an introduction to modern structural chemistry.* Cornell university press.
- PENG, B. &. (2018). Chalcogen Bonding in Organocatalysis. *Chemical Society Reviews.*, 47(8), pp. 3049–3060.
- PERDEW, J. P. (1986). Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Physical Review B.*, 33(12), p. 8822.
- PERDEW, J. P., & SCHMIDT, K. (2001). Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. . In: *AIP Conference Proceedings. American Institute of Physics.*, pp. 1-20.
- PERDEW, J. P., & WANG, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B.*, 23, p. 13244.
- PERDEW, J. P., & ZUNGER, A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B.*, 23(10), p. 5048.
- PERDEW, J. P., BURKE, K., & ERNZERHOF, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters.*, 77(18), p. 3865.
- PHILP, D., & STODDART, J. F. (1996). Self-assembly in natural and unnatural systems. *Angewandte Chemie International Edition in English.*, 35(11), pp. 1154-1196.
- PIKAAR, I. e. (2015). Electrochemical abatement of hydrogen sulfide from waste streams. *Critical reviews in environmental science and technology.*, 45, pp. 1555-1578.

- PLATTS, J. A., HOWARD, S. T., & BRACKE, B. R. (1996). Directionality of hydrogen bonds to sulfur and oxygen. *Journal of the American Chemical Society.*, 118(11), pp. 2726-2733.
- POLITZER, P. &. (2004). The σ -Hole and Its Role in Halogen Bonding. *Theoretical Chemistry Accounts.*, 108(2), pp. 134–142.
- POLITZER, P. e. (2007). An overview of halogen bonding. *Journal of molecular modeling.*, 13, pp. 305-311.
- POLITZER, P., MURRAY, J. S., & CLARK, T. (2010). Halogen bonding: an electrostatically-driven highly directional noncovalent interaction. *Physical Chemistry Chemical Physics.*, 12(28), pp. 7748-7757.
- POLITZER, P., MURRAY, J. S., & CLARK, T. (2013). Halogen bonding and other σ -hole interactions: A perspective. *Physical Chemistry Chemical Physics.*, 15(27), pp. 11178-11189.
- PRAMANIK, A. e. (2020). Sulfur chemistry in interstellar ices: constraints from laboratory experiments. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society.*, 497(1), pp. 1001–1013.
- PRAMANIK, S. &. (2020). Unravelling the Importance of H bonds, σ -hole and π -hole-Directed Intermolecular Interactions in Nature. *Journal of the Indian Institute of Science.*, 100(1), pp. 43-59.
- PRIMMAGI, A. &. (2013). Strong Chalcogen Bonding in Supramolecular Chemistry. *Nature Chemistry.*, 5(6), pp. 494–499.
- PRIMMAGI, A. e. (2013). The halogen bond in the design of functional supramolecular materials: recent advances. *Accounts of chemical research.*, 46(11), pp. 2686-2695.
- REINHARDT, P., PIQUEMAL, J.-P., & SAVIN, A. (2008). Fragment-Localized Kohn– Sham Orbitals via a Singles Configuration-Interaction Procedure and Application to Local Properties and Intermolecular Energy Decomposition Analysis. *Journal of Chemical Theory and Computation.*, 4(12), pp. 2020-2029.
- ROCHER-CASTERLINE, B. E. (2011). Communication: Determination of the bond dissociation energy (D) of the water dimer, (H₂O)₂, by velocity map imaging. *The Journal of chemical physics.*, 134(21).
- RUSCIC, B., & BROSS, D. H. (2019). Thermochemistry. In: Computer aided chemical engineering. . Elsevier., pp. 3-114.
- SANTRA, G., CALINSKY, R., & MARTIN, J. M. (2022). Benefits of Range-Separated Hybrid and Double-Hybrid Functionals for a Large and Diverse Data Set of Reaction Energies and Barrier Heights. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 126(32), pp. 5492-5505.
- SANTRA, G., SYLVETSKY, N., & MARTIN, J. M. (2019). Minimally empirical double-hybrid functionals trained against the GMTKN55 database: revDSD-PBEP86-D4, revDOD-PBE-D4, and DOD-SCAN-D4. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 123(24), pp. 5129-5143.
- SANZ, P., YÁÑEZ, M., & MÓ, O. (2002). Competition between X $\cdots$ H $\cdots$ Y Intramolecular Hydrogen Bonds and X $\cdots$ Y (X= O, S, and Y= Se, Te) Chalcogen– Chalcogen Interactions. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 106(18), pp. 4661-4668.
- SCHEINER, S. (1997). *Hydrogen bonding: a theoretical perspective.* . USA: Oxford University Press.
- SCHEINER, S. (2011). A new noncovalent force: Comparison of P $\cdots$ N interaction with hydrogen and halogen bonds. *The Journal of chemical physics.*, 134(9), p. 134.

