



**Universidade Federal da Bahia**  
**Instituto de Química**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Um estudo teórico-computacional de complexos moleculares fracamente ligados do tipo X – CO<sub>2</sub> (X = He, Ne, Ar, H<sub>2</sub>): Inclusão/correção dos termos de dispersão e efeitos nas curvas de energia potencial com precisão espectroscópica**

Suelen Aquino Santos

Salvador – BA

2023



Universidade Federal da Bahia  
Instituto de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química



**Um estudo teórico-computacional de complexos moleculares fracamente ligados do tipo X – CO<sub>2</sub> (X = He, Ne, Ar, H<sub>2</sub>): Inclusão/correção dos termos de dispersão e efeitos nas curvas de energia potencial com precisão espectroscópica**

Suelen Aquino Santos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQuim) do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, sob orientação do Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Área: Físico-Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno

Salvador – BA

2023

**C871** Santos, Suelen Aquino.

Um estudo teórico-computacional de complexos moleculares fracamente ligados do tipo  $X - CO_2$  ( $X = He, Ne, Ar, H_2$ ): Inclusão/correção dos termos de dispersão e efeitos nas curvas de energia potencial com precisão espectroscópica. / Suelen Aquino Santos. – Salvador, 2023.

80 f.

Orientador: Dr. Roberto Rivelino de Melo Moreno

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, 2023.

1. Complexos fracamente ligados. 2. Correlação eletrônica. 3. Coeficientes de dispersão. 4. Teoria do Funcional da Densidade. I. Moreno, Roberto Rivelino de Melo. II. Universidade Federal da Bahia. III. Título.

**CDU:616-083:173.4**

*“Aprenda tudo que você puder, sempre que puder, de todos aqueles que puder; sempre chegará uma época em que você será grato por ter feito isso”*

Sarah Caldwell.

Dedico a todas as mulheres e às mães cientistas que fazem a boa ciência no Brasil.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por me conceder saúde e forças até aqui.

Ao meu orientador, Roberto Rivelino, pelas orientações ricas durante a realização desse projeto de mestrado e pelo incentivo a pesquisa.

Aos meus pais, Adiones e Maria Rosa, por sempre acreditar e ter me apoiado.

Ao meu marido e filha, Geovane e Katharina, minha família. Por ter me dado amor e me ajudar a suportar os momentos de desafios.

Ao professor Tiago pelo convite ao LaTEC-UFBA.

Aos colegas e amigos do LaTEC-UFBA pela convivência e pelo ambiente de importantes discussões. Em especial, agradeço ao Murillo, amigo querido, pelo exemplo de dedicação à ciência, me apoiar e ter me ajudado inúmeras vezes.

Aos meus familiares e amigos pelo constante apoio e ajuda.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para minha formação.

A Capes e ao CNPq pela infraestrutura e recurso financeiro.

## RESUMO

A descrição das interações intermoleculares na formação de pequenos complexos atômicos/moleculares é fundamental para a determinação das suas propriedades e, conseqüentemente, para entender processos físicos, químicos e biológicos em maior escala. Nesta dissertação, computamos a energia de ligação das interações intermoleculares de complexos de van der Waals (vdW) do tipo X – CO<sub>2</sub> (X = He, Ne, Ar, H<sub>2</sub>), bem como suas Curvas de Energia Potencial (CEPs). (I) Avaliamos essas interações e CEPs do ponto de vista *ab initio*, usando a teoria de perturbação de Møller-Plesset em segunda ordem (MP2) e estendendo ao nível Coupled Cluster CCSD(T), combinados com bases correlacionadas de Dunning até o limite de conjunto-base completo (CBS). (II) Avaliamos a consistência da contribuição de dispersão em segunda ordem comparada ao nível CCSD(T)/CBS. (III) Com base nos nossos resultados, aplicamos a correção de dispersão  $\Delta$ vdW proposta por Tkatchenko-Scheffler (TS-vdW) ao método MP2 (MP2 +  $\Delta$ vdW), ajustando o comportamento de médio e longo alcance dos complexos estudados. (IV) Analisamos o caso de funcionais da densidade calibrados/corrigidos para descrever complexos de vdW, *i.e.*, os métodos HMDFT e DFT-D, comparando seus desempenhos aos resultados obtidos com MP2/aug-ccpVQZ a CCSD(T)/CBS e com MP2 +  $\Delta$ vdW. (V) Propusemos uma correção do tipo TS-vdW para funcionais HMDFT e recalibramos alguns funcionais DFT-D para descrever os sistemas estudados, usando uma metodologia similar à de TS-vdW. (VI) Utilizamos, então, as CEPs corrigidas para resolver a equação de Schrödinger associada ao movimento nuclear na direção da dissociação. A partir das CEPs corrigidas, calculamos as distâncias intermoleculares de equilíbrio ( $R_e$ ), frequências vibracionais harmônicas ( $\omega_e$ ), correção anarmônica ( $\omega_e x_e$ ), energias de dissociação de equilíbrio ( $D_e$ ) e energias vibracionais de ponto-zero ( $\Delta$ ZPVE). Nossos resultados são comparados e analisados, tendo como base parametrizações semiempíricas e observações espectroscópicas disponíveis, e indicam que uma melhor descrição para a estabilidade desses complexos fracamente ligados requer a inclusão/correção dos termos de dispersão em ordem mais altas, os quais não estão presentes nos níveis MP2 e HM-DFT e, muitas vezes, também não são incluídos nas correções DFT-D.

## ABSTRACT

The description of intermolecular interactions in the formation of small atomic/molecular complexes is fundamental for determining their properties and, consequently, for understanding physical, chemical and biological processes on a larger scale. In this dissertation, we compute the binding energy of intermolecular interactions of van der Waals (vdW) complexes of type X-CO<sub>2</sub> (X = He, Ne, Ar, H<sub>2</sub>), as well as their Potential Energy Surfaces (PES). (I) We evaluate these interactions and CEPs from an ab initio point of view, using second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2) and extending to the Coupled Cluster CCSD(T) level, combined with correlated Dunning bases up to the limit complete base set (CBS). (II) We evaluate the consistency of the second-order scattering contribution compared to the CCSD(T)/CBS level. (III) Based on our results, we applied the  $\Delta$ vdW dispersion correction proposed by Tkatchenko-Scheffler (TS-vdW) to the MP2 method (MP2 +  $\Delta$ vdW), adjusting the medium- and long-range behavior of the studied complexes. (IV) We analyze the case of calibrated/corrected density functionals to describe vdW complexes, *i.e.*, the HMDFT and DFT-D methods, comparing their performance to the results obtained with MP2/aug-ccpVQZ to CCSD(T)/CBS and with MP2 +  $\Delta$ vdW. (V) We proposed a TS-vdW correction for HMDFT functionals and recalibrated some DFT-D functionals to describe the systems studied, using a methodology similar to that of TS-vdW. (VI) We then use the corrected PES to solve the Schrödinger equation associated with nuclear movement in the direction of dissociation. From the corrected PES, we calculated the equilibrium intermolecular distances ( $R_e$ ), harmonic vibrational frequencies ( $\omega_e$ ), anharmonic correction ( $\omega_e x_e$ ), equilibrium dissociation energies ( $D_e$ ) and zero-point vibrational energies ( $\Delta$ ZPVE). Our results are compared and analyzed, based on semi-empirical parameterizations and available spectroscopic observations, and indicate that a better description of the stability of these weakly bound complexes requires the inclusion or correction of higher order dispersion terms, which are not present in the MP2 and HM-DFT levels and are often not included in DFT-D corrections either.

## SUMÁRIO

Capítulo 1: Introdução .....	13
Capítulo 2: Fundamentação Teórica .....	16
2.1 Estrutura Eletrônica Molecular.....	16
2.1.1 Equação de Schrödinger.....	16
2.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer .....	17
2.2 Problema Eletrônico .....	18
2.2.1 Aproximação de Hartree-Fock (HF) .....	18
2.2.2 Métodos pós - Hartree-Fock.....	20
2.2.3 Teoria do Funcional da Densidade.....	23
2.3 Forças Intermoleculares.....	26
2.3.1 Correções Empíricas de Dispersão.....	27
2.3.2 Correções de Grimme.....	29
2.3.3 Correção de Tkatchenko-Scheffler (TS) .....	30
2.4 Problema do Movimento Nuclear.....	33
2.4.1 Aproximação Harmônica e Correção Anarmônica .....	33
Capítulo 3: Metodologia e Detalhes Computacionais .....	36
3.1 Cálculos Computacionais .....	36
3.2 Metodologias para Correção da Interação de Dispersão .....	38
3.3 Ajustes de Funções de Amortecimento.....	39
Capítulo 4: Resultado e Discussões.....	40
4.1 Aspectos Estruturais dos Complexos X-CO <sub>2</sub> (X = RG, H <sub>2</sub> ).....	40
4.2 Propriedades Energéticas dos Complexos X-CO <sub>2</sub> (X = RG, H <sub>2</sub> ).....	46
4.2.1 Sistema RG-CO <sub>2</sub> .....	46
4.2.2 Sistema H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> .....	49
4.2.2.1 CEPs DFT-D e HMDFT para o Sistema H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> .....	54
4.2.3 Correção Semiempírica $\Delta$ vdW .....	57
4.2.3.1 Efeitos da Correção de Dispersão DFT + $\Delta$ vdW: CEP HMDFT.....	61
4.2.3.2 Efeitos da correção DFT + $\Delta$ vdW: CEP DFT-D.....	64
4.3 Parâmetros calculados para as CEPs Corrigidas .....	65
Capítulo 5: Conclusões.....	68
Referências .....	70
Apêndice.....	80

## LISTAS DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b>	Representação esquemática da geometria estrutural do complexo X - CO <sub>2</sub> .....	14
<b>Figura 2.</b>	Dados reproduzidos [36] Comparação das curvas de energia de interação eletrônica ao nível MP2 e MP2+ $\Delta$ vdW para o dímero de Ne. S = 1,36 e R <sub>eq</sub> = 3,09 Å.....	32
<b>Figura 3.</b>	Curva potencial e níveis das energias vibracionais de moléculas diatômicas em aproximação harmônica (curva vermelha) e anarmônica (curva azul).....	35
<b>Figura 4.</b>	Esquema do modo vibracional EDI do sistema H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> .....	37
<b>Figura 5.</b>	Função modificada (F(R)) <sub>Mod</sub> de Wu & Yang empregada para diferentes valores dos parâmetros numéricos $\gamma$ e $\beta'$ . Linha-cheia em azul: $\gamma = 1,0$ e $\beta' = 1,0$ ; linha-cheia em vermelho: $\gamma = -1,0$ e $\beta' = 1,0$ .....	40
<b>Figura 6.</b>	Representação esquemática da estrutura geométrica X-CO <sub>2</sub> na forma T, para X = He, Ne e Ar; destacado os valores da distância intermolecular de equilíbrio R <sub>e</sub> e ângulo $\theta$ .....	41
<b>Figura 7.</b>	Parâmetros intermoleculares para o complexo de van der Waals H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> . (a) Estrutura na forma T; (b) Estrutura colinear; (c) visão superior do ângulo diedral $\alpha = 0^\circ$ ; (d) visão superior do ângulo diedral $\alpha > 0^\circ$ .....	44
<b>Figura 8.</b>	CEPs da interação intermolecular para o sistema H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> com MP2, CCSD(T) e com diferentes níveis DFT-D. Os diagramas de barras internos indicam os erros relativos da energia de dissociação no equilíbrio ( $D_e$ ) e da distância intermolecular de equilíbrio ( $R_e$ ). $D_e = 219,65 \text{ cm}^{-1}$ obtida em nível CCSD(T)/CBS (ponto quadrado em verde). O gráfico interno superior mostra a convergência para o limite de dissociação tomado em zero .....	54
<b>Figura 9.</b>	CEP da interação intermolecular para o sistema H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> em MP2, CCSD(T) e em diferentes níveis HMDFT. Diagramas de barra internos indicam os erros relativos da energia de dissociação no equilíbrio ( $D_e$ ) e da distância intermolecular de equilíbrio ( $R_e$ ). $D_e = 219,65 \text{ cm}^{-1}$ obtida em nível CCSD(T)/CBS (ponto quadrado em verde). O gráfico interno superior mostra a convergência para o limite de dissociação tomado em zero.....	56
<b>Figura 10.</b>	Energias de dissociação ( $D_e$ ) do complexo intermolecular H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> , calculada nos níveis MP2 e CCSD(T) nas diferentes funções-base. Curvas sólidas, com correção CP e curvas tracejadas, sem correção CP.....	57

<b>Figura 11.</b>	Curvas de energia potencial de interação intermolecular para o sistema $H_2-CO_2$ . Curvas semiempírica de Hui Li <i>et al.</i> [35] (em preto), CEP MP2/aug-cc-pVQZ (em azul) e CEP MP2/aug-cc-pVQZ + $\Delta vdW$ (em vermelho). Energia de ligação $D_e = 219,65 \text{ cm}^{-1}$ obtida em nível CCSD(T)/CBS (ponto quadrado em verde).....	59
<b>Figura 12.</b>	Curvas de energia potencial em nível MP2, e MP2 + $\Delta vdW$ para o complexo de van der Waals RG- $CO_2$ .....	61
<b>Figura 13.</b>	CEPs corrigidas para o sistema $H_2-CO_2$ . Curva semiempírica de Hui Li <i>et al.</i> [27] (em preto), CEP MP2/aug-cc-pVQZ (em azul), CEP M05-2X/aug-cc-pVQZ + $\Delta vdW$ (em vermelho). $D_e = 219,65 \text{ cm}^{-1}$ obtida em nível CCSD(T)/CBS (ponto quadrado em verde). O gráfico interno mostra a correção $\Delta vdW$ sem F(R) (ver Figura A1 do apêndice).....	62
<b>Figura 14.</b>	CEP para o sistema $H_2-CO_2$ no nível M06-2X ajustada com as funções-potencial de Morse e de Lennard-Jones.....	63
<b>Figura 15.</b>	CEPs reparametrizadas em nível DFT-D + $\Delta vdW$ para o sistema $H_2-CO_2$ . CEP de Hui Li <i>et al.</i> [35] (em preto), CEP em MP2/aug-cc-pVQZ (em azul). $D_e = 219,65 \text{ cm}^{-1}$ obtida em nível CCSD(T)/CBS (ponto quadrado em verde). O gráfico interno mostra a correção $\Delta vdW$ sem F(R) (ver Figura A1 do apêndice).....	65
<b>Figura 16.</b>	Estimativa da energia de ponto-zero vibracional para o sistema $H_2-CO_2$ das CEPs MP2/aug-cc-pVQZ (em azul) e MP2/aug-cc-pVQZ + $\Delta vdW$ (em vermelho), comparadas ao $\Delta ZPVE$ estimado de Hui Li <i>et al.</i> [35] (em preto). $D_e = 219,65 \text{ cm}^{-1}$ .....	67
<b>Figura A1.</b>	Efeito de F(R) modificada na correção $\Delta vdW$ . CEPs corrigidas para os sistemas (a) He- $CO_2$ , (b) Ne- $CO_2$ , (c) Ar- $CO_2$ e (d) $H_2-CO_2$ no nível MP2, (e) $H_2-CO_2$ no nível HMDFT e (f) $H_2-CO_2$ no nível DFT-D.....	80

## LISTAS DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b>	Modo normal de vibração harmônico ( $\nu_e$ ) e anarmônico ( $\nu_0$ ) da molécula diatômica $H_2$ em $cm^{-1}$ , com os conjuntos de base aug-cc-pVTZ <sup>(i)</sup> e aug-cc-pVQZ <sup>(ii)</sup> .....	38
<b>Tabela 2.</b>	Parâmetros geométricos e elétricos intermoleculares da estrutura otimizada com o conjunto de base aug-cc-pVQZ dos complexos do tipo RG-CO <sub>2</sub> , comparados a dados da literatura.....	41
<b>Tabela 3.</b>	Parâmetros geométricos e elétricos calculados em diferentes níveis para a estrutura na forma T do complexo H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> .....	45
<b>Tabela 4.</b>	Valores calculados das energias de interação intermolecular, BSSE, e Energia Vibracional de Ponto-Zero Anarmônico ( $\Delta ZPVE$ ), Energia de Ligação ( $D_e$ ) e Energia de Ligação Corrigida ( $D_0$ ) para a função-base aug-cc-pVQZ. Valores em $cm^{-1}$ .....	48
<b>Tabela 5.</b>	Valores calculados das Energia de interação intermolecular ( $\Delta E$ ), BSSE, energias de ligação ( $D_e$ ), fator de anarmonicidade ( $f_e^{H_2}$ ), frequências de estiramento de dissociação [harmônico ( $\tilde{\nu}_e$ ) e anarmônico ( $\tilde{\nu}_0$ )] e energias de ligação corrigidas ( $D_0$ ) para H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> . Energias e frequências em $cm^{-1}$ .....	52
<b>Tabela 6.</b>	Parâmetros para a construção do coeficiente de dispersão intermolecular ( $\Delta C_6^{int}$ ). Coeficientes de dispersão homonuclear ( $C_{6AA}$ ), polarizabilidade isotrópica ( $\alpha_A^0$ ) e raio vdW ( $R_{vdW}$ ) dos sistemas atômicos para o sistema H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub> .....	58
<b>Tabela 7.</b>	Parâmetros para a construção do coeficiente de dispersão intermolecular ( $\Delta C_6^{int}$ ). Coeficientes de dispersão homonuclear ( $C_{6AA}$ ), polarizabilidade isotrópica ( $\alpha_A^0$ ) e raio vdW ( $R_{vdW}$ ) dos sistemas atômicos para o sistema RG-CO <sub>2</sub> .....	60
<b>Tabela 8.</b>	Valores calculados da distância Intermolecular de equilíbrio ( $R_e$ ), frequência harmônica ( $\omega_e$ ), correção de anarmonicidade ( $\omega_e X_e$ ), energia de dissociação de equilíbrio ( $D_e$ ) e energia vibracional de ponto-zero ( $\Delta ZPVE$ ). Valores em Å e $cm^{-1}$ .....	66

## Capítulo 1: Introdução

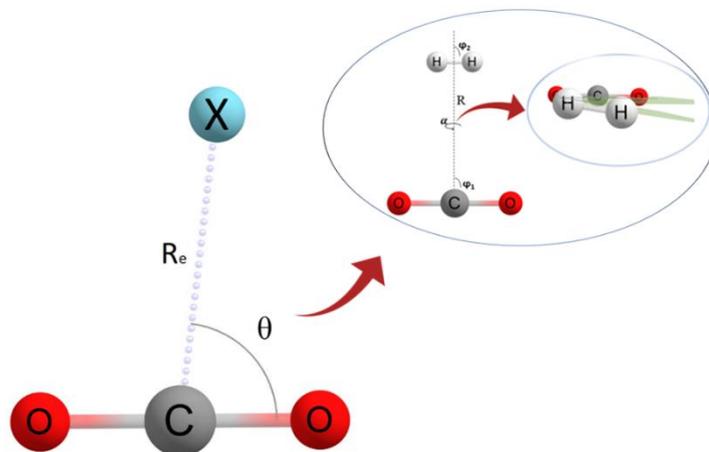
A compreensão da natureza de forças intermoleculares desempenha um papel importante na modelagem de materiais de interesse tecnológico [1-14], bem como no controle de diversos processos físico-químicos e biológicos [14-16]. Por exemplo, mais recentemente, o DNA i-motif se mostrou relevante no genoma humano e sua estrutura envolve três ligações de hidrogênio formadas entre um par de moléculas de citosina [17-19]. Nesse sentido, é importante considerar que ligações de hidrogênio são notavelmente mais fortes (*i.e.*,  $\sim 4$  a  $40$  kcal/mol) e ocorrem em distâncias entre  $1$  a  $3$  Å [20, 21].

Considerando uma faixa de menor energia, as interações de dispersão passam a desempenhar um papel relevante. Medidas experimentais e cálculos teóricos foram utilizados para elucidar a natureza dessas interações [22], que surgem da quebra na simetria de distribuição de cargas em sistemas moleculares neutros e apolares [23]. Do ponto de vista quântico, a energia correspondente a interação pode ser dada pelo termo de segunda ordem na teoria de perturbação [24]. Esta energia é fisicamente relevante em regiões onde há baixa sobreposição da densidade eletrônica, ou seja, nas regiões de médio e de longo alcance [25, 26]. De fato, devido a natureza fracamente ligada, a análise de sistemas envolvendo esse tipo de interação ainda permanece um desafio [27, 28].

Aglomerados do tipo X-CO<sub>2</sub>, em que X é uma espécie atômica ou molecular que forma complexos interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>, de interesse astrofísico, atmosférico [29, 30] e ambiental. Por exemplo, ácidos carboxílicos são compostos relevantes no processo de captura CO<sub>2</sub> [31, 32]. Sobre esse processo, a síntese de ácidos carboxílicos tem se mostrado eficiente sob condições catalíticas, e durante seu curso, um complexo de van der Waals (vdW) do tipo H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> pode ser formado [31, 32]. Além disso, sistemas do tipo X-CO<sub>2</sub> são bons candidatos para estudos sistemáticos das propriedades estruturais, energéticas e espectroscópicas de complexos fracamente ligados. De modo que a atualização e fornecimento de bancos de dados acerca das interações e das características existentes desses complexos vdW, embora bem conhecidas na literatura [33-37], são ainda objetos importante de estudo.

Complexos intermoleculares do tipo X-CO<sub>2</sub>, onde X é qualquer espécie atômica ou molecular, são de interesse atmosférico [29, 30] além de serem bons candidatos a estudos fundamentais que visam o melhor entendimento de propriedades moleculares de complexos de van der Waals (vdW). De fato, esse tipo de estudo constitui uma área ativa de pesquisa [33-37], por exemplo, um estudo espectroscópico de complexos do tipo RG-

CO<sub>2</sub> (RG da sigla em inglês *Rare Gas*, neste caso Ne, Ar, Kr e Xe) [38], sugere através das propriedades rovibracionais que a geometria mais favorável energeticamente para os complexos é a de “forma T”, descritos pela distância intermolecular de equilíbrio  $R(RG - C)$  e ângulo  $\theta$  formado em relação ao eixo axial da molécula de CO<sub>2</sub> [37].



**Figura 1.** Representação esquemática da geometria estrutural do complexo X - CO<sub>2</sub>.

Por outro lado, do ponto de vista computacional, o tratamento de sistemas intermoleculares fracamente ligados como os do tipo X–CO<sub>2</sub> requer métodos sofisticados de estrutura eletrônica. Por exemplo, utilizando métodos comuns de estrutura eletrônica molecular, a descrição da energia de correlação eletrônica pode ser espúria. Desse modo, a atribuição de propriedades como energias de ligação, polarizabilidade e de momento de dipolo elétrico ainda podem ser um desafio. Nesse sentido, métodos pós-Hartree-Fock, que em princípio, podem ser aptos para descrever a energia de correlação eletrônica, como o método Coupled Cluster com excitações simples duplas e triplas perturbativamente incluídas CCSD(T), requer um alto custo computacional, que por consequência, torna o uso desse tipo de método impraticável no contexto de sistemas moleculares com dezenas de átomos [39-41].

Dentro deste contexto, alguns estudos têm adotado a teoria da perturbação de Møller-Plesset em segunda ordem, MP2 [42], pois em princípio, trata-se de um método confiável para recuperar a energia de correlação eletrônica, a um custo computacional relativamente menor do que o CCSD(T), o que torna viável sua aplicação em sistemas de tamanho apreciável (~100 átomos) [43]. Por outro lado, é importante ressaltar que o método MP2 pode apresentar falhas na descrição precisa de sistemas fracamente ligados (subestimando ou superestimando a energia de ligação), o que gera imprecisões nas

propriedades dos sistemas, como evidenciado em pares de bases nitrogenadas e fragmentos de proteínas [44].

Uma alternativa para contornar o problema, é a construção de curvas de energia potencial (CEPs) com base em parâmetros semiempíricos [45-48]. Essa metodologia tem se mostrado eficiente na resolução numérica da equação de Schrödinger  $n$ -dimensional, tornando possível a obtenção de espectros na região do infravermelho e micro-ondas [33-35]. No entanto, é restrita a sistemas pequenos pois baseia-se na parametrização das coordenadas de Jacobi. Além disso, outra alternativa possível e computacionalmente menos dispendioso é o uso da Teoria do Funcional da Densidade (*sigla do inglês* - DFT) [49]. Embora bem conhecida a deficiência da DFT em descrever interações de dispersão de forma precisa, um grande esforço tem sido feito para superar, ainda que parcialmente o problema [50-55]. Por exemplo, o termo da energia de dispersão tem sido adicionado separadamente na forma de um termo que decai com a sexta potência da distância intermolecular, como nas propostas de Grimme nas aproximações D2 e D3 [50-55] e a mais recente D4 [56].

Esta dissertação, por sua vez, concentra-se num estudo teórico das interações intermoleculares em complexos de van der Waals do tipo X-CO<sub>2</sub>, com X representando He, Ne, Ar e H<sub>2</sub>. A análise leva em conta diversos métodos para avaliar as energias de ligação, propriedades estruturais e espectroscópicas. Ao comparar esses métodos com o padrão CCSD(T) [57], também é calculado o grau de contribuição da dispersão por energia de correlação eletrônica. Adicionalmente, visando incorporar as contribuições essenciais das interações de dispersão que governam esses sistemas não covalentes, a metodologia proposta por Tkatchenko-Scheffler (TS-vdW) [58] é aplicada nos funcionais da densidade B97D,  $\omega$ B97X-D, B97D3 e M05-2X. Além disso, a CEP intermolecular corrigida pode ser empregada para resolver a equação do movimento nuclear de Schrödinger, resultando nos autovalores vibracionais, incluindo a frequência harmônica ( $\omega_e$ ) e anarmonicidade ( $\omega_e x_e$ ).

A organização desta dissertação segue dividida, a partir desta introdução, em quatro capítulos. No Capítulo 2, abordamos de forma concisa o problema molecular e nuclear no contexto da Mecânica Quântica, detalhando alguns métodos de aproximação e suas limitações. No Capítulo 3, fornecemos uma exposição minuciosa dos aspectos metodológicos e computacionais adotados. O Capítulo 4 apresenta os resultados obtidos, acompanhados das discussões sobre a aplicação da metodologia de correção de dispersão

para os sistemas intermoleculares investigados. Por fim, o Capítulo 5 resume os resultados obtidos e delinea as perspectivas futuras deste estudo.

## Capítulo 2: Fundamentação Teórica

### 2.1 Estrutura Eletrônica Molecular

O problema fundamental da química quântica é resolver a estrutura eletrônica de moléculas, agregados moleculares e sistemas moleculares estendidos, como, por exemplo, os líquidos, soluções, sólidos, etc., assim como também os processos que ocorrem nessas escalas. Para isto, torna-se necessário resolver a equação de movimento envolvendo todos os constituintes básicos do sistema, que no caso de uma molécula simples serão os núcleos e os elétrons. Isto é feito a partir da equação de Schrödinger associada ao sistema. Nas seções a seguir discutiremos sucintamente a cerca de alguns métodos de aproximação utilizados para abordar o problema eletrônico dentro da mecânica quântica.

#### 2.1.1 Equação de Schrödinger

Para descrever o movimento dos núcleos e elétrons em uma molécula, utilizamos a equação de Schrödinger independente do tempo. Estamos interessados em descrever os estados estacionários da molécula para o operador hamiltoniano, construído segundo os operadores de energia cinética e energia potencial:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_N(R) + \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{eN}(r; R) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{ee}(r), \quad (1)$$

onde  $\hat{T}_N$  e  $\hat{T}_e$  são os operadores de energia cinética nuclear e eletrônica, respectivamente.  $\hat{V}_{eN}$  o operador de energia potencial elétron-núcleo.  $\hat{V}_{NN}$  o operador de energia potencial núcleo-núcleo e  $\hat{V}_{ee}$  é o operador de energia potencial elétron-elétron. Da eq. (1) podemos escrever os operadores de acordo as relações abaixo, em unidades atômicas:

$$\hat{H} = - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} - \sum_{Ai} \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2)$$

somatórios sobre as coordenadas dos elétrons,  $i$  e  $j$ , e dos núcleos, A e B, do sistema, onde  $r_{ij} = |r_i - r_j|$ ,  $R_{Ai} = |r_A - r_i|$  e  $R_{AB} = |r_A - r_B|$ .

Em seguida, resolvemos o problema:

$$H\psi(r_1, r_2, \dots, r_N, R_1, R_2, \dots, R_M) = E\psi(r_1, r_2, \dots, r_N, R_1, R_2, \dots, R_M), \quad (3)$$

para  $N$  elétrons e  $M$  núcleos, descritos pelas coordenadas  $\{ r_i \}$  e  $\{ R_j \}$ , respectivamente.

A função de onda  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N, R_1, R_2, \dots, R_M)$  é um ente matemático multidimensional que não pode ser descrito de forma exata, portanto, devemos fazer algumas considerações e aproximações para obtê-la de forma explícita, pelo menos para o estado fundamental do sistema.

### 2.1.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

Desprezando interações magnéticas e interações provenientes de campos externos de qualquer natureza, de modo a obter um sistema molecular isolado em seu estado fundamental, a aproximação de Born-Oppenheimer baseia-se no fato de que os núcleos são muito mais massivos que os elétrons [59]. Isso nos permite considerar que os núcleos estão fixos em relação ao movimento eletrônico. Assim, de forma aproximada, podemos separar a função de onda molecular como um produto das funções de onda nucleares e eletrônicas  $\psi(r, R) = \psi_e(r)\psi_N(R)$ .

Ao fixar a configuração nuclear, em algum valor  $R_a$ , a função de onda eletrônica depende apenas parametricamente de  $R$ ,  $\psi_e(r; R)$ . De modo que, a função de onda eletrônica de um sistema  $\psi_e(r; R)$  é, então, resolvida para um dado conjunto de coordenadas nucleares, construindo, dessa forma, a equação de Schrödinger eletrônica:

$$\hat{H}_e \psi_e(r; R) = E_e \psi_e(r; R) \quad (5)$$

Ao considerar  $\hat{T}_e(r) \gg \hat{T}_N(R)$ , por um fator de  $m_e/M_A \approx 1/2.000$ , onde  $m_e$  é a massa do elétron e  $M_A$  a massa do átomo A. O operador hamiltoniano molecular (1) dar lugar a um hamiltoniano eletrônico ( $\hat{H}_e$ ):

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{eN}(r; R) + \hat{V}_{NN}(R) + \hat{V}_{ee}(r) \quad (6)$$

com  $\hat{V}_{eN}$ , o operador de energia potencial eletrônica, obtido parametricamente a uma dada configuração nuclear  $R$ .  $\hat{V}_{NN}$  é o operador de energia potencial nuclear, que na equação (6) é apenas um valor constante, e desloca os autovalores da solução eletrônica.

Obtida a energia eletrônica, esta contribui juntamente com os termos cinético e potencial dos núcleos para determinar o movimento dos núcleos descrito pela função de onda nuclear  $\phi_N(R)$ . A equação de Schrödinger nuclear, onde os núcleos se movem em

um potencial criado pelos elétrons  $E_e(R)$ , determina, assim, a energia total do sistema  $E_{tot}$ :

$$\hat{H}_N \psi_N(R) = \left\{ - \sum_A \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_e(R) + \sum_{A>B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right\} \psi_N(R) = E_{tot} \psi_N(R). \quad (7)$$

## 2.2 Problema Eletrônico

Um dos problemas eletrônicos mais simples para o elétron atraído por um potencial coulombiano é o do átomo de hidrogênio, o qual apresenta um conjunto completo de soluções analíticas. Para sistemas com muitos elétrons e muitos núcleos, a obtenção das soluções do problema eletrônico torna-se mais complicada e é resolvida de forma aproximada, via métodos numéricos em esquemas computacionais [60]. O uso de métodos de aproximações numéricas para a obtenção de propriedades atômicas e moleculares é ferramenta da química computacional [61]. Tratar o problema de muitos elétrons é partir de funções de onda que apresentem caráter antissimétrico segundo a natureza fermiônica dos elétrons (partículas indistinguíveis). A aproximação mais fundamental para resolver o problema eletrônico é a aproximação de campo médio, no escopo da aproximação de Hartree-Fock [62].

### 2.2.1 Aproximação de Hartree-Fock (HF)

A aproximação de Hartree-Fock (HF) consiste em escrever a função de onda multieletrônica como um determinante de Slater [62], Eq. (8), levando-se em conta o princípio da antissimetria sobre as mudanças das coordenadas de quaisquer dois elétrons do sistema, obedecendo o princípio de exclusão de Pauli.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(N) & \chi_2(N) & \cdots & \chi_n(N) \end{vmatrix}, \quad (8)$$

em que  $\chi_i$ , um spin-orbital, é o produto de um orbital molecular  $\psi_i$  e uma função de spin ( $\alpha$  ou  $\beta$ ).

Minimizando a energia eletrônica com auxílio do método variacional, obtém-se o melhor conjunto de orbitais moleculares – OMs, de forma autoconsistente (self-consistent field – SCF) para o problema de muitos elétrons:

$$\hat{f}(i)\hat{\chi}(x_i) = \varepsilon\hat{\chi}(x_i), \quad (9)$$

onde  $x_i$  é a coordenada spin-espacial, e  $\hat{f}(i)$  é o operador de Fock do  $i$ -ésimo elétron, expresso como:

$$\hat{f}(i) = \hat{h}(i) + \hat{v}^{\text{HF}}(i), \quad (10)$$

onde  $\hat{h}(i)$  é o operador hamiltoniano de um elétron e  $\hat{v}^{\text{HF}}$  é o potencial de Hartree-Fock, definidos como:

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}, \quad (11)$$

e

$$\hat{v}^{\text{HF}} = \sum_j \hat{J}_j - \hat{K}_i, \quad (12)$$

sendo  $\hat{J}_i$  o operador de Coulomb e  $\hat{K}_i$  o operador de troca. O método HF é uma aproximação de uma partícula (elétron) movendo-se no campo médio autoconsistente, composto por todos os outros elétrons.

Considerando a aproximação de base finita (o método de Roothaan [62]), podemos empregar combinações de orbitais atômicos - OAs, que determinarão os OMs. De forma geral, escrevemos como:

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \phi_{\mu}, \quad (13)$$

e, assim, obtendo-se, a partir da Eq. (9):

$$\sum_{\mu} F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i S_{\mu\nu} C_{\nu i}, \quad (14)$$

onde  $\varepsilon$  é a matriz diagonal das energias orbitais  $\varepsilon_i$ ,  $\mathbf{F}$  é a matriz de Fock,  $\mathbf{C}$  é uma matriz quadrada dos coeficientes da expansão dos orbitais moleculares e  $\mathbf{S}$  é a matriz de sobreposição dos OA.

Assumir que a função de onda pode ser escrita como um determinante de Slater, tal que cada elétron interage com uma média da distribuição de carga dos demais elétrons, leva a uma energia aproximada que pode chegar a aproximadamente 99% da energia total do sistema [60]. Entretanto, a contribuição energética decorrente da correlação eletrônica é importante para descrever muitos processos físico-químicos, como por exemplo a energia de dissociação de moléculas.

A energia não computada no método HF, por falta da correlação dinâmica do movimento eletrônico, é insuficiente, por exemplo, para descrever a interação de dispersão entre dois átomos, bem como em complexos moleculares de vdW [63,64]. Usualmente, a inclusão da energia de correlação eletrônica pode ser realizada com métodos que vão além da aproximação HF, os chamados métodos pós-HF, de forma que a energia de correlação pode ser escrita:

$$E_{corr} = E_{exata} - E_{HF}, \quad (15)$$

$E_{corr}$  é a energia de correlação eletrônica, comumente definida como a diferença da energia exata não relativística e a energia de Hartree-Fock, obtidas no limite completo das funções-base. A energia exata aqui pode referir-se à energia total obtida a partir de métodos pós-HF, os quais serão brevemente descritos a seguir.

### 2.2.2 Métodos pós - Hartree-Fock

Existem três métodos principais, os quais usam a aproximação HF como ponto de partida, para calcular a energia de correlação eletrônica: (i) Interação de Configurações (CI), (ii) Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT) e (iii) Teoria de Clusters Acoplados (CC).

O método CI é variacional e utiliza os conjuntos de OMs, oriundos das soluções do problema HF, para expressar a função de onda multieletrônica como uma combinação linear de determinantes de Slater. Os determinantes podem, então, ser formados permutando-se os elétrons em diferentes orbitais. Construindo-se dessa forma, diferentes configurações eletrônicas que são geradas para representar uma função de onda mais apropriada para o sistema de muitos elétrons:

$$|\Psi\rangle = c_0|\Phi_0\rangle + \sum c_i^a|\Phi_i^a\rangle + \sum c_{ij}^{ab}|\Phi_{ij}^{ab}\rangle + \sum c_{ijk}^{abc}|\Phi_{ijk}^{abc}\rangle \dots, \quad (16)$$

onde,  $\Phi_0$  é o determinante único HF e  $\Phi_{ijk\dots}^{abc\dots}$  são os determinantes obtidos de acordo as permutações do tipo  $i \rightarrow a, j \rightarrow b$ , e  $k \rightarrow c$  em que  $i, j, k$  indexam os orbitais ocupados, e  $a, b, c$  indexam os orbitais virtuais, caracterizando possíveis excitações do tipo simples, duplas, triplas, etc.. Os termos  $c_{ijk\dots}^{abc\dots}$  são coeficientes conhecidos como *amplitudes de excitações*.

Considerando um conjunto de base completo, ou seja, um conjunto de base infinito, em que organiza-se todas as possíveis configurações dos elétrons, o método CI é inatingível. O *Full CI*, interação de configuração completa, dispõe os elétrons de todas as

maneiras possíveis para um dado conjunto de base finito. Entretanto, o *Full CI* é um método de alto custo computacional.

Usualmente, métodos variados do CI, e menos “custosos”, são determinados quando a expansão da Eq. (16) é truncada a um determinado nível de excitação, de modo a obter métodos como: Interações de Configuração Simples e Duplas (CISD), Interações de Configuração Simples, Duplas e Triplas (CISDT), e assim sucessivamente, que tendem a ser computacionalmente mais caros à medida que se considera excitações de ordens maiores. O método *Full CI* é consistente por tamanho, ou seja, a energia do sistema de  $n$ -partículas é proporcional a soma das energias dessas partículas, na aproximação da supermolécula. Infelizmente, o método CI torna-se não consistente por tamanho ao ser truncado.

Os métodos oriundos da Teoria de Perturbação de Muitos Corpos (MBPT), como a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MPPT), tem o operador hamiltoniano expresso segundo a relação abaixo

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{H}', \quad (17)$$

onde,  $\hat{H}_0$  é o operador hamiltoniano não-perturbado, i.e., uma soma de operadores de Hartree-Fock, e  $\hat{H}'$  é a perturbação, i.e., a repulsão coulombiana menos o campo médio HF. A intensidade da perturbação exercida,  $\lambda$ , limitada pelo intervalo  $0 \leq \lambda \leq 1$ , determina as ordens das possíveis soluções obtidas a partir da série perturbativa, como se segue

$$\varepsilon_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots; \quad (18)$$

$$|\Psi_i\rangle = \Psi_i^{(0)} + \lambda \Psi_i^{(1)} + \lambda^2 \Psi_i^{(2)} + \dots. \quad (19)$$

A Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de Segunda Ordem – MP2 é obtida quando utilizamos as aproximações até a ordem dois. A energia de segunda ordem MP2 pode ser expressa como:

$$E_0^{(2)} = - \sum_{i < j, a < b} \frac{|\langle ab | ij \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j}. \quad (20)$$

Por se tratar de um termo de correção que apresenta valor negativo, ao nível MP2, a energia de correção  $E_0^{(2)}$  é uma correção estabilizadora, segundo a relação expressa da Eq. (20).

Na aproximação da Teoria de Clusters Acoplados (em inglês *Coupled Cluster*), emprega-se um operador de excitação exponencial ( $e^{\hat{T}}$ ), de modo que a função de onda é obtida da seguinte relação:

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle = \left[1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots\right]|\Phi_0\rangle, \quad (21)$$

onde  $\Phi_0$  é o determinate HF para um sistema de  $N$ -elétrons, e  $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots + \hat{T}_N$ , em que  $\hat{T}_1$  é o determinante que produz excitações simples,  $\hat{T}_2$  produz excitações duplas, e assim sucessivamente. Para excitações simples e duplas, expressos da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \hat{T}_1 &= \sum_{ia} t_i^a |\Phi_i^a\rangle, \\ \hat{T}_2 &= \sum_{ijab} t_{ij}^{ab} |\Phi_{ij}^{ab}\rangle, \end{aligned} \quad (22)$$

onde os termos  $t$  são os coeficientes de *excitações* do método CC.

Devido a natureza exponencial do operador de excitação, o método de Clusters Acoplados (CC) é altamente correlacionado. Levando em conta os efeitos de correlação eletrônica em altas ordens, excitações triplas (T) melhoram as descrições energéticas e podem ser facilmente incluídas ao CCSD via teoria de perturbação, CCSD(T), com base nas excitações simples (S) e duplas (D) obtidas variacionalmente. A inclusão do termo perturbativo de terceira ordem [65] é dado pela relação abaixo:

$$E_{CCSD(T)} = E_{CCSD} + \Delta E_{CCSD}^T, \quad (24)$$

onde

$$\Delta E_{CCSD}^T = \sum_u^{SD} \sum_d^D \sum_t^T a_u^{CCSD} V_{ut} (E_0 - E_t)^{-1} V_{td} a_d^{CCSD}, \quad (25)$$

na expressão acima,  $a_i^{CCSD}$  denota os coeficientes de amplitudes de excitações simples, duplas e etc. ao nível CCSD. Dos subscritos nos somatórios temos:  $d$  denota os spin-orbitais virtuais;  $u$  e  $t$  denotam spin-orbitais de uma forma geral.

Os métodos *ab initio* apresentados acima, em princípio, podem ser melhorados. Para os métodos CIs e CCs com a inclusão dos termos de altas ordens, embora, tornam-se drasticamente mais caros computacionalmente [66]. No entanto, para os MBPTs a série não é garantida convergir em ordens superiores e, usualmente, utiliza-se o nível MP2.

Além dos métodos *ab initio* pós-HF, outra vertente bastante usada para recuperar a correlação eletrônica é baseada na teoria do funcional da densidade (DFT) de Kohn-Sham [49, 67]. A seguir, resumimos a proposta geral da DFT e algumas das aproximações mais conhecidas.

### 2.2.3 Teoria do Funcional da Densidade

No contexto do problema eletrônico, a Teoria do Funcional da Densidade oferece uma forma distinta de abordar o problema de sistemas de muitos corpos. A DFT surgiu como uma alternativa aos métodos de primeiros princípios, com o custo computacional relativamente baixo. Esta teoria consiste em demonstrar que todas as propriedades moleculares são funcionais da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$  do sistema [49, 67],

$$\rho(\mathbf{r}) = N \sum_1^N \int \cdots \int |\psi_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \cdots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, \cdots, d\mathbf{r}_N, \quad (26)$$

onde  $\psi_0$  é a função de onda eletrônica do estado fundamental de uma molécula com  $N$ -elétrons.

De acordo com Hohenberg e Kohn (HK) [68], existe um funcional que determina a energia, como também outras propriedades, do estado fundamental do sistema. De forma geral, com base no formalismo HK, podemos expressar o funcional da energia como:

$$E[\rho] = E_K[\rho] + E_{eN}[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (27)$$

onde  $E_K$  é a energia cinética para um sistema de partículas não interagentes com densidade  $\rho(\mathbf{r})$ ,  $E_{eN}$  a energia potencial elétron-núcleo,  $E_{ee}$  a energia potencial elétron-elétron, e  $E_{xc}$  a energia de troca-correlação, a qual contabiliza todos os efeitos de spins.

As equações de Kohn-Sham – KS [68], tais quais as de HF, determinam as funções orbitais usadas para construir  $\rho(\mathbf{r})$  de forma autoconsistente, *i.e.*, minimizando-se  $E[\rho]$ , são elas:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (28)$$

onde  $v(\mathbf{r})$  é um potencial externo.