SCHEINER, S. (2011). Effects of substituents upon the P $\cdots$ N noncovalent interaction: the limits of its strength. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115(41), pp. 11202-11209.

SCHEINER, S. (2013). Sensitivity of noncovalent bonds to intermolecular separation: Hydrogen, halogen, chalcogen, and pnictogen bonds. *CrystEngComm*, 15(16), pp. 3119-3124.

SCHEINER, S. (2013). The pnictogen bond: Its relation to hydrogen, halogen, and other noncovalent bonds. *Accounts of chemical research*, 46(2), pp. 280-288.

SCHEINER, S. (2015). *Noncovalent forces*. Springer. Jackson (USA): Springer.

SCHWABE, T., & GRIMME, S. (2006). Towards chemical accuracy for the thermodynamics of large molecules: new hybrid density functionals including non-local correlation effects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(38), pp. 4398-4401.

SCHWABE, T., & GRIMME, S. (2007). Double-hybrid density functionals with long-range dispersion corrections: higher accuracy and extended applicability. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(26), pp. 3397-3406.

SETHIO, D., OLIVEIRA, V., & KRAKA, E. (2018). Quantitative assessment of tetrel bonding utilizing vibrational spectroscopy. *Molecules*, 23(11), p. 2763.

SETIAWAN, D., & CREMER, D. (2016). Super-pnictogen bonding in the radical anion of the fluorophosphine dimer. *Chemical Physics Letters*, 662, pp. 182-187.

SETIAWAN, D., KRAKA, E., & CREMER, D. (2014). Description of pnictogen bonding with the help of vibrational spectroscopy—The missing link between theory and experiment. *Chemical Physics Letters*, 614, pp. 136-142.

SETIAWAN, D., KRAKA, E., & CREMER, D. (2015). Hidden bond anomalies: The peculiar case of the fluorinated amine chalcogenides. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(36), pp. 9541-9556.

SHAIK, S. S., & HIBERTY, P. C. (2007). *A chemist's guide to valence bond theory*. John Wiley & Sons .

SHERRILL, C. D., TAKATANI, T., & HOHENSTEIN, E. G. (2009). An assessment of theoretical methods for nonbonded interactions: Comparison to complete basis set limit coupled-cluster potential energy curves for the benzene dimer, the methane dimer, benzene–methane, and benzene–H₂S. *The Journal of Physical Chemistry*, 113(38), pp. 10146-10159.

SHIELDS, Z. P., MURRAY, J. S., & POLITZER, P. (2010). Directional tendencies of halogen and hydrogen bonds. *International Journal of Quantum Chemistry*, 110(15), pp. 2823-2832.

SINNOKROT, M. O., & SHERRILL, C. D. (2006). High-accuracy quantum mechanical studies of π – π interactions in benzene dimers. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(37), pp. 10656-10668.

SLATER, J. C. (1951). A simplification of the Hartree-Fock method. *Physical review*, 81(3), p. 385.

SOULARD, P., & TREMBLAY, B. (2019). Vibrational study in neon matrix of H₂S-H₂O, H₂S-(H₂O)₂, and (H₂S)₂-H₂O complexes. Identification of the two isomers: HOH-SH₂ (H₂O proton donor) and HSH-OH₂ (H₂S proton donor). *The Journal of chemical physics*, 151(12).