Em princípio, o formalismo da DFT fornece a solução exata para o problema de  $N$ -elétrons interagentes. No entanto, existe a dificuldade associada ao não conhecimento da forma do funcional de  $E_{xc}[\rho]$ . De modo que, como primeira aproximação, pode-se supor que  $\rho(\mathbf{r})$  varia lentamente, e a Aproximação da Densidade Local - LDA (Local-Density Approximation). Assumindo que  $\rho(\mathbf{r})$  depende localmente da posição, variando

como em um gás homogêneo de elétrons, desta forma, pode-se determinar a energia de troca-correlação como:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho)dr, \quad (29)$$

onde  $\varepsilon_{xc}(\rho)$  é a soma das energias de troca e de correlação por elétron  $\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$ . Em sistemas moleculares que tenham camada aberta ou estão próximos do limite de dissociação utiliza-se o LSDA (*Local-Spin-Density Approximation*). Diferentemente do LDA, o LSDA permite descrever os elétrons de spins opostos emparelhados de forma separada, partindo de diferentes orbitais espaciais KS  $\theta_{i\alpha}^{KS}$  e  $\theta_{i\beta}^{KS}$ .

Aproximações que levam em consideração estados não homogêneos, sistemas em que a função  $\rho(\mathbf{r})$  não são constantes, incluem termos que caracterizam gradientes desses sistemas, o gradiente da densidade de spin -  $\nabla\rho^\alpha$  e  $\nabla\rho^\beta$ .

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int f(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla\rho^\alpha(r), \nabla\rho^\beta(r)) dr, \quad (30)$$

onde  $f$  é função das densidades de spin e de seus gradientes, chamada de Aproximação do Gradiente Generalizado – GGA (*Generalized Gradient Approximation*) [69]. A inclusão do termo que descreve a densidade de energia cinética  $\tau_{\alpha,\beta}(r)$  do orbital KS ocupado à expressão da Eq. (30) gera uma classe de funcionais conhecidos como meta – GGA [70].

Outra classe DFT, já muito utilizada, são os funcionais Híbridos de Troca – Correlação (*Hybrid Exchange-Correlation Functionals*). No intuito de melhorar as descrições das aproximações já discutidas, funcionais híbridos são obtidos da junção da expressão exata HF da energia de troca,  $E_x$  com as expressões resultantes para a energia de troca  $E_x^{GGA}$  e de correlação  $E_c^{GGA}$ , oriundas da Energia de troca-correlação segundo a relação da Eq. (30). Como o funcional híbrido B3LYP [49]:

$$E_{xc}^{B3LYP} = 0,08E_x^{LSDA} + 0,20E_x^{exata} + 0,72E_x^{B88} + 0,19E_c^{VWN} + 0,81E_c^{LYP}, \quad (31)$$

onde  $E_x^{exata}$ , as vezes expresso como  $E_x^{HF}$ , é obtido da expressão da energia de troca definido via aproximação HF,  $E_x^{B88}$  é a energia de troca oriundo do funcional da aproximação GGA proposta por Becke [71] em 1988,  $E_c^{VWN}$  é a expressão de Vosko-Wilk-Nusair [72] para a energia de correlação segundo aproximação LSDA, por fim,  $E_c^{LYP}$  é a energia de correlação na aproximação GGA de Lee-Yang-Parr [73]. O funcional B3LYP utiliza 3 parâmetros de ajuste,  $a_0 = 0.20$ ,  $a_x = 0.72$  e  $a_c = 0.81$ .

Funcionais meta – híbridos (HMDFT), como os funcionais Minnesota desenvolvidos por Truhlar *et al.* [74], utilizam: (i) densidade de spin-local, (ii) gradiente da densidade de spin-local, (iii) energia de troca Hartree-Fock – HF e (iv) densidade de energia cinética, descrevendo, dessa forma, a energia de troca-correlação [75]:

$$E_{xc}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int dr^3 \rho \epsilon_x^{UEG}(\rho) F_{xc}(\rho^\alpha(r), \rho^\beta(r), \nabla \rho^\alpha(r), \nabla \rho^\beta, \tau_\alpha, \tau_\beta), \quad (32)$$

onde  $\rho = \rho_\alpha + \rho_\beta$  é a densidade total,  $\epsilon_x^{UEG} = -(3/4\pi)(3\pi^2\rho)$  é a energia de troca por elétron de spin não-polarizado ( $\rho^\alpha = \rho^\beta$ ) em um gás uniforme de elétron (do inglês: *Uniforme Electrom Gas* - UEG), e  $F_{xc}$  é o fator que mostra a relação de correlação eletrônica e inhomogenedade.

Funcionais do conjunto Minnesota, como os M05 e M05-2X, foram parametrizados a princípio para sistemas metais/não-metais e não-metais, respectivamente, onde o M05-2X mostrou ser aplicável a estudos envolvendo complexos de van der Waals, devido a sua alta contribuição de não-localidade (dobro da quantidade de troca não-local - 2X em relação ao M05).

Os funcionais M06/M06-2X [76], M06-2Xrev [77], M08-HX [78] e M11 [79], resultantes de outras parametrizações semiempíricas, fornecem maior capacidade de descrição e predição das propriedades. Por exemplo, predição das energias de atomização, afinidade protônica e eletrônica, energias de dissociação em ligação de compostos alquílicos, alturas de barreira, energias de interação não-covalente, excitação eletrônica, de transferência de carga e etc. Assim como os funcionais M05/M05-2X, as famílias M06, M08 e M11 são aplicáveis também para metais de transição.

O “Minnesota 2008 high-X”, M08-HX, tem forma funcional aprimorada em comparação com os formatos dos funcionais M06-2X e M05-2X [78], apresentando um maior número de parâmetros, em relação aos outros dois funcionais. Por exemplo, 47 parâmetros para o funcional M08-HX, 29 para o funcional M06-2X e 19 para o funcional M05-2X [49].

Embora, em princípio, a DFT seja uma teoria exata, contendo a informação de troca-correlação precisa, suas aproximações muitas vezes falham para descrever interações intermoleculares fracas, como as interações de vdW. Na prática, é difícil modelar funcionais de troca-correlação que atuem corretamente em médio e longo alcances. Como não há uma forma sistemática que garanta uma convergência para melhorar seus desempenhos, propostas de funcionais estão sendo constantemente realizadas. Interações de longo alcance na aproximação HMDFT, por exemplo, são

alcançadas mediante a adição paramétrica dos gradientes da densidade eletrônica e da densidade da energia cinética [78].

### 2.3 Forças Intermoleculares

Os sistemas químicos usuais são regidos por forças intermoleculares provenientes de interações coulombianas, as quais podem ser aproximadas como: interação carga-carga (sistemas iônicos), interação carga-dipolo (soluções iônicas), interação dipolo-dipolo (sistemas polares), interação dipolo-dipolo induzido (misturas polares/apolares), ligações de hidrogênio, dentre outras. Mesmo sendo de caráter mais fraco do que as ligações covalentes, as forças intermoleculares ditam diversas propriedades, tais como: mudança de estado físico, tensão superficial, viscosidade, capilaridade e etc. Portanto, o estudo da natureza das forças não-covalentes é crucial para o entendimento da formação, estabilidade e comportamento de diversos sistemas [80] moleculares e de estado sólido da matéria.

Dentre as interações intermoleculares, a energia de dispersão, parte das interações de vdW, são de origem não clássica e está presente em todos os sistemas moleculares, sendo de maior impacto em sistemas neutros e apolares. As interações de dispersão surgem da quebra de simetria na distribuição de carga do sistema, provendo interações atrativas dos momentos de multipolos formados [23]. Como uma proposta para abordar a fenomenologia da interação de dispersão, o modelo de Drude [81] utiliza de osciladores harmônicos unidimensionais localizados nos átomos das moléculas. Dessa forma, obtém-se a energia de interação dos dipolos que surgem com o descolamento dos elétrons e dos núcleos, a qual é proporcional ao produto dos momentos dipolares em um sistema diatômico. Para dipolos interagentes, o acoplamento  $C$  dos dois osciladores é proporcional a  $R^{-3}$ , de modo que o termo de dispersão na energia é proporcional a  $R^{-6}$  [82].

Dos métodos de estrutura eletrônica usuais que incluem a correlação eletrônica, espera-se descrições, pelo menos aproximadas, das interações de dispersão existentes em sistemas fracamente ligados. Entretanto, é sabido que a energia de correlação eletrônica em sistemas de três corpos pode ser subestimada [83, 84] no nível MP2. Isto pode causar, por exemplo, imprecisões na determinação de redes cristalinas de gases nobres, resultando em energias de ligação e distâncias de equilíbrio errôneas nos sistemas [85]. Similarmente, pode levar a estimativas insuficientes das energias intermoleculares de pares de bases de DNA, bem como de proteínas, usando o nível MP2 [44].

Informações mais precisas e realísticas para complexos moleculares, que necessitam de contribuições de dispersão não desprezíveis, são necessárias. Assim, algumas propostas e metodologias, com o intuito de contemplar os efeitos de dispersão além do que os métodos aproximados de estrutura eletrônica dispõem, são discutidas na seção seguinte.

### 2.3.1 Correções Empíricas de Dispersão

Em geral, muitos métodos de estrutura eletrônica, incluindo-se a KS-DFT, não descrevem corretamente as interações de dispersão de London, sinteticamente escrita como:

$$E_{disp} \propto \frac{C_6}{R^6} \quad (33)$$

onde  $C_6$  é o coeficiente de dispersão de sexta-ordem e  $R$  a distância interatômica. Da Eq. (33) tem-se que, em regimes de longas distâncias, existem sobreposições das nuvens eletrônicas não negligenciáveis entre fragmentos moleculares e/ou atômicos, suficientes para que ocorram interações relevantes [49]. Portanto, torna-se necessário estudar maneiras de solucionar problemas que envolvam interação de dispersão em funcionais da densidade, visto que, usualmente, tais funcionais não são calibrados para tratar interações fracas de grande importância em diversos processos.

As técnicas para correções de dispersão KS-DFT podem ser divididas em quatro categorias [86]: (i) funcionais semilocais ajustados para interações não-covalentes [87]; (ii) potenciais efetivos de um elétron em sistemas de dímeros [88]; (iii) funcionais de van der Waals (vdW) que contêm uma base não-local fornecendo o comportamento correto em longo alcance [89] e (iv) correções aditivas em termos dos coeficientes de dispersão [90]. As categorias (iii) e (iv) têm como vantagem a possibilidade de serem combinadas com métodos funcionais semilocais.

A adição de um termo  $C_6/R^6$ , que depende da distancia interatômica, melhora os efeitos de dispersão, segundo a relação:

$$E_{vdW} = -\frac{1}{2} \sum_{A,B} f_{damp}(R_{AB}, R_A^0, R_B^0) C_{6AB} R_{AB}^{-6} \quad (34)$$

onde  $R_{AB}$  é a distância entre os átomos A e B,  $C_{6AB}$  é o coeficiente de dispersão  $C_6$  relativo aos átomos neutros A e B, e  $R_A^0$  e  $R_B^0$  são os raios vdW. A função de amortecimento,  $f_{damp}$ ,

ajusta singularidades do termo  $R_{AB}^{-6}$  em pequenas distâncias, ou seja, interações atrativas em regiões muito curtas onde a predominância é da interação repulsiva coulombiana.

A densidade eletrônica pode ser utilizada para calcular a polarizabilidade relativa do átomo na molécula [80]. Partindo da integral de Casimir-Polder [62], o termo isotrópico  $C_{6AB}$ , que descreve a interação dispersiva entre dois átomos ou moléculas A e B, pode ser expresso de acordo a integral sobre as polarizabilidades dinâmicas avaliadas em frequências imaginárias ( $i\omega$ ), como:

$$C_{6AB} = \frac{3}{\pi} \int_0^{\infty} \alpha_A(i\omega) \alpha_B(i\omega) d\omega \quad (33)$$

onde  $\alpha_j$  é a polarizabilidade,  $j = A/B$ .

A precisão com a qual se determina os coeficientes de vdW  $C_6$  pode ser atingida por uma comparação das polarizabilidades estáticas, para as quais outros valores teóricos e experimentais estão disponíveis na literatura, como por exemplo em Chu e A. Dalgarno [91]. Estes autores realizaram um estudo TDDFT [49], apresentando uma abordagem que fornece um procedimento eficiente, preciso e igualmente eficaz para sistemas de camada aberta e fechada na determinação das polarizabilidades dinâmicas de átomos multieletrônicos, com precisão comparada a outros valores experimentais e teóricos.

Muitos fenômenos ópticos envolvem a dispersão da luz polarizada, podendo ocorrer espalhamento que varia entre elástico-inelástico. A polarizabilidade isotrópica, dado pela relação  $\alpha_{ij} = \alpha \delta_{ij}$  [92], de um sistema atômico pode sofrer variações quando um feixe de luz polarizada incide sobre um átomo polarizável, e com isso a polarizabilidade anisotrópica do sistema pode ser determinada de forma relativa,  $\alpha_{A/B}(i\omega)$ , definida como:

$$\alpha_A^1(\omega) = \frac{\alpha_A^0}{\left[1 - \left(\frac{\omega}{\eta_A}\right)^2\right]} \quad (34)$$

tal que  $\alpha_A^0$  é a polarizabilidade estática de A e  $\eta_A$  é a frequência efetiva, quando A=B, expressa como

$$\eta_A = \frac{4}{3} \frac{C_{6AA}}{(\alpha_A^0)^2} \quad (35)$$

### 2.3.2 Correções de Grimme

As correções empíricas de dispersão do tipo DFT-D $n$  fazem uso dos coeficientes de dispersão  $C_n$  construídos com base na natureza atômica das estruturas geométricas moleculares dos sistemas em estudo.

A correção de dispersão molecular DFT-D2 [50], entre um par de átomos A e B, inclui apenas o termo de dispersão de ordem seis ( $C_6^{AB}$ ) e pode ser obtida da relação:

$$E_{disp}^{DFT-D2} = -\frac{1}{2} s_6 \sum_{A \neq B} \frac{C_6^{AB}}{R_{AB}^6} f_{damp}^{DFT-D2}(R_{AB}), \quad (36)$$

onde o termo  $C_6^{AB}$  refere-se ao valor médio e isotrópico do coeficiente de dispersão em sexta ordem para o par atômico AB. O termo  $s_6$  é um parâmetro e  $f_{damp}^{DFT-D2}$  a função de amortecimento empregada, que tem a seguinte forma:

$$f_{damp}^{DFT-D2}(R_{AB}) = -\frac{1}{1 + \exp\left[-20\left(\frac{R_{AB}}{R_r} - 1\right)\right]}, \quad (37)$$

o termo  $R_r$  é a soma dos raios de van der Waals dos átomos A e B.

O coeficiente de dispersão,  $C_6^{AB}$ , é obtido segundo a média geométrica dos coeficientes de dispersão específicos para cada elemento,  $C_6^A$  e  $C_6^B$ , ou seja,

$$C_6^{AB} = \sqrt{C_6^A C_6^B}, \quad (38)$$

Tais termos de dispersão  $C_n$ , de natureza empírica, são determinados da seguinte relação  $C_6^A = 0,05NIP\alpha^A$ , sendo  $IP$  a energia potencial de ionização e  $\alpha^A$  a polarizabilidade estática isotrópica do átomo A, e  $N$  são os valores 2, 10, 18, 36 e 54 para os átomos das linhas 1–5 da tabela periódica.

Uma versão melhorada da correção DFT-D2, a correção DFT-D3 [51] depende dos termos de dispersão de sexta ordem  $C_6^{AB}$  e de oitava ordem  $C_8^{AB}$ . Adicionalmente, a correção de dispersão leva em conta o efeito de três corpos descrito pelos termos  $C_9^{ABC}$ :

$$E_{disp}^{DFT-D3} = \frac{-1}{2} \sum_{A \neq B} \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_{damp,n}^{DFT-D3}(R_{AB}), \quad (39)$$

O efeito de três corpos é adicionado da relação de Axilrod, Teller e Muto (ATM) [52, 53], pressupondo interações entre fragmentos A, B e C do sistema [54],

$$E_{ATM}^{ABC} = \frac{C_9^{ABC} (3\cos\theta_a \cos\theta_b \cos\theta_c + 1)}{(R_{AB}R_{BC}R_{AC})^3}. \quad (40)$$

A função de amortecimento utilizada na correção DTF-D3 é a função de Becke-Jhonson (BJ) [55], expressa da seguinte relação:

$$f_{damp}^{DFT-D3(BJ)}(R_{BJ}^{AB}) = a_1 R_{BJ}^{AB} + a_2, \quad (41)$$

onde os parâmetros  $a_i$  são ajustados para o regime  $R^{AB} \leq R_{eq}^{AB}$ , provendo um limite constante e de interação atrativa, utilizando o seguinte raio de corte:

$$R_{BJ}^{AB} = \sqrt{\frac{C_8^{AB}}{C_6^{AB}}}, \quad (42)$$

### 2.3.3 Correção de Tkatchenko-Scheffler (TS)

A correção TS supõe que os termos de dispersão intermoleculares podem ser obtidos a partir de uma relação das polarizabilidades e dos termos interatômicos livres, obtendo assim uma relação para os coeficientes de dispersão heteromolecular combinada segundo os coeficientes de dispersão homonuclear e os termos de polarização estática, utilizando os parâmetros do átomo livre  $\alpha_A^0$  e  $C_{6AA}$ ,

$$C_{6AB} = \frac{2C_{6AA}C_{6BB}}{\left[ \frac{\alpha_B^0}{\alpha_A^0} C_{6AA} + \frac{\alpha_A^0}{\alpha_B^0} C_{6BB} \right]} \quad (43)$$

Definindo o coeficiente  $C_6$  para um átomo dentro de uma molécula ou um sólido, considerando o seu volume efetivo em relação ao átomo livre, de modo a construir o coeficiente efetivo -  $C_{6AA}^{efetivo}$  do átomo na molécula,

$$C_{6AA}^{efetivo} = \frac{\eta_A^{efetivo}}{\eta_A^{livre}} \left( \frac{\kappa_A^{livre}}{\kappa_A^{efetivo}} \right)^2 \left( \frac{V_A^{efetivo}}{V_A^{livre}} \right)^2 C_{6AA}^{livre} \quad (44)$$

onde  $\kappa_A^i$  é a constante de proporcionalidade entre o volume -  $V_A^i$  e polarizabilidade estática -  $\eta_A^i$  para o átomo livre. A relação entre os termos de dispersão acima, reguardados pela constante de proporcionalidade, prover a aproximação entre o sistema livre e efetivo, aplicável a diversos sistemas, observando desvio menor que 10% do coeficiente  $C_6$  para moléculas de CO<sub>2</sub>, embora moléculas de H<sub>2</sub> fora cerca de 44% percentuais [80]. Obtendo

o coeficiente de dispersão homoatômico para um átomo em uma molécula, assim como a polarizabilidade estática isotrópica da seguinte forma,

$$C_{6AA}^{efetivo} = \nu_A^2 C_{6AA}^{livre}; \quad (45)$$

$$\alpha_A^{efetivo} = \nu_A \alpha_A^{efetivo}, \quad (46)$$

onde  $\nu_A$  é a razão entre o volume efetivo do átomo A na molécula e o volume do átomo A no vácuo [93]. Os valores do fator  $\nu_A$  obtidos segundo a relação  $R_A^{efetivo} = \nu_A^{1/3} R_A^{livre}$ ,  $R_A^{efetivo}$  oriundos da literatura [94].

O coeficiente intermolecular,  $C_6^{int}$ , será obtido segundo o somatório de todas as contribuições interatômicas, considerando um sistema bimolecular, moléculas -  $M_1$  e  $M_2$ , onde

$$C_6^{int} = \sum_{A \in M_1} \sum_{B \in M_2} C_{6AB}^{efetivo} \quad (47)$$

Estudos relatam que a teoria de perturbação de Møller Plesset de segunda ordem é insuficiente para determinar a contribuição de dispersão não desprezível [44]. Para corrigir essa deficiência Tkatchenko *et al.* [58], aplicando correções para efeitos de correlação eletrônica, propuseram um método de correção de dispersão para cálculos MP2, com resultados próximos ao nível CCSD(T) para sistemas com interações intermoleculares. A proposta de correção dos autores baseia-se na obtenção de um potencial corrigido  $V(R)$ :

$$V(R) = V^{MP2}(R) + F(R) \sum_{j=0} \frac{\Delta C_{2j+6}}{R^{2j+6}} \quad (48)$$

onde  $\Delta C_{2j+6} = C_{2j+6}^{MP2} - C_{2j+6}^{REF}$ , em que *REF* diz respeito às referências revisitadas pelos autores, multiplicada pela função  $F(R)$  para evitar divergências em  $R \rightarrow 0$ . O potencial MP2 corrigido pela dispersão é levemente dependente de uma forma funcional particular de  $F(R)$ , capaz descrever o comportamento assintótico para zero em distâncias curtas e fornecer o ajuste necessário da energia de correlação entre os métodos CCSD(T) e MP2.

A função de amortecimento,  $f_{damp}$ , definida por Tkatchenko-Scheffler (TS-vdW) [80], em que o raio vdW de um átomo em uma molécula corresponde à metade da distância entre pontos concêntricos aos volumes atômico efetivos dos átomos, onde a repulsão de Pauli equilibra a atração da dispersão de London, utilizando uma função de Fermi, de modo,

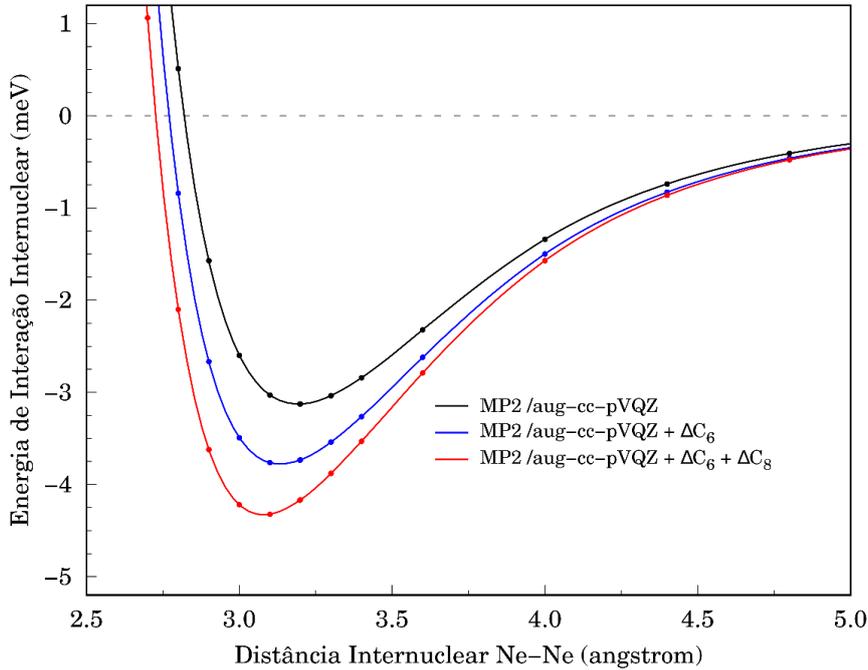
$$f_{damp}(R_{AB}, R_{AB}^0) = \frac{1}{1 + \exp\left[-d\left(\frac{R_{AB}}{s_R R_{AB}^0} - 1\right)\right]} \quad (49)$$

onde  $R_{AB}^0 = R_A^0 + R_B^0$ ,  $d$  e  $s_R$  são parâmetros livres. O parâmetro  $d$  ajusta a inclinação da função de amortecimento, em um intervalo de  $12 < d < 45$ . O fator de escala  $s_R$  ajusta o início da correção vdW para uma determinada forma funcional que descreve o comportamento de troca-correlação [95].

A expressão acima pode ser reescrita de forma simplificada segundo o potencial de Aziz *et al.* [96],

$$F(R) = \exp\left[-\left(\frac{SD_{vdW}}{R} - 1\right)^2\right] \quad (50)$$

onde  $S$  é um parâmetro de escala da distância, seu valor determina a dispersão estatística,  $D_{vdW}$  é a distância de van der Waals, dada pela soma dos raios atômicos vdW correspondentes, como em  $R_{AB}^0$ . A função de amortecimento -  $F(R)$  converge para a unidade em pequenas distâncias, quando  $R \leq SD_{vdW}$ , para  $R = R_{AB}^0$ .



**Figura 2.** Dados reproduzidos da ref. [36]. Comparação das curvas de energia potencial da interação intermolecular para o dímero de Ne em nível MP2 e MP2 +  $\Delta$ vdW. CEP em nível MP2 em preto, CEP corrigida no nível MP2 +  $C_6$  em azul e CEP corrigida no nível MP2 +  $C_6$  +  $C_8$  em vermelho.  $S = 1,36$  e  $R_e = 3,09$  Å.

Corrigindo as CEPs ao nível MP2 para o dímero Ne–Ne, por exemplo, um dos sistemas estudados que apresentou significativa melhora ao passo de acordar o ajuste MP2 +  $\Delta$ vdW( $C_6 + C_8$ ) com o CCSD(T) empregado da ref. [36]. Os dados foram reproduzidos e apresentados na Figura 2. O procedimento diz ser aplicável a diversos sistemas pressupondo a possibilidade de construção dos termos de dispersão intermolecular a partir das polarizabilidades e dos termos interatômicos livres, segundo a metodologia apresentada referida.

Para o caso de correção empírica de dispersão em sistemas intermoleculares de complexos fracamente ligados não está claro como os coeficientes de dispersão,  $C_6$ , podem ser construídos das componentes interatômicas, é sabido que seus valores  $C_{6ij}$  variam segundo o sistema, não são iguais aos valores para átomos livres devido a dependência do ambiente molecular dos átomos envolvidos [97].

Propostas desses tipo têm ajudado a elucidar problemas de descrição das dispersões de London baseados em DFTs, motivando o desenvolvimento de mais rotas de correções.

## 2.4 Problema do Movimento Nuclear

Considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, podemos agora retomar o problema nuclear para uma molécula ou para complexos moleculares. Assim, resolvendo-se o problema eletrônico para parte da superfície de energia potencial do sistema, podemos resolver o problema vibracional dos núcleos [98]. De acordo a Eq.(7), a soma da energia eletrônica total ( $E_e$ ) e da energia potencial de Coulomb ( $\hat{V}_{NN}$ ), gerada pela interação de repulsão nuclear, forma a energia potencial ( $V$ ),  $V = E_e(R) + \hat{V}_{NN}(R)$ , que influencia o movimento dos núcleos e seus modos vibracionais. Uma molécula de  $N$  núcleos apresenta  $3N - 6$  ( $3N - 5$  para moléculas lineares) modos normais de vibração, de modo que a energia potencial em que os núcleos podem se movimentar, a um dado estado eletrônico, pode ser descrita com base em uma hipersuperfície de dimensão  $3N - 6$ . Os estados vibracionais de um sistema poliatômico são caracterizados desta Superfície de Energia Potencial (SEP).

### 2.4.1 Aproximação Harmônica e Correção Anarmônica

Os átomos em uma molécula estão em constante movimento em torno de suas posições de equilíbrio. Então, a primeira aproximação a se considerar é a de um oscilador

harmônico, obtendo-se, assim, o nível vibracional de ponto zero do sistema. Para simplificar, consideremos a energia potencial molecular de um sistema diatômico que varia com relação ao deslocamento de sua posição do equilíbrio na curva de potencial. Para variações infinitesimais de  $x$ ,  $x = R - R_e$ , da posição de equilíbrio  $R_e$ , a expressão pode ser expandida em termos de série de Taylor:

$$V(x) = V(0) + \left(\frac{dV}{dx}\right)_0 x + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3V}{dx^3}\right)_0 x^3 + \dots, \quad (51)$$

os subscritos “0” indicam que as derivadas são determinadas para valores de  $x = 0$ .

A superfície de energia potencial molecular passa por um ponto de mínimo, logo  $\left(\frac{dV}{dx}\right)_0 = 0$ , e escolhendo  $V(0) = 0$ , teremos que a expressão da Eq.(51) pode ser reescrita:

$$V(x) = \frac{1}{2} \left(\frac{d^2V}{dx^2}\right)_0 x^2 + \frac{1}{6} \left(\frac{d^3V}{dx^3}\right)_0 x^3 + \dots, \quad (52)$$

Considerando apenas o termo de segunda ordem o hamiltoniano será:

$$H = \frac{-\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2, \quad (53)$$

onde  $\mu$  é a massa reduzida do sistema e  $k$  é a derivada de segunda ordem do potencial  $V$  com relação ao deslocamento  $x$ . As soluções do oscilador harmônico, Eq. (53), são conhecidas:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_e; \quad \omega_e = \left(\frac{k}{\mu}\right)^{1/2}, \quad (54)$$

com  $v = 0, 1, 2, \dots$

A aproximação do oscilador harmônico é usada para explicar as vibrações de uma molécula diatômica. Embora o oscilador harmônico se mostre útil em modelar os níveis vibracionais de mais baixa energia, as tendências observadas nos processos em que há dissociação de ligação é parabólica. Sendo necessário adicionar termos de ordens superiores que foram negligenciados na aproximação harmônica para a descrição energética de sistema moleculares reais. Morse desenvolveu uma solução para o movimento nuclear anarmônico de uma molécula diatômica, assumindo que a função de energia potencial apresenta uma faixa mais ampla do que uma parábola [59].

$$V(x) = hcD_e \{1 - e^{-ax}\}^2, \quad (55)$$

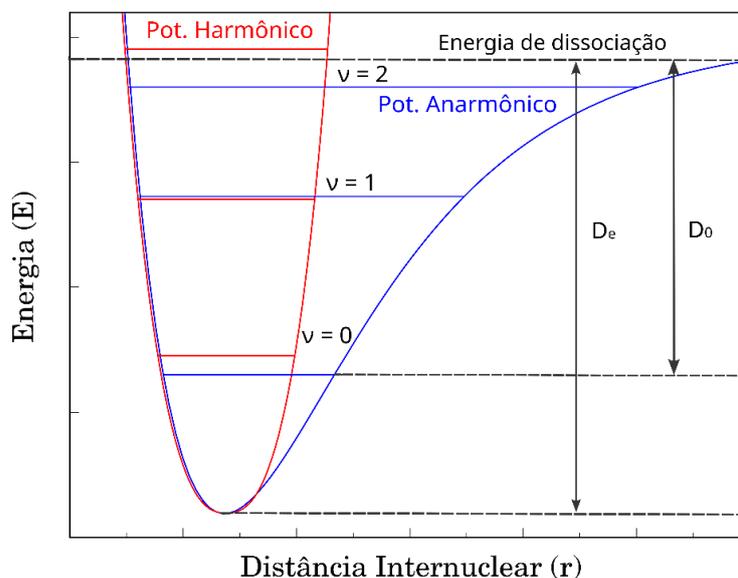
com  $a = \left(\frac{k}{2hcD_e}\right)^{1/2}$ , e  $D_e$  a energia de dissociação da molécula. Para deslocamentos pequenos podemos aproximar:  $e^{-ax} = 1 - ax$ , de modo que a expressão acima se torna

$V(x) = hcD_e a^2 x^2$ . As soluções para a equação de Schrödinger usando o potencial de Morse fornecem uma constante adicional na expressão para a energia vibracional:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \hbar\omega_e x_e, \quad (56)$$

onde  $\omega_e x_e = \frac{a^2 \hbar}{2\mu}$ , e  $x_e$  é a constante de anarmonicidade, responsável pelo desvio do caráter harmônico.

Na [Figura 2](#) está exemplificado o efeito das diferentes aproximações harmônicas e correção anarmônicas para uma molécula diatômica, no eixo-y encontra-se a energia potencial e no eixo-x a distância internuclear. A energia do ponto zero vibracional (ZPVE) é a energia mais baixa possível, em  $v = 0$ , e equivale à energia do estado fundamental de um sistema, definido em relação à energia de dissociação. Na aproximação do oscilador harmônico simples, o ZPVE é igual à metade da frequência vibracional, e para uma molécula pode ser considerado como metade da soma de seus modos normais de vibração,  $z = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-6} \nu_i$ .



**Figura 3.** Curva potencial e níveis das energias vibracionais de moléculas diatômicas em aproximação harmônica (curva vermelha) e anarmônica (curva azul).

Para resolver a anarmonicidade de sistemas moleculares, inclusive a de sistemas fracamente ligados, correções mais sofisticadas são implementadas [99]. Entretanto, tais correções dependem também de eventuais limitações dos métodos de estrutura eletrônica.

Por isso, nem sempre fornecem resultados com precisão espectroscópica. De fato, constituem ainda um desafio, principalmente na DFT [100].

## Capítulo 3: Metodologia e Detalhes Computacionais

### 3.1 Cálculos Computacionais

As otimizações de geometrias e as energias eletrônicas para os complexos intermoleculares fracamente ligados do tipo X-CO<sub>2</sub> (X = He, Ne, Ar, H<sub>2</sub>), foram realizadas empregando cálculos ab initio em níveis MP2 e CCSD(T), além de funcionais da densidade especificados abaixo. Todos os cálculos foram realizados com os programas Gaussian09 [101], Gaussian16 [102] e ORCA 5.0 [103].

Os funcionais da densidade foram DFT-Ds:  $\omega$ B97X-D [104], B97D [50], B97D3 [52, 55] e B3LYP-D4 [105, 106], funcionais desenvolvidos pelos grupos de pesquisa de Head-Gordon e de Grimme. HMDFTs: M05-2X [78], M06-2X [76] e M08-HX [78], funcionais Minnesota, propostos por Zhao e Truhlar. Analisamos a performance desses funcionais, bastante utilizados na literatura [107, 108, 49], comparando-os a níveis mais precisos, como métodos ab initio já consagrados, para os sistemas governados por interações intermoleculares de complexos do tipo van der Waals.

Utilizamos conjuntos de bases consistente na correlação de Dunning do tipo aug-cc-pVnZ, com  $n = D, T$  e  $Q$  [109]. Em todos os DFTs, os critérios de convergência SCF foram definidos para  $10^{-8}$  E<sub>h</sub> e de quadratura numérica *ultrafine*. Correções para minimizar o efeito do erro de superposição de base, BSSE, foram empregadas segundo a metodologia *Counterpoise* – CP [110], assim como, a extrapolação do limite do conjunto de base completo (CBS) [111, 112], aplicamos para os conjuntos de base com os seguintes esquemas: cc-pVnZ/cc-pV(n+1)Z e aug-cc-pVnZ/aug-cc-pV(n+1)Z.

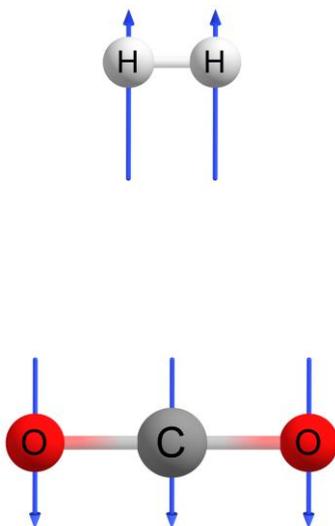
A energia total CBS ( $E_{total}^{CBS}$ ) para um dado método M, como implementada no programa Orca 5.0, é expressa da seguinte maneira:

$$E_{total}^{CBS} \approx E_{SCF}^{X+1} + E_{corr}^{M;\infty}(X, X+1) + \left( E_{CCSD(T)}^{(X)} - E_M^{(X)} \right) \quad (57)$$

A energia CBS é determinada somando-se a energia do campo autoconsistente Hartree-Fock (SCF),  $E_{SCF}^{X+1}$ , calculada com o maior conjunto de base X+1 (onde X é um dado conjunto de base), com a energia do método M,  $E_{corr}^{M;\infty}(X, X+1)$ , obtida em um esquema de extrapolação (X, X+1). Somando-se também uma parcela de energia de

correlação eletrônica,  $E_{CCSD(T)}^{(X)} - E_M^{(X)}$ , a mais do que o método M carrega, calculada com o conjunto de base X.

Em geral, os funcionais da densidade dentre os métodos de estrutura eletrônica, para complexos intermoleculares fracamente ligados, falham em determinar correções anarmônicas segundo a forma tal qual estar implementada nos pacotes de cálculos computacionais [113 - 115]. Com isso, realizamos correções anarmônicas identificando o modo vibracional responsável pela dissociação da interação de ligação intermolecular, aqui denominado Estiramento de Dissociação Intermolecular (EDI) (ver Figura 4). Para cada sistema aplicamos correções anarmônicas apenas nesse modo vibracional, congelando os demais graus de liberdade. Para calcular a correção anarmônica, utilizamos uma aproximação para a molécula diatômica, considerando o caso do H<sub>2</sub>.



**Figura 4.** Esquema do modo vibracional EDI do sistema H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>.

A partir dos cálculos das frequências vibracionais harmônica e anarmônica do H<sub>2</sub>, como implementados no programa Gaussian09 [101] e Gaussian16 [102], calculamos o fator de anarmonicidade  $f_e^{H_2}$  segundo a relação:

$$f_e^{H_2} = \frac{\nu_0}{\nu_e} \quad (58)$$

onde  $\nu_e$  e  $\nu_0$  são as frequências harmônica e anarmônica, respectivamente, para o sistema molecular H<sub>2</sub>. Obtivemos, assim, os modos vibracionais harmônicos e anarmônicos para cada método como mostrado na Tabela 1.

Aplicamos a aproximação proposta na Eq. (58) para estimar a frequência do modo EDI do complexo H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> com esses métodos. Os resultados serão discutidos no capítulo seguinte, na [Tabela 5](#).

**Tabela 1.** Modo normal de vibração harmônico ( $\nu_e$ ) e anarmônico ( $\nu_0$ ) da molécula de H<sub>2</sub>, calculado com diferentes métodos e bases (aug-cc-pVTZ<sup>a</sup> e aug-cc-pVQZ<sup>b</sup>).

Método	Modo vibracional / cm <sup>-1</sup>			
	$\nu_e^a$	$\nu_0^a$	$\nu_e^b$	$\nu_0^b$
MP2	4517,65	4283,25	4514,98	4286,21
B97D	4373,86	4135,48	4373,51	4136,24
$\omega$ B97X-D	4432,84	4207,12	4427,28	4203,09
B97D3	4362,21	4042,96	4362,21	4047,06
B3LYP-D4	4413,36	4083,01	4413,36	4083,01
M05-2X	4527,88	4298,78	4497,64	4347,87
M06-2X	4464,79	4248,59	4500,26	4084,18
M08-HX	4425,00	4204,41	4439,81	4197,98

O valor experimental da energia vibracional da molécula H<sub>2</sub> é 4161,16632(18) cm<sup>-1</sup> [116].

### 3.2 Metodologias para Correção da Interação de Dispersão

Utilizamos o método de Tkatchenko-Scheffler, seção 2.3.3, para o processo da correção da interação de van der Waals. Cálculos adicionais foram realizados no intuito de obter propriedades específicas, como o raio atômico de vdW (MP2/aug-cc-pVQZ), que é a metade da distância entre dois átomos não necessariamente ligados, e a polarizabilidade isotrópica (B97D3/aug-cc-pVQZ), em virtude das limitações computacionais. Os raios atômicos de vdW experimentais e os coeficientes de dispersão,  $C_6$ , foram utilizados das seguintes referências [94] e [80, 117], respectivamente. Definimos, também, uma distância intermolecular,  $R$ , e variamos sistematicamente com passos de 0,1 Å, para a obtenção da Curva de Energia Potencial (CEP).

Neste trabalho, também estendemos, ao contexto dos funcionais da densidade, a metodologia de correção de dispersão não iterativa proposta por TS-vdW [80]. A correção segundo o esquema  $\Delta$ vdW computa a quantidade de dispersão baseada nos coeficientes de dispersão intermoleculares,  $C_6^{int}$ , Eq. (47). Modificamos a proposta metodológica original, para correções de dispersão de cálculos que corrigem curvas de energia potenciais ao nível DFT, para os sistemas que apresentem interações intermoleculares

fracas. Aplicamos, assim, correções para efeitos de correção da dispersão, utilizando a equação:

$$V(R) = V^{DFT}(R) + F(R) \sum_{j=0} \frac{\Delta C_{2j+6}}{R^{2j+6}} \quad (59)$$

onde  $\Delta C_{2j+6}$ , como definido originalmente, é expresso com as contribuições de  $j = 0, 1, 2$ , ou seja,  $\Delta C_6$ ,  $\Delta C_8$ , e  $\Delta C_{10}$ , obtidos segundo a expressão generalizada de Starkshall-Gordon [118], multiplicada pela função  $F(R)$  de amortecimento, discutida na seção 3.4.

Empregamos o esquema de correção apenas sobre a CEP obtida para os funcionais B97D,  $\omega$ B97X-D, B97D3 e M05-2X. Utilizamos as CEPs corrigidas, como *input* para o código LEVEL [119]. Dessa forma resolvemos a equação nuclear unidimensional de Schrödinger, obtendo-se, assim, informações de seus autovalores vibracionais, como a frequência ( $\omega_e$ ) e a anarmonicidade ( $\omega_e x_e$ ). Observamos que para esses sistemas, para o grau de liberdade do EDI, apenas dois autovalores dos níveis vibracionais são obtidos.

### 3.3 Ajustes de Funções de Amortecimento

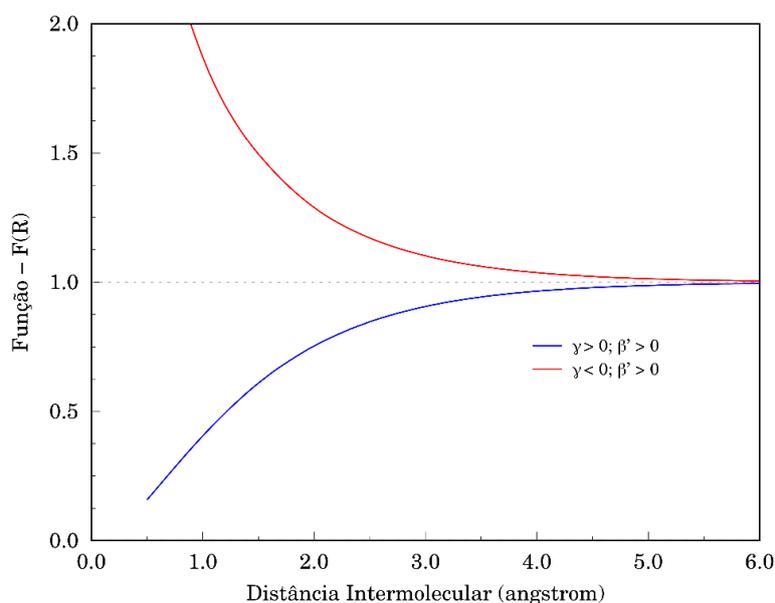
Como é conhecido, as interações de dispersão são de caráter atrativo. Correções de dispersão geram singularidades, como interações atrativas nos regimes de curtas distâncias interatômicas. Para evitar artificialidades, faz-se uso de funções matemáticas, implementadas metodologicamente, com o objetivo de suavizar a correção.

Parte do processo de correção é encontrar funções ( $F(R)$ ) do tipo Fermi [97] nos limites  $0 < F(R) < 1$ , que tenha a característica de amortecer correções sobre a curva de energia potencial, mantendo a natureza das interações em curtas distâncias e garantindo a fenomenologia repulsiva dos sistemas em curtas distâncias. Para evitar ajustes artificiais das energias de interação, as funções de amortecimento para as correções empíricas requereram funções significativamente mais íngremes [80], para manter menos afetados os regimes da CEP na região intermediária e de curto alcance.

Nesse trabalho, consideramos a função de amortecimento de Wu & Yang [120]. Modificamos a expressão original dos autores, adicionando os parâmetros numéricos  $\gamma$  e  $\beta'$ . Os parâmetros são então ajustáveis as condições do sistema e métodos empregados da seguinte forma:

$$F(R)_{Mod} = \left( 1 - \gamma \exp \left[ -\beta' \left( \frac{R}{R_{eq}} \right) \right]^3 \right)^2, \quad (60)$$

A valores diferentes de  $\gamma$  e  $\beta'$  a função, como mostra a [Figura 5](#), apresenta tendências opostas e regimes distintos. Por não caracteriza apenas tendência de amortecimento, curva linha-cheia em azul, a  $F(R)_{Mod}$ , segundo o comportamento assintótico em relação a distância R da curva linha-cheia em vermelho, é tida como função de ajuste, por não caracterizar um amortecimento propriamente dito,  $0 < F(R) < 1$ .



**Figura 5.** Função modificada  $(F(R)_{Mod})$  de Wu & Yang empregada para diferentes valores dos parâmetros numéricos  $\gamma$  e  $\beta'$ . Linha-cheia em azul:  $\gamma = 1,0$  e  $\beta' = 1,0$ ; linha-cheia em vermelho:  $\gamma = -1,0$  e  $\beta' = 1,0$ .