STARE, J. (2007). First-principle calculation of reduced masses in vibrational analysis using generalized internal coordinates: some crucial aspects and examples. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 47(3), pp. 840–850.

- STASYUK, O. A. (2018). Comparison of the DFT-SAPT and canonical EDA schemes for the energy decomposition of various types of noncovalent interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation.*, 14(7), pp. 3440-3450.
- STEINER, T. (2002). The hydrogen bond in the solid state. *Angewandte Chemie International Edition.*, 41(1), pp. 48-76.
- STEPHENS, P. J. (1994). Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of physical chemistry.*, 98(45), pp. 11623-11627.
- STEVENS, W. J., & FINK, W. H. (1987). Frozen fragment reduced variational space analysis of hydrogen bonding interactions. Application to the water dimer. *Chemical physics letters.*, 139(1), pp. 15-22.
- STÖHR, M., VAN VOORHIS, T., & TKATCHENKO, A. (2019). Theory and practice of modeling van der Waals interactions in electronic-structure calculations. *Chemical Society Reviews.*, 48(15), pp. 4118-4154.
- STONE, A. J. (2013). *The theory of intermolecular forces.* . Oxford University Press, USA.
- STONE, A. J., & MISQUITTA, A. J. (2009). Charge-transfer in symmetry-adapted perturbation theory. *Chemical Physics Letters.*, 473(1-3), pp. 201-205.
- SUN, J., RUZSINSZKY, A., & PERDEW, J. P. (2015). Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional. *Physical review letters.*, 115(3), p. 036402.
- SYLVETSKY, N. e. (2016). Toward a W4-F12 approach: Can explicitly correlated and orbital-based ab initio CCSD (T) limits be reconciled?. *The Journal of chemical physics.*, 144(21).
- SZALEWICZ, K., & JEZIORSKI, B. (1979). Symmetry-adapted double-perturbation analysis of intramolecular correlation effects in weak intermolecular interactions: the He-He interaction. *Molecular Physics.*, 38(1), pp. 191-208.
- TAO, J. e. (2003). Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical review letters.*, 91(14), p. 146401.
- TAO, Y. e. (2019). In situ measure of intrinsic bond strength in crystalline structures: local vibrational mode theory for periodic systems. *Journal of Chemical Theory and Computation.*, 15(3), pp. 1761-1776.
- TAWFIK, M., & DONALD, K. J. (2014). Halogen bonding: unifying perspectives on organic and inorganic cases. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 118(43), pp. 10090-10100.
- TEW, D. P. (2021). Principal domains in F12 explicitly correlated theory. In: *Advances in Quantum Chemistry.* Academic Press., pp. p. 83-106.
- THORPE, J. H. (2019). High-accuracy extrapolated ab initio thermochemistry. IV. A modified recipe for computational efficiency. *The Journal of chemical physics.*, 150(22).
- TIELENS, A. G. (2013). The molecular universe. *Reviews of Modern Physics.*, 85 (n. 3.), pp. 1021-1081.
- TOTH, G. e. (2007). The role and significance of unconventional hydrogen bonds in small molecule recognition by biological receptors of pharmaceutical relevance. *Current pharmaceutical design.*, 13, pp. 3476-3493.
- TRUHLAR, D. G. (2007). Valence bond theory for chemical dynamics. *Journal of computational chemistry.*, 28, pp. 73-86.