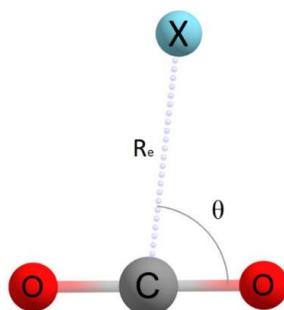
Neste trabalho, a função de  $F(R)_{Mod}$  se mostrou útil para a proposta de correção de dispersão ponto-a-ponto sobre uma dada curva potencial, sendo ela de amortecimento quando  $\gamma > 0$  e  $\beta' > 0$  ou de ajuste quando  $\gamma < 0$  e  $\beta' > 0$ .

## Capítulo 4: Resultado e Discussões

### 4.1 Aspectos Estruturais dos Complexos X-CO<sub>2</sub> (X = RG, H<sub>2</sub>)

Os parâmetros geométricos mais relevantes para os complexos de átomos de Gases Raros, RG (sigla do inglês *Rare Gas*), interagindo com a molécula de CO<sub>2</sub>, RG-CO<sub>2</sub>, como apresentado na [Figura 6](#), são aqui, orientadas de acordo a um ângulo  $\theta$  e uma distância intermolecular de equilíbrio  $R_e$ , distância centro-à-centro dos átomos RG e do carbono na molécula de CO<sub>2</sub>. Obtivemos o complexo RG-CO<sub>2</sub> em uma estrutura

conhecida como forma T [35]. A seguir, apresentaremos nossos resultados obtidos nos níveis MP2, CCSD(T) e funcionais B97D,  $\omega$ B97X-D, B97D3, B3LYP-D4, M05-2X, M06-2X e M08-HX com a base aug-cc-pVQZ, comparados com outros dados da literatura. Devemos observar neste ponto que não utilizaremos estes funcionais da densidade para descrever os sistemas He-CO<sub>2</sub> e Ne-CO<sub>2</sub>, uma vez que são muito fracamente ligados, como discutiremos na seção 4.2.



**Figura 6.** Representação esquemática da estrutura geométrica X-CO<sub>2</sub> na forma T, para X = He, Ne e Ar; destacado os valores da distância intermolecular de equilíbrio  $R_e$  e ângulo  $\theta$ .

Estão reportados na [Tabela 2](#) alguns parâmetros geométricos e elétricos relevantes do sistema RG-CO<sub>2</sub> na forma T, i.e., distância intermolecular de equilíbrio ( $R_e$ ), ângulo  $\theta$  e momento de dipolo ( $\mu$ ). Dentre os átomos RG no complexo RG-CO<sub>2</sub>, o aumento dos valores das distâncias intermoleculares de equilíbrio de 3,071Å (He-CO<sub>2</sub>), 3,131Å (Ne-CO<sub>2</sub>) e 3,352Å (Ar-CO<sub>2</sub>) com o nível MP2, estão associados ao aumento de seus raios de van der Waals. Todos esses valores estão próximos daqueles obtidos por Maroulis *et al.* [121] de 3,185Å (He-CO<sub>2</sub>), 3,284Å (Ne-CO<sub>2</sub>) e 3,495Å (Ar-CO<sub>2</sub>), para o mesmo nível de teoria com os seguintes esquemas de funções-base: He [6s4p3d], Ne [7s5p4d1f], Ar [8s6p5d4f], e CO<sub>2</sub> [5s3p3d1f] ou [6s4p4d1f]. Essas bases foram construídas com o intuito de fornecerem de forma mais precisa as propriedades elétricas como momento de dipolo elétrico e polarizabilidade para os sistemas em questão.

**Tabela 2.** Parâmetros geométricos e elétricos intermoleculares da estrutura otimizada com o conjunto de base aug-cc-pVQZ dos complexos do tipo RG-CO<sub>2</sub>, comparados a dados da literatura.

RG - CO <sub>2</sub>	$R_e$ / Å			$\theta$ / °			$\mu$ / D		
RG	He	Ne	Ar	He	Ne	Ar	He	Ne	Ar
CCSD(T)	3,071	3,117	3,499	89,02	89,87	90,00	0,019	0,038	0,079

MP2	3,071	3,131	3,352	89,02	89,99	90,00	0,019	0,036	0,084
B97D	-	-	3,694	-	-	90,01	-	-	0,069
$\omega$ B97X-D	-	-	3,919	-	-	90,01	-	-	0,062
B97D3	-	-	3,659	-	-	90,01	-	-	0,071
B3LYP-D4	-	-	3,549	-	-	90,92	-	-	0,074
M05-2X	-	-	3,432	-	-	90,01	-	-	0,095
M06-2X	-	-	3,377	-	-	90,02	-	-	0,098
M08-HX	-	-	3,307	-	-	90,03	-	-	0,098
[29, 122, 123]	3,07	3,15	3,44	90,00	90,00	90,00	-	-	-
[121]	3,185	3,284	3,459				0,016	0,028	0,071
[124]	-	3,29	3,50	-	81,42	83,10	-	0,024	0,068

Em relação ao ângulo  $\theta$ , observamos um desvio médio de  $0,57^\circ$ , calculado da seguinte forma  $\sqrt{\frac{\sum_i(90^\circ - \theta_i)^2}{3}}$ , em função do tipo de RG (He, Ne, Ar) empregado no complexo na forma T. Esse ângulo é obtido por resultados teóricos [29, 122, 123] baseados em potenciais semiempíricos ajustados ao nível CCSD(T). Os valores que obtivemos para o ângulo  $\theta$  no nível MP2 para os sistemas He-CO<sub>2</sub>, Ne-CO<sub>2</sub> e Ar-CO<sub>2</sub> foram de  $89,02^\circ$ ,  $89,99^\circ$  e  $90,00^\circ$ , respectivamente (Tabela 2). A tendência observada, onde os átomos com maiores números atômicos apresentam valores para  $\theta$  mais próximo de  $90^\circ$ , se encontra em consonância com análises segundo Randall *et al.* [37]. Observa-se que os gases atômicos mais pesados interagem mais fortemente com o dióxido de carbono devido a maior polarizabilidade e, com isso, apresentam uma maior energia de dispersão, mantendo, dessa forma, a geometria estrutural do complexo em  $\theta \sim 90^\circ$ .

Na Tabela 2 reportamos, também, os valores obtidos para o momento de dipolo residual, encontrado na direção RG-C (C – carbono da molécula de CO<sub>2</sub>), de 0,019 D (He-CO<sub>2</sub>), 0,036 D (Ne-CO<sub>2</sub>) e 0,084 D (Ar-CO<sub>2</sub>) no nível MP2, com um erro relativo de 50,0% (Ne-CO<sub>2</sub>) e 23,5% (Ar-CO<sub>2</sub>) dos valores experimentais, da referência [124], de 0,024 D (Ne-CO<sub>2</sub>) e 0,068D (Ar-CO<sub>2</sub>). Maroulis *et al.* [121] reportou, também, os valores para o momento de dipolo elétrico desses sistemas no nível MP2, de 0,016 D (He-CO<sub>2</sub>), 0,028 D (Ne-CO<sub>2</sub>) e 0,071 D (Ar-CO<sub>2</sub>). Note que, obtivemos o momento de dipolo de 0,019 D (MP2 e CCSD(T)) para o sistema He-CO<sub>2</sub> com um o erro de 18,75% quando comparado aos dados reportados por Maroulis *et al.* [121]. Levando-se em conta a diferença das determinações a um mesmo nível de teoria, é nítido que o efeito do tipo de funções-base utilizadas influencia na magnitude do momento de dipolo calculado.

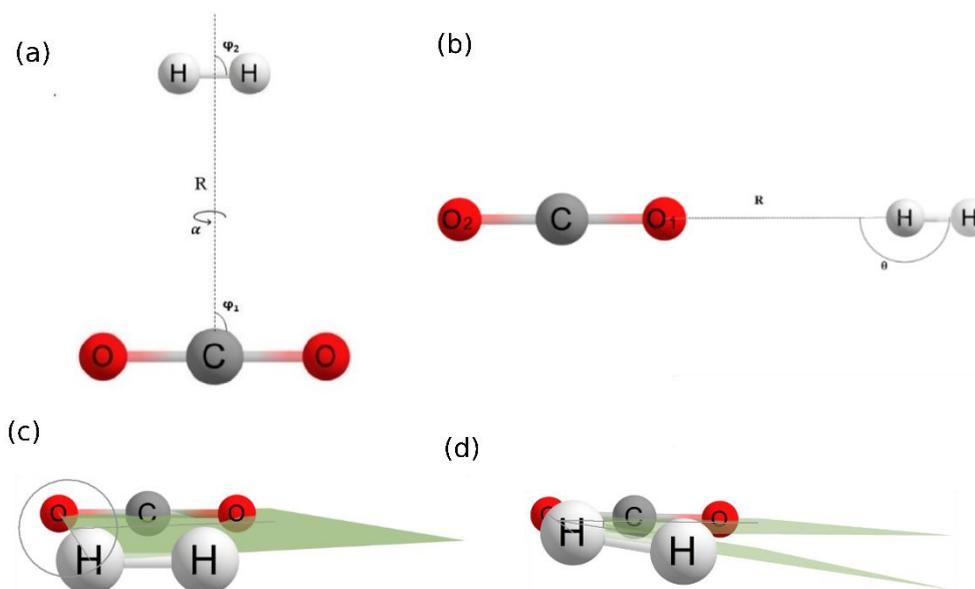
Os funcionais da densidade apresentaram variações sutis na distância intermolecular de equilíbrio,  $R_e$ . Os valores que obtivemos usando os funcionais DFT-D para a distância intermolecular foram de 3,694 Å (B97D), 3,919 Å ( $\omega$ B97X-D), 3,659 Å (B97D3) e 3,549 Å (B3LYP-D4), que são superestimados quando comparados ao intervalo de valores obtidos com MP2 de 3,352 Å à 3,459 Å (Maroulis *et al.* [121]). As distâncias de 3,919 Å e 3,549 Å, dos funcionais  $\omega$ B97X-D e B3LYP-D4, respectivamente, apresentaram o maior e menor desvios dentre os funcionais da classe DFT-D. Com relação ao ângulo  $\theta$ , os valores de 90,01° para os funcionais B97D,  $\omega$ B97X-D e B97D3, indicam certa precisão na determinação dessa propriedade geométrica. Entretanto, o funcional B3LYP-D4 apresentou um desvio expressivo de 0,92° do valor obtido no nível MP2 de 90,00°.

Com relação ao momento de dipolo elétrico resultante nos complexos, os funcionais DFT-D deram um valor médio de 0,069 D. De modo que os valores para o momento de dipolo elétrico de 0,069 D (B97D), 0,062 D ( $\omega$ B97X-D), 0,071 D (B97D3) e 0,074 D (B3LYP-D4) mostraram-se próximos quando comparado ao valor experimental de 0,068 D [124]. Os funcionais HMDFT resultaram, também, em valores mais uniformes com o valor médio de 0,097 D, superestimando em média o valor de momento de dipolo elétrico para o sistema Ar-CO<sub>2</sub>.

Para os funcionais da classe HMDFTs, os valores das distâncias de equilíbrio intermolecular foram de 3,432 Å (M05-2X), 3,377 Å (M06-2X) e 3,307 Å (M08-HX), diferentemente dos funcionais DFT-D. Embora levemente subestimados, os valores estão próximos e dentro do intervalo de valores ab initio de 3,352 Å (MP2) à 3,459 Å (MP2/Maroulis *et al.* [121]). Para o ângulo  $\theta$ , obtivemos os valores de 90,01° (M05-2X), 90,02° (M06-2X) e 90,03° (M08-HX), valores bem próximos do obtido em nível MP2, que apresentam apenas pequenas variações, entre si, de uma unidade na segunda casa decimal.

Na [Figura 7](#) estão apresentados os parâmetros geométricos mais relevantes para o complexo intermolecular H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. A estrutura na forma T ([Figura 7a](#)) é descrita em termos dos ângulos  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\alpha$  e da distância intermolecular R, em que as moléculas se encontram paralelas uma a outra ( $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$ ,  $\alpha$ ) = (90°, 0°, 180°). A estrutura colinear ([Figura 7b](#)) é orientada de acordo ao ângulo,  $\theta$ , e da distância intermolecular, em que as moléculas se encontram de forma unilateral geometricamente. A seguir, apresentaremos nossos resultados obtidos nos níveis MP2, CCSD(T) e funcionais B97D,  $\omega$ B97X-D, B97D3,

B3LYP-D4, M05-2X, M06-2X e M08-HX, com as funções-base aug-cc-pVXZ (X = D, T e Q), comparados com dados da literatura.



**Figura 7.** Parâmetros intermoleculares para o complexo de van der Waals  $\text{H}_2\text{-CO}_2$ . (a) Estrutura na forma T; (b) Estrutura colinear; (c) visão superior do ângulo diedral  $\alpha = 0^\circ$ ; (d) visão superior do ângulo diedral  $\alpha > 0^\circ$ .

A forma colinear é obtida como um ponto de sela [35], de modo que, nossas análises geométricas foram realizadas apenas na estrutura na forma T (Figura 7a). Os funcionais da densidade apresentam pequenas variações na distância intermolecular de equilíbrio,  $R_e$ , da ordem de  $0,127\text{\AA}$ , com a mudança do conjunto de base empregado. Todos os métodos apresentaram leves variações da ordem de  $0,013^\circ$  e  $0,041^\circ$  para os ângulos  $\varphi_1$  e  $\varphi_2$ , respectivamente, e de  $0,420^\circ$  no ângulo diedro  $\alpha$ . Essas variações indicam uma quebra de simetria da forma T da estrutura do complexo, gerando um pequeno dipolo, no mínimo global do  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  que de acordo com análises de potenciais analíticos apresenta os seguintes valores  $(\varphi_1, \varphi_2, \alpha) = (90^\circ, 90^\circ, 0^\circ/180^\circ)$ .

Apresentamos na Tabela 3 as os parâmetros geométricos relevantes para o sistema  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  na forma T, i.e., distância intermolecular de equilíbrio ( $R_e$ ), ângulos ( $\varphi_1/\varphi_2$ ), diedros ( $\alpha$ ) e dipolo elétrico ( $\mu$ ) residual formado. A princípio, notamos que tais parâmetros são sensíveis a mudança dos métodos empregados, assim também como o tipo de funções-base.

**Tabela 3.** Parâmetros geométricos e elétricos calculados em diferentes níveis para a estrutura na forma T do complexo H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>.

	Métodos	$R_e/\text{Å}$	$\varphi_1 / ^\circ$	$\varphi_2 / ^\circ$	$\alpha / ^\circ$	$\mu / \text{D}$
aug-cc-pVDZ	CCSD(T)	2,964	89,99	89,98	0,03	0,056
	MP2	2,973	90,05	90,00	0,00	0,051
	B97D	3,012	90,08	90,00	0,01	0,048
	$\omega$ B97X-D	3,022	90,06	90,07	0,00	0,054
	B97D3	3,063	90,06	90,00	0,00	0,046
	B3LYP-D4	2,991	90,08	89,93	0,68	0,057
	M05-2X	2,906	90,08	89,95	0,06	0,068
	M06-2X	2,865	90,07	89,93	1,83	0,068
	M08-HX	2,797	90,04	90,01	0,00	0,084
aug-cc-pVTZ	CCSD(T)	2,975	90,02	89,89	0,00	0,059
	MP2	2,949	90,05	89,99	0,00	0,057
	B97D	3,153	90,06	90,00	0,00	0,048
	$\omega$ B97X-D	3,014	90,01	90,08	0,00	0,053
	B97D3	3,162	90,06	90,00	0,00	0,047
	B3LYP-D4	3,098	90,08	89,93	0,71	0,055
	M05-2X	2,957	90,05	89,99	0,08	0,058
	M06-2X	2,843	90,07	89,93	0,66	0,067
	M08-HX	2,794	90,04	90,01	0,00	0,069
aug-cc-pVQZ	CCSD(T)	2,959	90,07	89,92	0,00	0,061
	MP2	2,954	90,05	89,99	0,01	0,059
	B97D	3,138	90,06	90,00	0,00	0,051
	$\omega$ B97X-D	3,033	90,06	89,94	0,00	0,054
	B97D3	3,151	90,05	90,00	0,00	0,050
	B3LYP-D4	3,089	90,07	89,93	0,71	0,057
	M05-2X	2,966	90,04	89,91	0,06	0,057
	M06-2X	2,882	90,08	89,92	1,15	0,063
	M08-HX	2,823	90,07	90,01	0,01	0,073

Iniciando a discussão, como apresentado na [Tabela 3](#), os funcionais DFT-D apresentaram valores para a distância de equilíbrio intermolecular entre 2,991 Å a 3,153 Å. Estes valores são superestimados quando comparados aos valores obtidos com métodos *ab initio* nos níveis MP2 e CCSD(T) (i.e., 2,949 Å e 2,975 Å, respectivamente, com a aug-cc-pVTZ) em todas as funções-base empregadas. No caso dos funcionais HMDFT, os valores da distância intermolecular de equilíbrio tendenciam em subestimar aqueles obtidos com os métodos *ab initio*, fornecendo valores em todas as funções-base

empregadas entre 2,794 Å a 2,966 Å. Vale destacar que, dentre os HMDFT, o M05-2X apresentou bons resultados, quando comparados aos obtidos com métodos ab initio para a propriedade, em conjunto com a função-base aug-cc-pVQZ. Nesse caso, o valor obtido foi de 2,966Å, em contraste com os valores de 2,882 Å obtido com M06-2X e de 2,823 Å obtido com M08-HX. Os funcionais M06-2X e o M08-HX apresentaram um desvio padrão em relação ao valor de 2,959 Å, do nível CCSD(T)/aug-cc-pVQZ, em cerca de 0,111 Å para as distâncias intermoleculares, provendo valores subestimados dessa propriedade, enquanto isso, para os funcionais DFT-Ds, os valores fornecidos para o  $R_e$  fora superestimado com o desvio padrão de 0,150 Å.

Com relação aos ângulos  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  e  $\alpha$ , seus valores apresentaram pequenas flutuações, com um desvio da ordem de  $10^{-3}$  e de  $10^{-2}$  graus, para as classes de funcionais DFT-D e HMDFT, respectivamente. Apenas os funcionais B3LYP-D4 ( $0,68^\circ - 0,71^\circ$ ) e M06-2X ( $1,83^\circ - 1,15^\circ$ ) apresentaram mudanças significativas para o ângulo diedral  $\alpha$ . Nesse caso, esses desvios levam a uma leve torção no ângulo  $\alpha$  (Figura 7c e 7d). Os demais funcionais mantiveram a tendência observada nos métodos ab initio para o ângulo  $\alpha$ , ou seja,  $\alpha \sim 0,00^\circ$ . Destacamos novamente o desempenho do M05-2X que, quando comparado aos métodos ab initio MP2 e CCSD(T), apresenta considerável concordância para os ângulos  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  e  $\alpha$  em conjunto com a função-base aug-cc-pVQZ. Nesse caso, os valores obtidos foram  $90,04^\circ$ ,  $89,91^\circ$ ,  $0,06^\circ$  para  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  e  $\alpha$ , respectivamente.

Ainda na Tabela 3, em relação ao momento de dipolo ( $\mu$ ), os funcionais DFT-D forneceram um valor médio de 0,051D. No caso dos funcionais da classe HMDFT, os valores de  $\mu$  foram maiores do que os obtidos em nível MP2 e CCSD(T) em 10 e 5 %, respectivamente, com a função-base aug-cc-pVQZ. Uma tendência oposta foi observada para os DFT-D, nesse caso, fornecendo valores de 10 a 13 %. O funcional M08-HX apresentou os maiores valores de dipolo residual,  $0,069 - 0,084$  D, dentre as três funções-base empregadas.

## 4.2 Propriedades Energéticas dos Complexos X-CO<sub>2</sub> (X = RG, H<sub>2</sub>)

### 4.2.1 Sistema RG-CO<sub>2</sub>

Nessa seção iremos analisar as propriedades energéticas do sistema RG-CO<sub>2</sub>, em que RG são os átomos He, Ne ou Ar. Na Tabela 4 encontram-se os valores energéticos para o sistema RG-CO<sub>2</sub> nos diferentes níveis de teoria ab initio e DFT (para o sistema Ar-CO<sub>2</sub>).

Considerando o método CCSD(T), recentemente, Palluet *et al.* [29], usando uma extrapolação CBS de aug-cc-pVX (X = T, Q e 5), associa ao complexo He–CO<sub>2</sub> uma energia de ligação de 49,12 cm<sup>-1</sup> para seu estado eletrônico fundamental. Em nossas análises, obtivemos uma energia de ligação de 36,55 cm<sup>-1</sup> em nível MP2/aug-cc-pVQZ. Comparada ao valor obtido por Palluet *et al.* [29], 25,59 % da energia de interação não pôde ser obtida no nível MP2/aug-cc-pVQZ. Nesse sentido, visando melhorar a descrição energética em MP2, realizamos o esquema de extrapolação CBS, definido na seção 3.1: aug-cc-pVQZ/aug-cc-pV5Z. Após a extrapolação, obtivemos uma energia de ligação de 39,74 cm<sup>-1</sup>, sendo esta cerca de 80,90 % do valor obtido por Palluet *et al.* [29]. Nesse ponto, vale destacar que, mesmo após a extrapolação proposta em MP2, não foi possível recuperar a quantidade esperada de correlação eletrônica.

Para o complexo intermolecular Ne–CO<sub>2</sub>, utilizando métodos ab initio, Chen *et al.* [122] determinaram as CEPs e os espectros rovibracionais desse complexo utilizando CCSD(T) em conjunto com a base aug-cc-pVTZ. Além disso, os autores utilizaram de funções-base de ligação (FL) do tipo (3s3p2d1f1g). Denotaremos aqui esse método como CCSD(T)/aug-cc-pVTZ+FL(3s3p2d1f1g). Com este procedimento, os autores obtiveram uma energia de ligação de 93,05 cm<sup>-1</sup>. Para esse mesmo sistema, computamos com o nível MP2/aug-cc-pVQZ  $D_e = 67,41$  cm<sup>-1</sup>, ou seja, ~72,44 % da energia obtida por Chen *et al.* [122], sendo este o valor de referência aqui considerado. Além disso, obtivemos a energia de ligação no nível CCSD(T)/aug-cc-pVQZ de 83,47 cm<sup>-1</sup>, valor este 89,70 % do valor de referência [122].

No caso do complexo Ar–CO<sub>2</sub>, Chistikov *et al.* [123] obtiveram uma energia de ligação de 195,63 cm<sup>-1</sup> relacionada ao mínimo global para o potencial de interação semiempírico,  $U(R, \theta)$  no nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ+FL(3s2p1d). Para o mesmo sistema no nível MP2/aug-cc-pVQZ, calculamos uma energia de ligação de 202,82 cm<sup>-1</sup>, com um desvio de 3,68 % a mais do valor de referência em CCSD(T) [123], de maneira que para o sistema Ar–CO<sub>2</sub> o nível MP2 superestima um pouco a energia de ligação vdW. Obtivemos com o nível CCSD(T)/aug-cc-pVQZ uma energia de ligação de 184,32 cm<sup>-1</sup> para o sistema Ar–CO<sub>2</sub>, i.e, 94,22 % da energia de Chistikov *et al.* [123], indicando que as funções FL desempenham um papel importante na estabilização do complexo.

**Tabela 4.** Valores calculados das energias de interação intermolecular, BSSE, e Energia Vibracional de Ponto-Zero Anarmônico ( $\Delta ZPVE$ ), Energia de Ligação ( $D_e$ ) e Energia de Ligação Corrigida ( $D_0$ ) para a função-base aug-cc-pVQZ. Valores em  $\text{cm}^{-1}$

Sistema	Métodos	$\Delta E$	BSSE	$D_e$	$\Delta ZPVE$	$D_0$
He-CO <sub>2</sub>	CCSD(T)	-52,78	15,58	37,21	-	-
	MP2	-48,96	12,41	36,55	37,07	-0,52
	MP2 <sup>a</sup>	-	-	39,74	-	-
	[29]	-	-	49,12	-	-
Ne-CO <sub>2</sub>	CCSD(T)	-114,26	30,79	83,47	-	-
	MP2	-110,72	43,32	67,41	24,72	42,68
	[122]	-	-	93,05	-	-
Ar-CO <sub>2</sub>	CCSD(T)	-209,37	25,05	184,32	-	-
	MP2	-282,24	79,43	202,82	36,41	166,40
	[123]	-	-	184,32	-	-
	[125]	-	-	166(1) <sup>b</sup>	-	-
	B97D	-157,69	2,65	155,07	24,48	130,56
	$\omega$ B97X-D	-98,15	3,44	94,71	23,12	71,59
	B97D3	-202,49	2,78	199,77	35,62	164,08
	B3LYP-D4	-184,78	1,18	182,61	-	-
	M05-2X	-173,68	10,71	162,58	44,88	117,68
	M06-2X	-133,33	6,67	126,69	32,17	94,50
	M08-HX	-100,67	18,57	82,13	49,70	32,40

<sup>a</sup> limite CBS (cc-pVQZ/cc-pV5Z); <sup>b</sup> Bohac *et al.* [125] valor experimental para  $D_e$ .

Não foram encontrados explicitamente na literatura valores acerca do  $\Delta ZPVE$  desses sistemas, embora, tenha sido relatado que o valor do nível vibracional  $\Delta ZPVE$  é da ordem de 2/3 de  $D_e$  [29]. Calculamos as energias vibracionais de ponto-zero, na aproximação anarmônica, dos complexos RG-CO<sub>2</sub> ao nível MP2/aug-cc-pVQZ, e obtivemos os seguintes valores: 37,07  $\text{cm}^{-1}$  (101,42 % do  $D_e$ ) para o sistema He-CO<sub>2</sub>, 24,72  $\text{cm}^{-1}$  (36,67 % do  $D_e$ ) para Ne-CO<sub>2</sub> e 36,41  $\text{cm}^{-1}$  (17,95 % do  $D_e$ ) para o sistema Ar-CO<sub>2</sub>. Assim, neste nível de teoria, os valores associados ao  $\Delta ZPVE$  anarmônico nos diferentes sistemas não apresentam a proporção de 2/3 do  $D_e$  de forma sistemática. Além disso, notamos que com a mudança do tipo de átomo RG, há um aumento da energia de ligação corrigida, fornecendo  $D_0 = -0,52 \text{ cm}^{-1}$  (He-CO<sub>2</sub>),  $D_0 = 42,68 \text{ cm}^{-1}$  (Ne-CO<sub>2</sub>) e  $D_0 = 166,40 \text{ cm}^{-1}$  (Ar-CO<sub>2</sub>). Esses últimos resultados seguem a linha do esperado, já que, com o aumento da quantidade de elétrons na série dos RG, o átomo torna-se mais polarizável. Notamos também que o complexo He-CO<sub>2</sub> é desligado por uma energia de -0,52  $\text{cm}^{-1}$ .

Os funcionais da densidade foram aplicados apenas para o sistema Ar–CO<sub>2</sub>. Nesse sentido, os funcionais DFT-D apresentaram valores pequenos para o erro de superposição de base, BSSE, com valores entre 1,18 e 3,44 cm<sup>-1</sup>, como apresentado na [Tabela 4](#). É conhecido que os valores para BSSE para os funcionais da densidade, normalmente, são baixos quando comparados aos métodos ab initio [126]. No entanto, os valores do BSSE com os funcionais da classe HMDFT são maiores quando comparados aos obtidos com os funcionais DFT-D. Nesse caso, os valores obtidos foram 10,71 cm<sup>-1</sup> (M05-2X), 6,67 cm<sup>-1</sup> (M06-2X) e 18,57 cm<sup>-1</sup> (M08-HX). É válido comentar que o funcional M08-HX apresentou o maior erro de superposição de base, cerca de 74,13 % do valor em CCSD(T).

Os funcionais DFT-D apresentaram os seguintes valores para o  $D_e$ : 155,07 cm<sup>-1</sup> (B97D), 94,71 cm<sup>-1</sup> ( $\omega$ B97X-D), 199,77 cm<sup>-1</sup> (B97D3) e 182,61 cm<sup>-1</sup> (B3LYP-D4). Comparado ao  $D_e$  de 184,32 cm<sup>-1</sup> do método CCSD(T), que obtivemos, o funcional B97D3 superestima a energia de ligação em 8,38 cm<sup>-1</sup>, assim como o MP2. O B97D e  $\omega$ B97X-D subestimam o  $D_e$  em 15,87 % e 48,62 %, respectivamente. O funcional B3LYP-D4 mostrou um resultado curioso. Nesse caso, o desvio em relação ao CCSD(T) foi de 0,93 % da energia  $D_e$ , resultado este fortuito. No caso dos funcionais HMDFT, as energias foram: 162,58 cm<sup>-1</sup> (M05-2X), 126,69 cm<sup>-1</sup> (M06-2X) e 82,13 cm<sup>-1</sup> (M08-HX). Comparado ao  $D_e$  de 184,32 cm<sup>-1</sup> do CCSD(T) o funcional M05-2X apresenta o sistema 11,79 % menos ligado. Os funcionais M06-2X e M08-HX descrevem mais pobremente o sistema Ar–CO<sub>2</sub>, com erros relativos de 31,27 % e 55,44 %, respectivamente.

As energias de  $\Delta$ ZPVE, reportadas na tabela, foram obtidas na aproximação anarmônica. Não obtivemos o  $\Delta$ ZPVE para o nível CCSD(T) pois essa opção não encontra-se disponível no programa utilizado. Analisamos, dessa forma, as tendências das energias de ligação corrigidas obtidas com o  $\Delta$ ZPVE nas demais aproximações. Em nível MP2, obtivemos um  $\Delta$ ZPVE de 36,41 cm<sup>-1</sup> e uma energia de ligação corrigida de 166,40 cm<sup>-1</sup> para o estado fundamental do sistema Ar–CO<sub>2</sub> na forma T. Já para os funcionais DFT-D, os valores obtidos foram menores para o  $\Delta$ ZPVE, com um desvio médio de 7,08 cm<sup>-1</sup> comparado ao MP2. Já no caso dos funcionais HMDFT, o desvio em relação ao MP2 foi de 7,95 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.2.2 Sistema H<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub>

As energias de ligação intermoleculares e as propriedades estruturais do sistema H<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub> já foram reportadas [33-35]. Hui Li *et al.* [35] reportam uma CEP

tetradimensional (4D) para o complexo, além de discutir o impacto do modo vibracional de estiramento assimétrico da molécula de CO<sub>2</sub> na energia do sistema. Além disso, a energia de ligação intermolecular para o sistema H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> foi determinada em nível CCSD(T)/aug-cc-pVTZ+FL(3s3p2d1f1g).

Ran *et al.* [33] identificam dois mínimos globais degenerados consequentes da simetria do sistema, com energia de ligação de 219,68 cm<sup>-1</sup> em CCSD(T)/aug-cc-pVTZ+FL(3s3p2d1f). Nesse caso, existe uma diferença estrutural entre os dois mínimos, onde em um deles os ângulos ( $\varphi_1, \varphi_2, \alpha$ ) = (90°, 90°, 0°) e para o segundo, ( $\varphi_1, \varphi_2, \alpha$ ) = (90°, 90°, 180°), além de serem separados por uma barreira de 82,41 cm<sup>-1</sup>. Além disso, Lin Wang *et al* [34] reportam o complexo em diferentes estados de spin, são eles o *orto*H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> e o *para*H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. Interessantemente, o complexo *orto* é o mais ligado com uma energia de dissociação de  $D_e = 71,7$  cm<sup>-1</sup>, enquanto o *para* apresentou  $D_e = 50,4$  cm<sup>-1</sup>. Ainda nesse caso, os autores [26] também encontram dois mínimos globais em duas configurações coplanares energeticamente equivalentes, com uma energia de ligação de 211,932 cm<sup>-1</sup> (CCSD(T)/cc-pVQZ+FL(3s3p2d), conectados a uma altura de barreira 89,386 cm<sup>-1</sup>.

Os valores calculados para a energia vibracional do ponto-zero ( $\Delta ZPVE$ ) foram de 165,29 cm<sup>-1</sup> [33] e 165.213 cm<sup>-1</sup> [35] para o isótopo *para*-H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, e de 161,549 cm<sup>-1</sup> para a espécie *orto*H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> [34]. Nesse caso, os  $\Delta ZPVE$  são cerca de  $\frac{3}{4}$  das energias de ligação para o sistema H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> em seu estado fundamental.

Aqui, calculamos a energia de ligação intermolecular para o complexo H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> no estado fundamental de valor igual a 192,42 cm<sup>-1</sup> em nível MP2/aug-cc-pVQZ e de 209,9 cm<sup>-1</sup> em nível CCSD(T)/aug-cc-pVQZ. De fato, os valores encontrados não estão em bom acordo com o já reportado, i.e., 211,93 cm<sup>-1</sup> a 219,68 cm<sup>-1</sup> [33-35] para o sistema H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> em nível CCSD(T). Nesse ponto, vale comentar que a faixa de valores já reportada foi calculada com o uso de funções de ligação intermediárias [33-35].

Em contraste com o já reportado [33-35], alcançamos uma descrição confiável da energética do complexo usando o esquema de extrapolação CBS, como já discutido na seção 3.1. Nesse caso, utilizamos o esquema de extrapolação CBS em nível CCSD(T)/CBS (cc-pVQZ/cc-pV5Z) e obtivemos uma energia de ligação de 219,647 cm<sup>-1</sup> para o complexo H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, valor comparável a faixa já reportada [33-35], i.e., 211,93 cm<sup>-1</sup> a 219,68 cm<sup>-1</sup>.

Na [Tabela 5](#), apresentamos as descrições energéticas dos funcionais da densidade DFT-D e HMDFT com as bases aug-cc-pVTZ e aug-cc-pVQZ e comparamos aos dados

ab initio MP2 e CCSD(T) obtidos. Dentre os funcionais da densidade DFT-D e HMDFT, como esperado, os valores para o BSSE são baixos comparados aos métodos ab initio, e diminuem com o aumento do conjunto de base empregado. Curiosamente, o funcional M08-HX apresentou um BSSE de  $25,72 \text{ cm}^{-1}$ , bem distante do valor médio de  $5,50 \text{ cm}^{-1}$  (com aug-cc-pVQZ) obtido com os demais funcionais. Nesse caso, em contraste com a tendência observada, o valor do BSSE é maior em  $3,86 \text{ cm}^{-1}$  com a mudança da função-base de aug-cc-pVTZ para aug-cc-pVQZ. Considerando a limitação na implementação de correções anarmônicas na DFT nos pacotes de Química Computacional [115], determinamos a energia de ligação corrigida ( $D_0$ ) com base nas correções anarmônicas aplicadas no modo EDI (Figura 4 seção 3.1).

Utilizando o fator de anarmonicidade,  $f_e^{H_2}$ , discutido na seção 3.1, obtivemos a energia de ligação corrigida  $\tilde{D}_0$  anarmônica para cada método. Como já mencionado, geralmente o valor do  $\Delta ZPVE$  para o sistema  $H_2\text{-CO}_2$  é cerca de 75 % do valor da energia de ligação  $D_e$  [33-35] em nível CCSD(T). Com isso, adicionalmente, a título de comparação com a proposta do o fator  $f_e^{H_2}$ , aplicamos a aproximação de  $\frac{3}{4}D_e$  para obter também o valor de  $\Delta ZPVE$  em cada método. Levando em conta as diferentes formas de CEP obtidas em diferentes métodos, essa é uma proposta inicial para a obtenção de  $D_0$ .

Para os funcionais da densidade, as energias de ligação  $D_e$  não variaram significativamente com a mudança das funções-base empregadas de aug-cc-pVTZ para a aug-cc-pVQZ. Dentre os funcionais DFT-D, o B97D3 em conjunto com a função-base aug-cc-pVQZ foi o que forneceu a maior  $D_e$ , i.e.,  $202,32 \text{ cm}^{-1}$ . Nesse sentido, quando comparado  $D_e$  obtido em MP2/aug-cc-pVQZ, i.e.,  $192,42 \text{ cm}^{-1}$ , o B97D3 contém a energia de correlação eletrônica esperada em segunda ordem. Os demais funcionais, subestimaram os valores de  $D_e$ . Considerando agora o funcional B3LYP, a inclusão da correção D4 aumenta o valor de  $D_e$  em aproximadamente 10 vezes, dando resultados de  $14,30$  e  $148,22 \text{ cm}^{-1}$  para B3LYP e B3LYP-D4, respectivamente.

**Tabela 5.** Valores calculados das Energia de interação intermolecular ( $\Delta E$ ), BSSE, energias de ligação ( $D_e$ ), fator de anarmonicidade ( $f_e^{H_2}$ ), frequências de estiramento de dissociação [harmônico ( $\tilde{\nu}_e$ ) e anarmônico ( $\tilde{\nu}_0$ )] e energias de ligação corrigidas ( $D_0$ ) para H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. Energias e frequências em cm<sup>-1</sup>.

	Métodos	$\Delta E$	BSSE	$D_e$	$f_e^{H_2}$	$\tilde{\nu}_e$	$\tilde{\nu}_0$	$3/4D_e$	$D_0$	$\tilde{D}_0$
aug-cc-pVTZ	CCSD(T)	-230,40	34,52	195,99	-	-	-	146,99	49,00	-
	MP2	-242,17	63,69	178,48	0,948	141,69	134,32	133,86	44,62	44,16
	B97D	-201,24	42,58	158,65	0,945	105,93	100,10	118,99	39,66	58,55
	$\omega$ B97X-D	-167,59	9,28	158,31	0,949	141,32	134,12	118,73	39,58	24,19
	B97D3	-207,67	5,22	202,45	0,927	141,65	131,31	151,84	50,61	71,14
	B3LYP D4	-154,23	5,86	148,36	0,925	113,84	105,32	111,27	37,09	43,04
	M05-2X	-225,62	12,99	212,63	0,949	161,63	153,45	159,47	53,16	59,18
	M06-2X	-208,08	11,37	196,73	0,952	158,40	150,80	147,55	49,18	45,93
	M08-HX	-264,27	21,86	242,41	0,950	217,89	207,03	181,81	60,60	35,38
aug-cc-pVQZ	CCSD(T)	229,27	19,33	209,94	-	-	-	157,46	52,48	-
	MP2	-228,25	35,84	192,42	0,949	146,19	138,73	144,31	48,10	53,69
	B97D	-161,97	3,21	158,76	0,946	116,36	110,08	119,07	39,70	48,68
	$\omega$ B97X-D	-165,04	5,98	159,06	0,949	109,68	104,09	119,30	39,77	54,97
	B97D3	-205,56	3,24	202,32	0,928	147,36	136,75	151,74	50,58	65,57
	B3LYP D4	-151,56	3,34	148,22	0,925	116,55	107,81	111,16	37,06	40,41
	M05-2X	-220,64	7,97	212,67	0,967	156,18	150,98	159,50	53,17	61,69
	M06-2X	-197,09	6,81	190,28	0,906	130,91	118,60	142,91	47,64	71,95
	M08-HX	-248,33	25,72	222,62	0,946	202,94	191,88	166,96	55,65	30,73
CBS	MP2*	-199,47	-	199,47	-	-	-	149,60	49,87	-
	MP2**	-201,71	-	201,71	-	-	-	151,28	50,43	-
	CCSD(T)*	-219,65	-	219,65	-	-	-	164,74	54,91	-
	[35]	-	-	219,65	-	-	-	165,21	54,44	-
	[33]	-	-	219,68	-	-	-	165,29	54,39	-
[34]	-	-	211,93	-	-	-	161,55	50,40	-	

Valores avaliados em cm<sup>-1</sup>; \*CBS/cc-pVQZ e cc-pV5Z ; \*\*CBS/aug-cc-pVQZ e aug-cc-pV5Z.

Discutindo agora os valores das energias de ligação corrigidas  $D_0$  e  $\tilde{D}_0$ , para os funcionais DFT-D, os valores obtidos foram de 39,70 - 48,68  $\text{cm}^{-1}$  para B97D, 39,77 - 54,97  $\text{cm}^{-1}$  para  $\omega$ B97X-D, 50,58 - 65,57  $\text{cm}^{-1}$  para B97D3 e 37,06 - 40,41  $\text{cm}^{-1}$  para B3LYP-D4 em aug-cc-pVQZ. Aqui, consideramos o intervalo já reportado na literatura de 50,40 a 54,44  $\text{cm}^{-1}$  [33-35] como um intervalo de referência para a energia de ligação do complexo. Analisamos como os métodos de estrutura eletrônica reportam as energias  $D_0 - \tilde{D}_0$  comparada ao intervalo de referência.

Considerando o intervalo  $D_0 - \tilde{D}_0$  (Tabela 5), notamos que o valor dado pelo funcional B97D3, está em concordância com o valor de  $D_0$ , i.e., 50,58  $\text{cm}^{-1}$  embora, superestime o valor de  $\tilde{D}_0$ , i.e., 65,57  $\text{cm}^{-1}$ . Por outro lado, o funcional  $\omega$ B97X-D fornece  $\tilde{D}_0 = 54,97 \text{ cm}^{-1}$ , ou seja, em bom acordo com o intervalo de referência, i.e., 50,40 - 54,44  $\text{cm}^{-1}$  [33-35], embora subestime  $D_0$  em 10,63  $\text{cm}^{-1}$ . Além disso, os funcionais B97D e B3LYP-D4, forneceram resultados pobres para  $D_0/\tilde{D}_0$ , subestimando os valores de  $D_0$  em 10,70  $\text{cm}^{-1}$  e 13,34  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente e superestimando  $\tilde{D}_0$  em 5,76  $\text{cm}^{-1}$  e 14,03  $\text{cm}^{-1}$ .

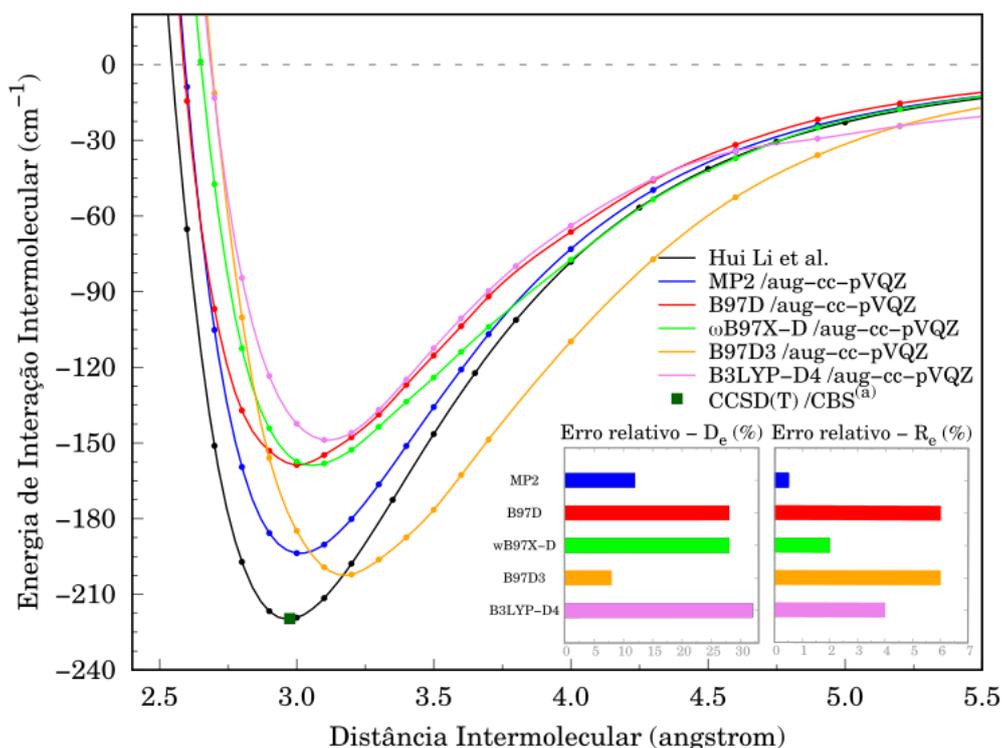
Considerando agora as energias de ligação  $D_e$  encontradas com os funcionais HMDFT, obtivemos 212,67  $\text{cm}^{-1}$  com M05-2X, 190,28  $\text{cm}^{-1}$  com M06-2X e 222,62  $\text{cm}^{-1}$  com M08-HX com a função-base aug-cc-pVQZ. Nesse caso, M05-2X e M08-HX superestimam em 10,5% e 15,7%, respectivamente, do valor de  $D_e$ . Nesse caso, esses funcionais, carregam energia de correlação eletrônica além daquela dada pelo MP2 com a função-base aug-cc-pVQZ. Por outro lado, interessante, o M06-2X recupera em torno de 98,9 % da energia do MP2.