- TURSI, A. J., & NIXON, E. R. (1970). Infrared Spectra of Matrix-Isolated Hydrogen Sulfide in Solid Nitrogen. *The Journal of Chemical Physics.*, 53(2), pp. 518-521.
- UEYAMA, N. e. (1998). Synthesis and Properties of Octaethylporphinato (arenethiolato) iron (III) Complexes with Intramolecular N – H ... S Hydrogen Bond: Chemical Function of the Hydrogen Bond. *Inorganic Chemistry.*, 37(10), pp. 2415-2421.
- VAN DER VAART, A., & MERZ, K. M. (1999). Divide and conquer interaction energy decomposition. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 103(17), pp. 3321-3329.
- VAN LENTHE, J. H., DUIJNEVELDT-VAN DEVAN RIJDT, J. G., & VAN DUIJNEVELDT, F. B. (1987). Weakly bonded systems. *Advances in Chemical Physics: Ab Initio Methods in Quantum Chemistry Part 2.*, 69, pp. 521-566.
- VILA, A., & MOSQUERA, R. A. (2006). Are the hydrogen bonds involving sulfur bases inverse or anomalous? *International journal of quantum chemistry.*, 106(4), pp. 928-934.
- VILA, H. V. (2012). Calculation of the H₂⁺ rovibrational energies and spectroscopic constants in the 2p π , 3d σ , 4d σ , 4f π , 4f σ , 5g σ , and 6i σ electronic states. *International Journal of Quantum Chemistry.*, 112 (3), pp. 829-833.
- VOSKO, S. H., WILK, L., & NUSAIR, M. (1980). Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics.*, 58(8), pp. 1200-1211.
- VOTH, A. R. (2009). Halogen bonds as orthogonal molecular interactions to hydrogen bonds. *Nature chemistry.*, 1(1), pp. 74-79.
- WANG, C. e. (2014). On the nature of the halogen bond. *Journal of chemical theory and computation.*, 10(9), pp. 3726-3737.
- WANG, C. I., BRAZA, M. K., CLAUDIO, G. C., NELLAS, R. B., & HSU, C. P. (2019). Machine learning for predicting electron transfer coupling. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 123, pp. 7792-7802.
- WATT, M. M., COLLINS, M. S., & JOHNSON, D. W. (2013). Ion– π interactions in ligand design for anions and main group cations. *Accounts of chemical research.*, 46(4), pp. 955-966.
- WENNMOHS, F., STAEMMLER, V., & SCHINDLER, M. (2003). Theoretical investigation of weak hydrogen bonds to sulfur. *The Journal of chemical physics.*, 119(6), pp. 3208-3218.
- WERZ, D. B., GLEITER, R., & ROMINGER, F. (2002). Nanotube formation favored by chalcogen– chalcogen interactions. *Journal of the American Chemical Society.*, 124(36), pp. 10638-10639.
- WHITESIDES, G. M. (2002). Self-assembly at all scales. *Science.*, 295(5564), pp. 2418-2421.
- WIERZEJEWSKA, M. (2000). FTIR matrix isolation studies of complexes of dimethylsulfide, dimethyldisulfide and hydrogen sulfide with nitric acid. *Vibrational Spectroscopy.*, 23(2), pp. 253-262.
- WIERZEJEWSKA, M., & SAŁDYKA, M. (2004). Are hydrogen bonds to sulfur and oxygen different? Theoretical study of dimethylsulfide and dimethylether complexes with nitric acid. *Chemical physics letters.*, 391(1-3), pp. 143-147.
- WILLIAMS, H. L., & CHABALOWSKI, C. F. (2001). Using Kohn– Sham orbitals in symmetry-adapted perturbation theory to investigate intermolecular interactions. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 105(3), pp. 646-659.