Considerando agora as energias de ligação corrigidas,  $D_0/\tilde{D}_0$ , os funcionais HMDFT, forneceram resultados de 53,17/61,69  $\text{cm}^{-1}$  com M05-2X, 47,64 /71,95  $\text{cm}^{-1}$  com M06-2X e 55,65/30,73  $\text{cm}^{-1}$  com M08-HX com aug-cc-pVQZ. Notamos que o valor obtido de  $D_0$  com o funcional M05-2X, concorda bem com o  $D_0$  de referência (i.e., 50,40 - 54,44  $\text{cm}^{-1}$  [33-35]). Além disso, notamos também que o valor de  $\tilde{D}_0$  é superestimado em relação com esse funcional em aproximadamente 7,25  $\text{cm}^{-1}$ . Além disso, no caso do funcional M06-2X, os resultados para  $D_0/\tilde{D}_0$  obtidos foram pobres. Por exemplo, o valor de  $D_0$  foi subestimado em 2,76  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto o valor de  $\tilde{D}_0$  foi superestimado em 17,51  $\text{cm}^{-1}$ . Por fim, interessante, o funcional M08-HX forneceu resultado razoável para  $D_0$ , i.e., 55,65  $\text{cm}^{-1}$ , por outro lado,  $\tilde{D}_0$  é subestimado em 19,67  $\text{cm}^{-1}$ .

Na próxima seção, discutiremos a performance dos funcionais em diferentes regiões da CEP. Nesse sentido, exploraremos em detalhe as regiões além do mínimo, ou seja, a de longo alcance para o sistema  $H_2-CO_2$ .

#### 4.2.2.1 CEPs DFT-D e HMDFT para o Sistema $H_2-CO_2$

Nessa seção é discutida a construção das CEP de interação intermolecular para o sistema  $H_2-CO_2$ , em seu estado fundamental, nos níveis MP2, CCSD(T), além dos funcionais DFT. A título de comparação, analisamos as CEPs obtidas nos níveis metodológicos propostos com a curva da referência [35]. As CEPs estão apresentadas nas [Figura 8](#) e [Figura 9](#). Nota-se que, o valor de  $D_e$ , que obtivemos no CCSD(T)/CBS (ponto quadrado em verde), encontra-se em muito bom acordo com a CEP de Hui Li *et al* [35].



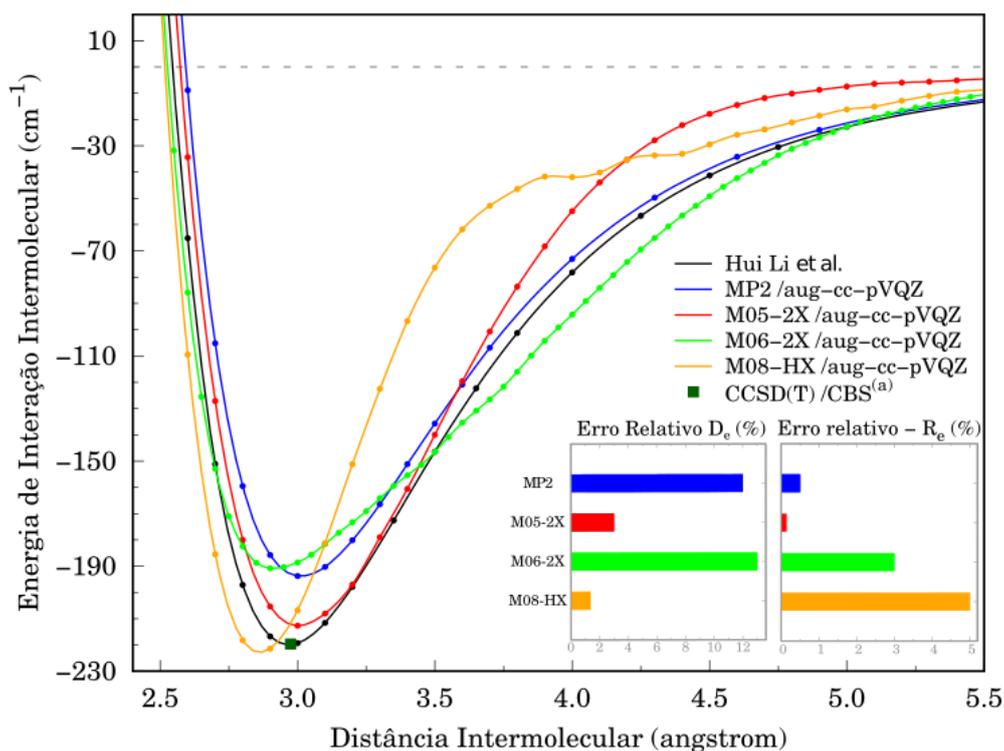
**Figura 8.** CEPs da interação intermolecular para o sistema  $H_2-CO_2$  com MP2, CCSD(T) e com diferentes níveis DFT-D. Os diagramas de barras internos indicam os erros relativos da energia de dissociação no equilíbrio ( $D_e$ ) e da distância intermolecular de equilíbrio ( $R_e$ ).  $D_e = 219,65 \text{ cm}^{-1}$  obtida em nível CCSD(T)/CBS (ponto quadrado em verde). O gráfico interno superior mostra a convergência para o limite de dissociação tomado em zero.

Os erros relativos para a energia de dissociação e para a distância intermolecular de equilíbrio em relação ao nível CCSD(T)/CBS (cc-pVQZ/cc-pV5Z), i.e., 219,65 cm<sup>-1</sup> e 2,975 Å, foram determinados usando as seguintes expressões:  $\left| \frac{219,65 - D_e}{219,65} \right|$  e  $\left| \frac{2,975 - R_e}{2,975} \right|$ . Inicialmente para as CEPs apresentadas na [Figura 8](#), nesse caso, dentre os funcionais DFT-D, os erros relativos ao  $D_e$  foram de 27,72% para o B97D, 27,58 % para o  $\omega$ B97X-D, 7,89 % para o B97D3 e 35,25 % para o B3LYP-D4. Além disso, os erros relativos ao  $R_e$  foram cerca de 5,48 % para o B97D, 1,95 % para o  $\omega$ B97X-D, 5,92 % para o B97D3 e 3,83 % para o B3LYP-D4. Dessa forma, com base nos valores dos erros relativos de  $D_e$  e  $R_e$ , notamos que os funcionais B97D,  $\omega$ B97X-D e B3LYP-D4 apresentaram formas semelhantes para a CEP ([Figura 8](#)), além de subestimar as energias calculadas ponto-a-ponto ao longo da curva quando comparadas a obtida por Hui Li *et al* [35].

Além disso, os funcionais B97D,  $\omega$ B97X-D e B3LYP-D4 não recuperaram a energia de correlação eletrônica nem mesmo quando comparadas ao nível MP2, rendendo erros relativos de  $D_e$  ao calculado em MP2 de 21,20 % para o B97D, 21,01 % para o  $\omega$ B97X-D e 27,84 % para o B3LYP-D4. Interessante notar que, a CEP obtida com o funcional  $\omega$ B97X-D tem comportamento semelhante em regiões de longo alcance ( $\geq 4,0$  Å) quando comparada a obtida por Hui Li *et al* [35].

No caso do funcional B97D3, erro relativo para o  $D_e$  em relação ao calculado em CCSD(T)/CBS (cc-pVQZ/cc-pV5Z) foi o menor dentre os DFT-D, i.e., 7,89 %. Por outro lado, o funcional apresentou o maior erro relativo para o  $R_e$  dentre os DFT-D, i.e., 5,92 %. Ainda para o B97D3, é interessante notar que o funcional superestima levemente (i.e., ~5%) o valor de  $D_e$  obtido com MP2 (i.e., 192,42 cm<sup>-1</sup>). Além disso, a energia parece decair mais rapidamente na região de longo-alcance (~5,5 - 4.0 Å) comparada ao demais métodos.

Para as CEPs apresentadas na [Figura 9](#), neste caso, para os funcionais HMDFT, os erros relativos para o  $D_e$  em relação ao calculado com CCSD(T)/CBS (cc-pVQZ/cc-pV5Z) foram de 3,18 % para o M05-2X, 13,37 % para o M06-2X e 1,35 % para o M08-HX. Além disso, os erros relativos  $R_e$  foram de aproximadamente 0,3 % para o M05-2X, 3,13 % para o M06-2X e 5,11 % para o M08-HX.



**Figura 9.** CEP da interação intermolecular para o sistema  $H_2-CO_2$  em MP2, CCSD(T) e em diferentes níveis HMDFT. Diagramas de barra internos indicam os erros relativos da energia de dissociação no equilíbrio ( $D_e$ ) e da distância intermolecular de equilíbrio ( $R_e$ ).  $D_e = 219,65 \text{ cm}^{-1}$  obtida em nível CCSD(T)/CBS (ponto quadrado em verde). O gráfico interno superior mostra a convergência para o limite de dissociação tomado em zero.

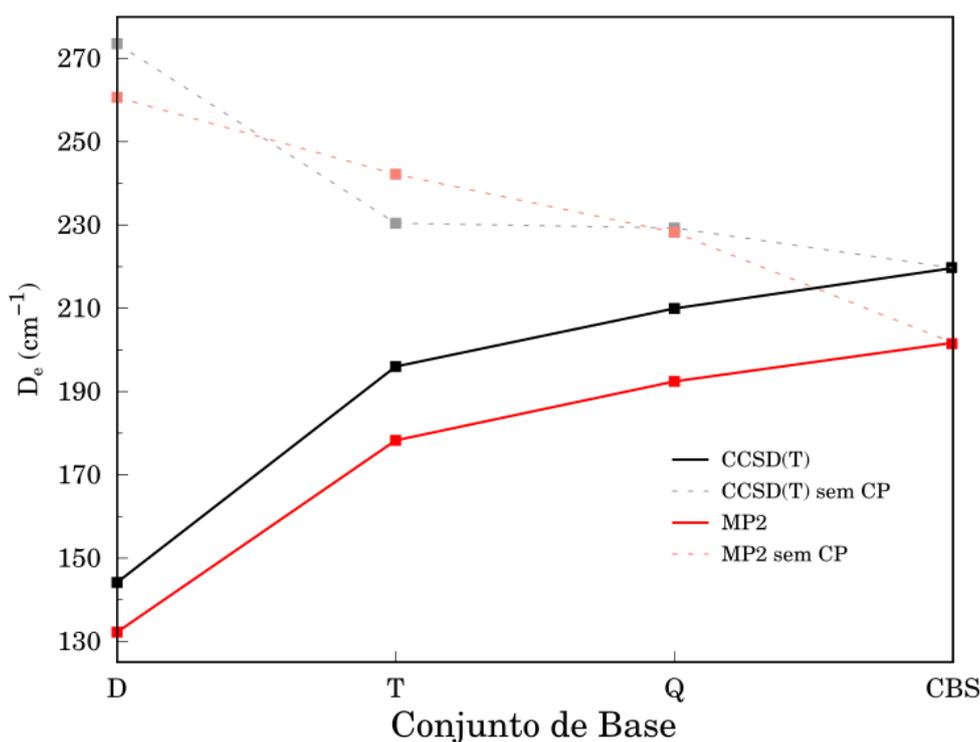
Dessa forma, considerando os valores dos erros relativos e a forma das CEPs obtidas, os funcionais M06-2X e M08-HX descrevem pobremente a CEP, principalmente nas regiões de médio e longo alcance. Por outro lado, na região próxima ao equilíbrio, o funcional M06-2X subestima em 13,37 % o valor de  $D_e$  obtido com CCSD(T)/CBS (cc-pVQZ/cc-pV5Z), já no caso do  $D_e$  obtido em MP2, o funcional recuperou 99,9% da energia de correlação eletrônica em segunda ordem.

Notavelmente, embora o funcional M08-HX forneceu o menor erro relativo para  $D_e$  quando comparado ao CCSD(T)/CBS (cc-pVQZ/cc-pV5Z), i.e., 1,35%, o erro relativo para o  $R_e$  foi o maior dentre os funcionais HMDFT, nesse caso, de 5,11%. Além disso, o funcional descreve uma CEP relativamente estreita quando comparado aos demais níveis, portanto, a performance do funcional é pobre para a região de longo alcance, como mostrado na [Figura 9](#). Notamos, no entanto, que dentre os funcionais HMDFT, o funcional M05-2X foi aquele que forneceu a melhor forma da CEP, nesse caso, com forma relativamente suave em todo o curso. Surpreendentemente, mesmo sendo o funcional

menos parametrizado da classe, o M05-2X rendeu um valor de  $212,67 \text{ cm}^{-1}$  para o  $D_e$ , nesse caso, superestimando em 11,7 % o valor de  $D_e$  obtido com MP2, além de ter apresentado erros relativos aos calculados com CCSD(T)/CBS (cc-pVQZ/cc-pV5Z) de  $D_e$  e  $R_e$  em 3,18% e 0,30%, respectivamente.

#### 4.2.3 Correção Semiempírica $\Delta v dW$

Nessa seção, analisamos a proposta da correção semiempírica de Tkatchenko-Scheffler (TS-vdW) para os sistemas X-CO<sub>2</sub>. Primeiro, analisamos o comportamento dos valores de  $D_e$  do complexo H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, calculadas nos níveis MP2 e CCSD(T), com e sem correção CP, em função do tamanho da base da série de Dunning e no regime de extrapolação CBS (Figura 10). Notamos, a princípio, que os valores obtidos de  $D_e$  (com CP) com todas as funções-base e no CBS usadas no nível MP2, são subestimados em aproximadamente 8,0 % quando comparados aos valores obtidos em nível CCSD(T).



**Figura 10.** Energias de dissociação ( $D_e$ ) do complexo intermolecular H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, calculada nos níveis MP2 e CCSD(T) nas diferentes funções-base. Curvas sólidas, com correção CP e curvas tracejadas, sem correção CP.

Em princípio, utilizamos o esquema de extrapolação CBS no nível MP2 visando definir um valor mínimo de energia de correção eletrônica em segunda ordem (i.e.,  $201,71 \text{ cm}^{-1}$ ) para comparações posteriores. Seguindo na discussão, os valores de  $D_e$  com a

mudança da base aug-cc-pVXZ, nesse caso, X = D-Q e dois limites CBS, os valores foram 132,83 cm<sup>-1</sup> para aug-cc-pVDZ, 178,48 cm<sup>-1</sup> para aug-cc-pVTZ, 192,42 cm<sup>-1</sup> para aug-cc-pVQZ, 199,47 cm<sup>-1</sup> para o CBS(cc-pVQZ/cc-pV5Z) e 201,71 cm<sup>-1</sup> para o CBS(aug-cc-pVQZ/aug-cc-pV5Z). Considerando o valor de  $D_e = 219,65$  cm<sup>-1</sup> obtido em CCSD(T)/CBS(cc-pVQZ/cc-pV5Z), o método MP2 mostrou-se insuficiente para recuperar a energia de dispersão do sistema, fornecendo todos os valores abaixo de  $D_e = 219,65$  cm<sup>-1</sup> com todas as bases utilizadas, inclusive no limite CBS. A aproximação MP2 falha para descrever sistemas dessa natureza. Por exemplo para  $D_e$ , para o sistema H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> os valores foram  $D_e = 199,47$  cm<sup>-1</sup> em MP2/CBS e  $D_e = 219,65$  cm<sup>-1</sup> em CCSD(T)/CBS, enquanto que para o sistema Ar-CO<sub>2</sub> os valores foram  $D_e = 202,32$  cm<sup>-1</sup> em MP2/aug-cc-pVQZ e  $D_e = 184,32$  cm<sup>-1</sup> em CCSD(T)/aug-cc-pVQZ.

No sentido de corrigir o problema, aplicamos a proposta de correção TS-vdW [80] para os diferentes sistemas X-CO<sub>2</sub> visando recuperar energia de correlação eletrônica em ordens mais altas, considerando o nível CCSD(T). A [Tabela 6](#) resume os parâmetros necessários para a correção  $\Delta$ vdW. Utilizamos os coeficientes de dispersão homoatômicos  $C_{6AA}$  para o sistema H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> já propostos nas referências [80, 115].

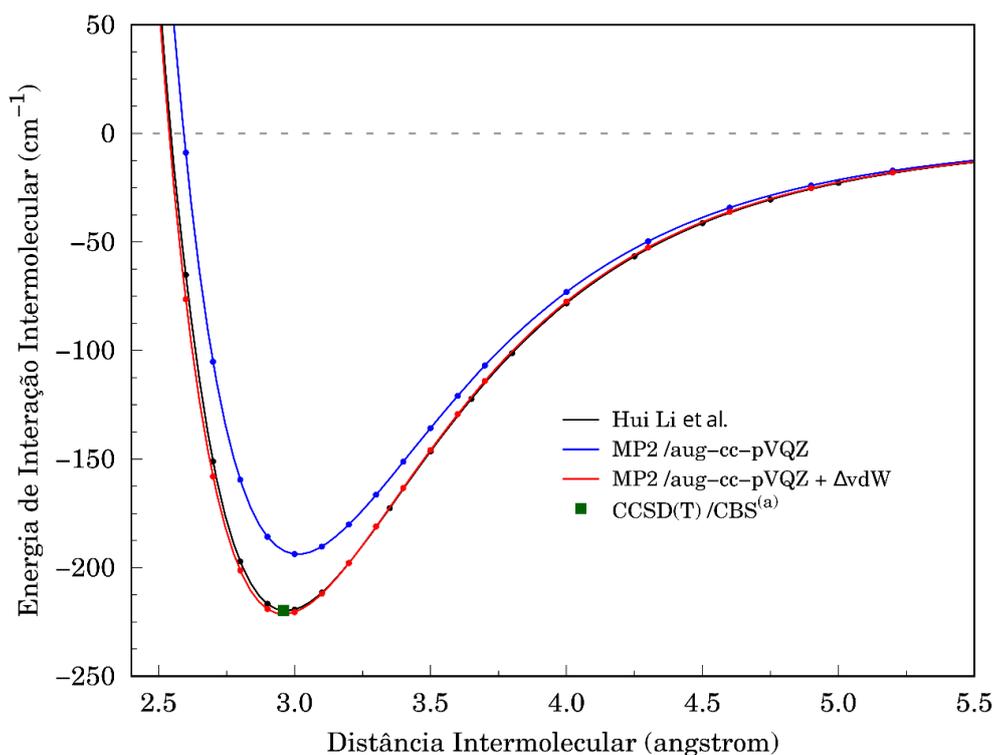
**Tabela 6.** Parâmetros para a construção do coeficiente de dispersão intermolecular ( $\Delta C_6^{int}$ ). Coeficientes de dispersão homonuclear ( $C_{6AA}$ ), polarizabilidade isotrópica ( $\alpha_A^0$ ) e raio vdW ( $R_{vdW}$ ) dos sistemas atômicos.

Sistema	$C_{6AA}$ / hartree/bohr <sup>6</sup>		$\alpha_A^0$ / bohr <sup>3</sup>		$R_{vdW}(A)$ / Å		$\Delta C_6^{int}$
Ref.:	[80, 117]		B97D3	[117]	MP2	[94]	
C	42,70	46,60	12,75	12,00	1,21	1,70	-
O	14,22	15,60	5,61	5,40	0,93	1,52	-
H	6,50	6,50	5,32	5,33	0,87	1,20	-
H <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	3,37

A partir dos coeficientes de dispersão homonuclear ( $C_{6CC} = 46,6$  hartree/bohr<sup>6</sup>,  $C_{6OO} = 15,6$  hartree/bohr<sup>6</sup> e  $C_{6HH} = 6,5$  hartree/bohr<sup>6</sup>) e dos termos de polarizabilidade estática ( $\alpha_C^0 = 12,75$  bohr<sup>3</sup>,  $\alpha_O^0 = 5,61$  bohr<sup>3</sup> e  $\alpha_H^0 = 5,33$  bohr<sup>3</sup>) do átomo isolado, determinamos os coeficientes de dispersão heteromolecular de acordo a [Eq. \(43\)](#). Determinamos os raios vdW em nível MP2/aug-cc-pVQZ com os seguintes valores  $R_{vdW}(C) = 1,21$  Å,  $R_{vdW}(O) = 0,93$  Å e  $R_{vdW}(H) = 0,87$  Å, e com isso inferimos os termos de dispersão heteroatômico no ambiente molecular, levando em conta o volume efetivo como explicitado na [Eq. \(44\)](#). A fim de construir o coeficiente de dispersão efetivo,

$C_{6AA}^{efetivo}$ , do átomo na molécula, calculamos o coeficiente de dispersão intermolecular  $C_6^{int}$ , segundo a Eq. (47), de valor igual a 3,369 hartree/bohr<sup>6</sup>. Além disso, levando em conta na expressão Generalizada de Starkshall-Gordon<sup>1</sup> [118], obtivemos os valores dos coeficientes de dispersão intermolecular  $\Delta C_n^{int}$ , em maiores ordens,  $\Delta C_8 = 18,452$  hartree/bohr<sup>8</sup> e  $\Delta C_{10} = 114,200$  hartree/bohr<sup>10</sup>.

Considerando os resultados insuficientes da CEP construída usando o nível MP2 comparada à CEP de referência [35], como mostra a Figura 11, corrigimos a CEP MP2/aug-cc-pVQZ como apresentado na Eq. (48). Nesse caso, com a correção MP2 +  $\Delta vdW$ , na posição de equilíbrio, obtivemos um valor de aproximadamente 219,50 cm<sup>-1</sup> com uma concordância de 99,93 % comparada a referência [35]. As curvas de energia potencial em nível MP2/aug-cc-pVQZ (em azul), a curva semiempírica de Hui Li *et al.* [35] (curva em preto) e a curva corrigida MP2 +  $\Delta vdW$  (em vermelho).



**Figura 11.** Curvas de energia potencial de interação intermolecular para o sistema H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. Curva semiempírica de Hui Li *et al.* [35] (em preto), CEP MP2/aug-cc-pVQZ (em azul) e CEP MP2/aug-cc-pVQZ +  $\Delta vdW$  (em vermelho). Energia de ligação  $D_e = 219,65$  cm<sup>-1</sup> obtida em nível CCSD(T)/CBS (ponto quadrado em verde).