- WILSON EB, D. J. (1955). *Molecular Vibrations*. New York, NY, USA.: McGraw-Hill.
- WILSON JR, E. B. (1939). A method of obtaining the expanded secular equation for the vibration frequencies of a molecule. *The Journal of Chemical Physics.*, 7(11), pp. 1047-1052.
- WILSON, E. B., DECIUS, J. C., & CROSS, P. C. (1980). *Molecular vibrations: the theory of infrared and Raman vibrational spectra*. Courier Corporation.
- WOODBIDGE, E. L. (1986). Infrared spectra of matrix-isolated monomeric and dimeric hydrogen sulfide in solid O₂. *The Journal of chemical physics.*, 85(12), pp. 6991-6994.
- WOODWARD, L. A. (1972). *Introduction to the Theory of Molecular Vibrations and Vibrational Spectroscopy*. Oxford, USA.: Oxford University Press.
- WU, Q., AYERS, P. W., & ZHANG, Y. (2009). Density-based energy decomposition analysis for intermolecular interactions with variationally determined intermediate state energies. *The Journal of chemical physics.*, 131(16).
- YANAI, T., TEW, D. P., & HANDY, N. C. (2004). A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP). *Chemical physics letters.*, 393(1-3), pp. 51-57.
- ZAHN, S. e. (2011). Pnictogen bonds: a new molecular linker?. *Chemistry–A European Journal.*, 22(17), pp. 6034-6038.
- ZHANG, S. (2003). Fabrication of novel biomaterials through molecular self-assembly. *Nature Biotechnology.*, 21(10), pp. 1171-1178.
- ZHAO, Y., & TRUHLAR, D. G. (2005). Design of density functionals that are broadly accurate for thermochemistry, thermochemical kinetics, and nonbonded interactions. *The Journal of Physical Chemistry A.*, 109(25), pp. 5656-5667.
- ZHAO, Y., & TRUHLAR, D. G. (2008). The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class and 12 other functionals. *Theoretical chemistry accounts.*, 120, pp. 215-241.
- ZHOU, Y.-J., ZHANG, M.-M., & WANG, X.-S. (2013). The N – H $\cdots$ X hydrogen bonds in the crystal structures of (Thio) Isochromene Derivatives. *Journal of Chemical Crystallography.*, 43, pp. 26-30.
- ZHU, Y.-Y. e. (2008). The N $\square$ H $\cdots$ X (X= Cl, Br, and I) Hydrogen-Bonding Pattern in Aromatic Amides: A Crystallographic and ¹H NMR Study. *Crystal Growth and Design.*, 8, pp. 1294-1300.
- ZIEGLER, T., & RAUK, A. (1977). On the calculation of bonding energies by the Hartree Fock Slater method: I. The transition state method. *Theoretica chimica acta.*, 46, pp. 1-10.
- ZOU, W. e. (2012). Relating normal vibrational modes to local vibrational modes with the help of an adiabatic connection scheme. *The journal of chemical physics.*, 137(8).
- ZOU, W. e. (2020). Local vibrational force constants–From the assessment of empirical force constants to the description of bonding in large systems. *Chemical Physics Letters.*, 748, p. 137337.
- ZOU, W., & CREMER, D. (2015). Properties of local vibrational modes: the infrared intensity.
- ZOU, W., & CREMER, D. (2016). C₂ in a box: Determining its intrinsic bond strength for the X¹Σ_g⁺ ground state. *Chemistry–A European Journal.*, 22(12), pp. 4087-4099.

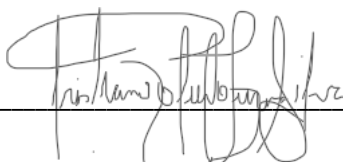
DECLARAÇÃO DE ORIGINALIDADE DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO OU TESE DE DOUTORADO

Declaro que a presente dissertação/tese é original, elaborada especialmente para este fim, não tendo sido apresentada para obtenção de qualquer título e que identifico e cito devidamente todas as autoras e todos os autores que contribuíram para o trabalho, bem como as contribuições oriundas de outras publicações de minha autoria.

Declaro estar ciente de que a cópia ou o plágio podem gerar responsabilidade civil, criminal e disciplinar, consistindo em grave violação à ética acadêmica.

Brasília, 4 de junho de 2025
Brasília, (dia) de (mês) de (ano).

Assinatura do/a discente: _____



Programa: Programa de Pós Graduação em Química- PPGQUNB

Nome completo: Cristiano Roberto Lucena Silva

Título do Trabalho: Avaliação do modelo funcional densidade híbrido com funções de onda
localizadas no estudo de interações fracas em H₂S.

Nível: ☒ Mestrado ☐ Doutorado

Orientador/a: Professor Dr. João Batista Lopes Martins