Além disso, no sentido de evitar valores altos de energia a curtas distâncias, i.e.,  $R < R_e$ , nós empregamos a função de amortecimento,  $F(R)$ , proposta por Tkatchenko *et*

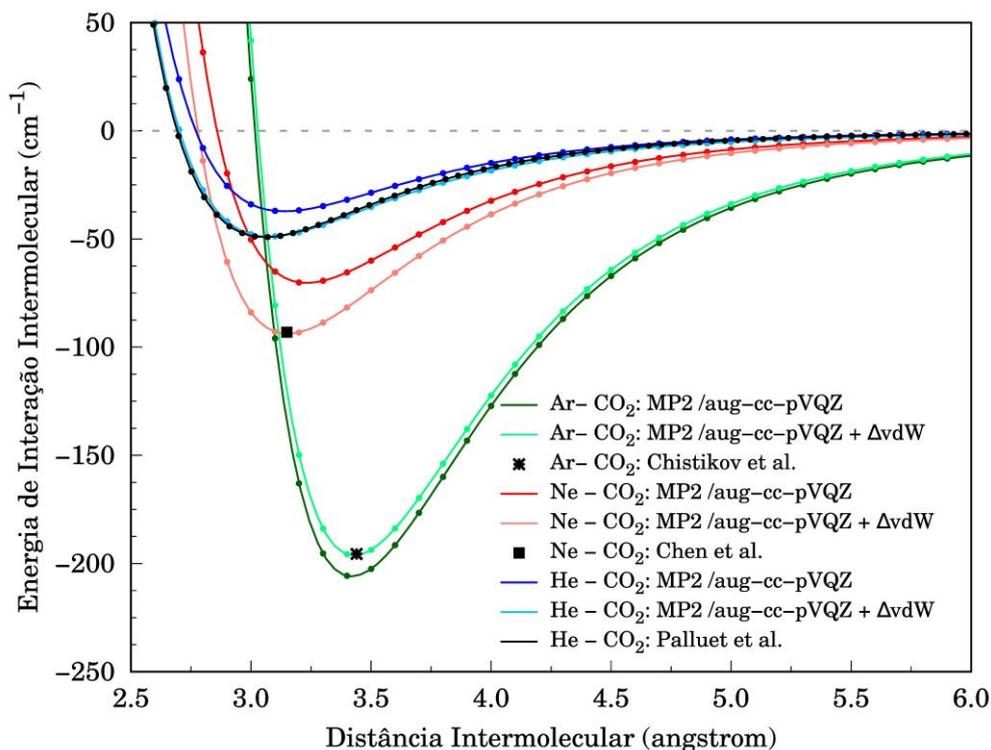
<sup>1</sup> A Expressão generalizada de Starkshall-Gordon é dada por  $C_n^{AB} = k_n R_0^a$ , em que n é a ordem do coeficiente. Nesse caso, usamos  $k_8 = 1,0$ ,  $k_{10} = 1,13$  e  $a = 1,57$ .

al. [58], Eq.(50). É válido comentar nesse ponto que, no caso dos sistema H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, F(R) teve pouco impacto nos valores de  $D_e$  (ver [Figura A1](#) do apêndice). Em nível MP2/aug-cc-pVQZ, notamos que as contribuições dos termos  $\Delta C_n$  em diferentes ordens (i.e.,  $n = 6, 8$  e  $10$ ) foram  $\Delta \text{vdW}(C_6) = 22,27 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta \text{vdW}(C_8) = 3,80 \text{ cm}^{-1}$  e  $\Delta \text{vdW}(C_{10}) = 0,73 \text{ cm}^{-1}$ , ou seja, a contribuição dos termos de maior ordem ( $n = 8$  e  $n = 10$ ) para o coeficiente de dispersão é menor, como esperado. Nesse caso, o termo  $\Delta \text{vdW}(C_6)$  contribuiu em cerca de 83,10% para a correção  $\Delta \text{vdW}$ , enquanto o termo  $\Delta \text{vdW}(C_8)$  em aproximadamente 14,18% e o  $\Delta \text{vdW}(C_{10})$  em aproximadamente 2,72%. Considerando agora os sistemas envolvendo gases raros, RG-CO<sub>2</sub>, os parâmetros para a construção do  $\Delta C_n^{\text{int}}$  estão dispostos na Tabela 7.

**Tabela 7.** Parâmetros para a construção do coeficiente de dispersão intermolecular ( $\Delta C_6^{\text{int}}$ ). Coeficientes de dispersão homonuclear ( $C_{6AA}$ ), polarizabilidade isotrópica ( $\alpha_A^0$ ) e raio vdW ( $R_{\text{vdW}}$ ) dos sistemas atômicos.

Sistema	$C_{6AA}/ \text{hartree/bohr}^6$		$\alpha_A^0 / \text{bohr}^3$		$R_{\text{vdW}}(\text{A})/ \text{\AA}$		$\Delta C_6^{\text{int}}$	
	Ref.:	[117]	B97D3	[117]	MP2	[94]		RG-CO <sub>2</sub>
He		1,42	1,32	1,54	1,38	0,59	1,50	10,17
Ne		6,20	6,38	2,80	2,70	0,73	1,54	5,47
Ar		64,2	64,30	11,60	11,10	1,18	1,88	71,89

Como reportado na [Tabela 7](#), os valores para os coeficientes de dispersão intermoleculares foram de  $\Delta C_6 = 10,17 \text{ hartree/bohr}^6$  (He-CO<sub>2</sub>),  $\Delta C_6 = 5,47 \text{ hartree/bohr}^6$  (Ne-CO<sub>2</sub>) e  $\Delta C_6 = 71,89 \text{ hartree/bohr}^6$  (Ar-CO<sub>2</sub>). Em contraste ao sistema H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, a natureza do sistema RG-CO<sub>2</sub> requereu uma F(R) ligeiramente modificada como apresentado na Eq. (61). Considerando a função de amortecimento - II de Wu e Yang [127], analisamos, a valores diferentes dos parâmetros  $\gamma$  e  $\beta'$ , o amortecimento ( $\gamma > 0$  e  $\beta' > 0$ ) ou ajuste ( $\gamma < 0$  e  $\beta' > 0$ ) necessário para a correção  $\Delta \text{vdW}$  nesse sistema.



**Figura 12.** Curva de energia potencial em nível MP2, e MP2 +  $\Delta$ vdW para os complexos de van der Waals RG–CO<sub>2</sub>.

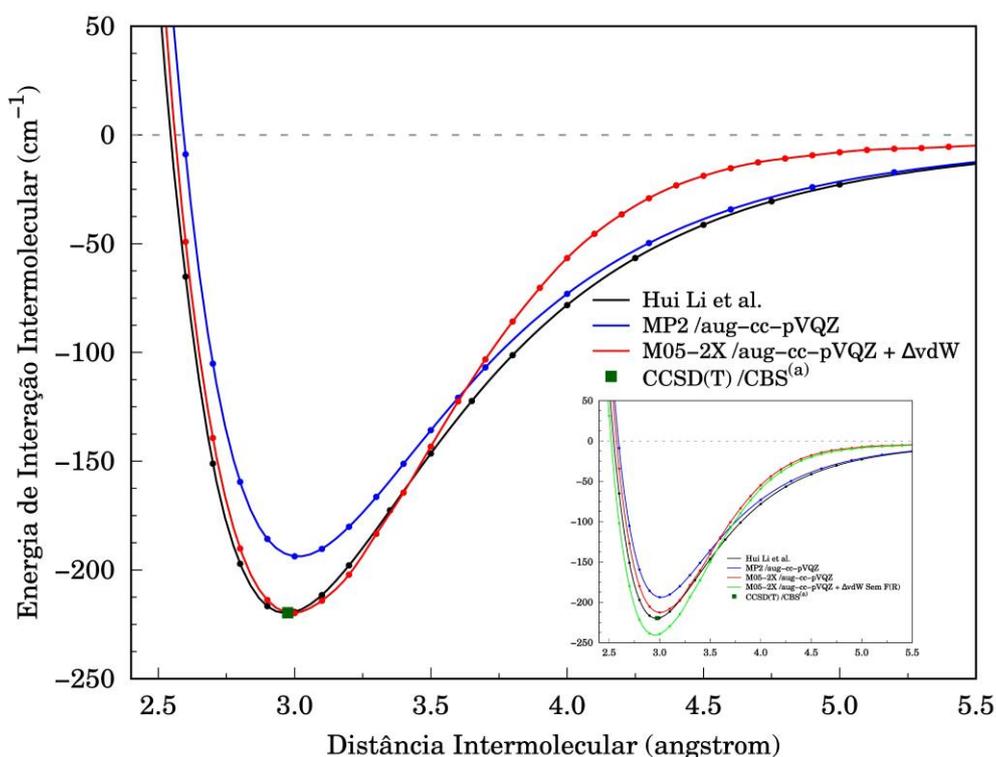
Nesse caso, os parâmetros usados foram:  $\gamma = 1 / \beta' = 0,185$  (He–CO<sub>2</sub>),  $\gamma = 1 / \beta' = 0,730$  (Ne–CO<sub>2</sub>) e  $\gamma = 1 / \beta' = 0,072$  (Ar–CO<sub>2</sub>). Na [Figura 12](#) encontram-se as CEPs nos níveis MP2/aug-cc-pVQZ e MP2/aug-cc-pVQZ +  $\Delta$ vdW para o sistema RG–CO<sub>2</sub>. Nesse sentido, obtivemos os valores corrigidos de  $D_e$ , MP2 +  $\Delta$ vdW, para o sistema He–CO<sub>2</sub> de 49,24 cm<sup>-1</sup>, Ne–CO<sub>2</sub> de 93,49 cm<sup>-1</sup>, e Ar–CO<sub>2</sub> de 195,33 cm<sup>-1</sup>. Nesse caso, obtivemos concordância com os valores de  $D_e$  de referência de aproximadamente 99,76%, para He–CO<sub>2</sub> [29], de 99,53% para Ne–CO<sub>2</sub> [122] e de 99,85% para o Ar–CO<sub>2</sub> [123].

#### 4.2.3.1 Efeitos da Correção de Dispersão DFT + $\Delta$ vdW: CEP HMDFT

Nesta seção, ampliamos a proposta de correção  $\Delta$ vdW no contexto dos funcionais da densidade, como posto na Eq. (60). Os coeficientes de dispersão  $C_6$  molecular não-empíricos, definidos pela TS-vdW [80], obtidos dos funcionais da densidade LDA, PBE e BLYP apresentaram um erro absoluto de 5,5% dos valores experimentais. Entretanto, usando PBE +  $\Delta C_6$ , quando comparada ao MP2 +  $\Delta$ vdW, obtêm-se um erro relativo médio

de 28,6%, apontando que o desempenho da correção DFT +  $\Delta$ vdW depende do tipo de funcional, assim como da função de amortecimento empregada.

Inicialmente, notamos que, dentre os funcionais HMDFT, o funcional M05-2X foi o que melhor descreveu a CEP para o sistema H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. Por exemplo, o valor de  $R_e$  obtido foi de 2,97 Å, nesse caso, em excelente acordo com o obtido em CCSD(T)/CBS (i.e., 2,97 Å). Além disso, o valor obtido para  $D_e$  foi de 212,67 cm<sup>-1</sup>, e também em bom acordo com o nível de referência, CCSD(T)/CBS (i.e., 219,65 cm<sup>-1</sup>). Nesse ponto, destacamos que, devido ao bom acordo em relação ao nível de referência, o funcional M05-2X foi o selecionado dentre os HMDFT para ser calibrado com a correção  $\Delta$ vdW [80].



**Figura 13.** CEPs corrigidas para o sistema H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. Curvas semiempírica de Hui Li *et al.* [27] (em preto), CEP MP2/aug-cc-pVQZ (em azul), CEP M05-2X/aug-cc-pVQZ +  $\Delta$ vdW (em vermelho).  $D_e = 219,65$  cm<sup>-1</sup> obtida em nível CCSD(T)/CBS (ponto quadrado em verde). O gráfico interno mostra a correção  $\Delta$ vdW sem F(R) (ver Figura A1 do apêndice).

Considerando agora a correção  $\Delta$ vdW no M05-2X (ver Figura 13), os termos do coeficiente de dispersão em diferentes ordens foram:  $\Delta C_6 = 3,369$  hartree/bohr<sup>6</sup>,  $\Delta C_8 = 18,452$  hartree/bohr<sup>8</sup> e  $\Delta C_{10} = 114,200$  hartree/bohr<sup>10</sup>, como já apresentado na seção 3.2.3. Aplicando a F(R) modificada de Wu e Yang [127] com os parâmetros de ajuste para o nível em questão (i.e.,  $\gamma = 1 / \beta' = 0,24$ ), o valor de  $D_e$  obtido foi de 219,84 cm<sup>-1</sup>. Nesse

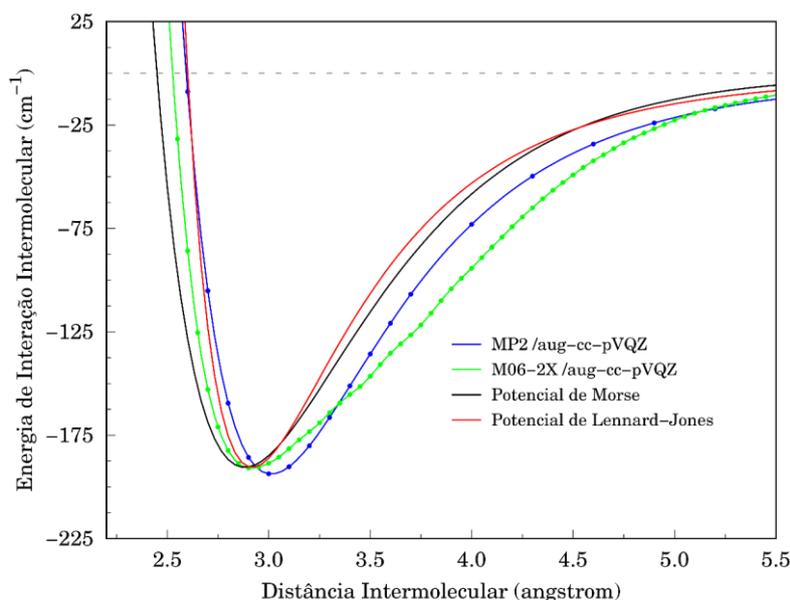
caso, comparado ao valor de  $D_e$  obtido com CCSD(T)/CBS (i.e., 219,65 cm<sup>-1</sup>), o M05-2X +  $\Delta$ vdW apresentou um erro relativo de 0,085%. Nesse ponto, também vale comentar que, embora M05-2X +  $\Delta$ vdW tenha dado um comportamento similar ao MP2 +  $\Delta$ vdW na região próxima ao mínimo, observa-se que na região de longo alcance, a correção  $\Delta$ vdW contribui menos para a energia de interação. Portanto, nessa região, o comportamento do M05-2X +  $\Delta$ vdW é semelhante ao M05-2X sem a correção.

Considerando agora o funcional M06-2X, na [Figura 14](#) observamos o comportamento não físico, ou seja, as oscilações na região de longo alcance de sua CEP. Nesse sentido, realizamos ajustes na CEP utilizando funções de potencial tipo Morse e Lennard-Jones, no intuito de obter uma curva potencial ajustadas aos dados da energia  $D_e$  e distância  $R_e$  do método. Como parâmetros de ajuste dessas funções, utilizamos os valores de  $D_e = 190,55$  cm<sup>-1</sup> e  $R_e = 2,88$  Å, obtidos no nível M06-2X. Além disso, para a função tipo Morse, utilizamos

$$V(R) = 190,55[-1 + (1 - \exp(-\beta(R - 2,882)))^2],$$

com  $\beta = 1,6$ . Para comparação, o valor de  $\beta$  foi obtido pelo ajuste da CEP de Hui Li *et al.* [27], a qual relaciona-se largura da CEP. No caso da função de Lennard-Jones, utilizamos

$$V(R) = (4)(190,55) \left[ \left( \frac{2,6}{R} \right)^{12} - \left( \frac{2,6}{R} \right)^6 \right].$$

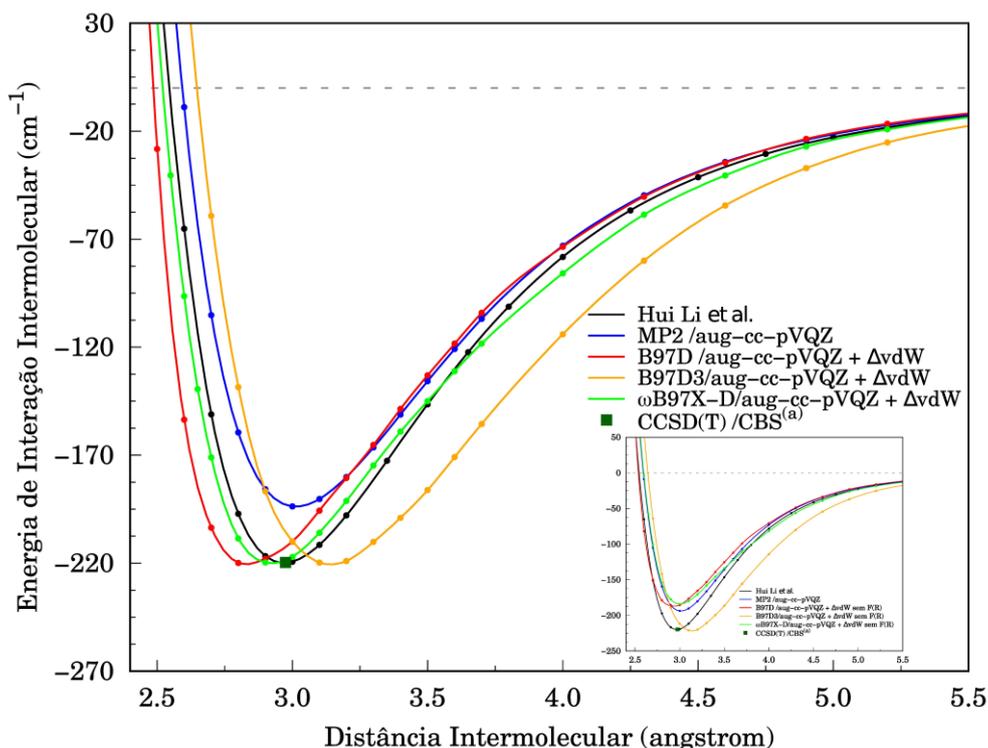


**Figura 14.** CEP para o sistema H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> no nível M06-2X ajustada com as funções-potencial de Morse e de Lennard-Jones.

Como notado na [Figura 14](#), a CEP obtida com M06-2X não apresenta o comportamento físico esperado, como no caso dos ajustes obtidos pelas funções de Morse e Lennard-Jones. Somente muito próximo do equilíbrio observamos um comportamento mais adequado para os pontos obtidos como o M06-2X. Para médio e longo alcance, o comportamento dos pontos não é descritos pelos ajustes de dois ou três parâmetros. Por exemplo, para  $R$ , o erro relativo obtido com a função de Morse foi de 33,06 %, enquanto na função de Lennard-Jones foi de 39,49%. Nesse caso, embora o funcional tenha dado resultados razoáveis na região próxima ao equilíbrio, com os diferentes ajustes, para as regiões de médio e longo alcance, os ajustes não contribuem significativamente para a melhora da CEP. Dessa forma, a correção  $\Delta_{vdW}$  não foi aplicada aos demais funcionais HMDFT que tiveram tal comportamento.

#### 4.2.3.2 Efeitos da correção DFT + $\Delta_{vdW}$ : CEP DFT-D

Nesta seção, usamos a correção  $\Delta_{vdW}$  nas CEPs obtidas com os funcionais DFT-D,  $\omega$ B97X-D, B97D e B97D3 do sistema  $H_2-CO_2$ . Embora os funcionais DFT-D possuam um termo para a energia de dispersão [50-55], incluiremos aqui uma contribuição adicional no coeficiente de dispersão, principalmente em ordens mais altas (i.e.,  $\Delta C_{n=6,8,10}$ ). Além disso, neste ponto é importante comentar que, a forma da correção do termo de dispersão que faremos é distinta daquela já incluída nos funcionais. Nesse caso, a proposta discutida aqui é de uma correção não-iterativa feita em cada um dos pontos na CEP, enquanto que, nos funcionais DFT-D, a correção é feita de forma auto-consistente. [Figura 15](#) consta as CEPs corrigidas incluindo  $F(R)$  para os funcionais DFT-D para o sistema  $H_2-CO_2$ .



**Figura 15.** CEPs reparametrizadas em nível DFT-D +  $\Delta$ vdW para o sistema  $\text{H}_2\text{-CO}_2$ . CEP de Hui Li *et al.* [35] (em preto), CEP em MP2/aug-cc-pVQZ (em azul).  $D_e = 219,65 \text{ cm}^{-1}$  obtida em nível CCSD(T)/CBS (ponto quadrado em verde). O gráfico interno mostra a correção  $\Delta$ vdW sem  $F(R)$  (ver Figura A1 do apêndice).

Inicialmente, o ajuste para a  $F(R)$  resultou nos parâmetros  $\gamma = -1 / \beta' = 0,238$  para  $\omega$ B97X-D,  $\gamma = -1 / \beta' = 0,320$  para B97D e  $\gamma = 1 / \beta' = 1,20$  para o B97D3. Comparando o  $D_e$  obtido em CCSD(T)/CBS (cc-pVQZ/cc-pV5Z) (i.e.,  $219,65 \text{ cm}^{-1}$ ), os valores obtidos com DFT-D +  $\Delta$ vdW tiveram um acordo médio de 99,98 %. Levando em conta que o termo de dispersão depende da distância  $R$ , Eq.(61), notamos que os valores de  $R_e$  tiveram leves variações com a correção DFT-D +  $\Delta$ vdW. Por exemplo, o funcional  $\omega$ B97X-D forneceu um valor de  $3,033 \text{ \AA}$ , nesse caso, após a correção  $\Delta$ vdW o valor obtido de  $R_e$  foi de  $2,925 \text{ \AA}$ .

### 4.3 Parâmetros calculados para as CEPs Corrigidas

Nesta seção, corrigimos a CEPs os termos de dispersão de acordo a metodologia  $\Delta$ vdW e utilizamos o código LEVEL [119] para resolver a equação de Schrödinger Radial. Com isso, foi possível obter os valores para a distância intermolecular de equilíbrio ( $R_e$ ), frequência vibracional harmônica ( $\omega_e$ ), correção de anarmonicidade ( $\omega_e x_e$ ), energia de dissociação de equilíbrio ( $D_e$ ) e a energia vibracional de Ponto-Zero ( $\Delta$ ZPVE) em

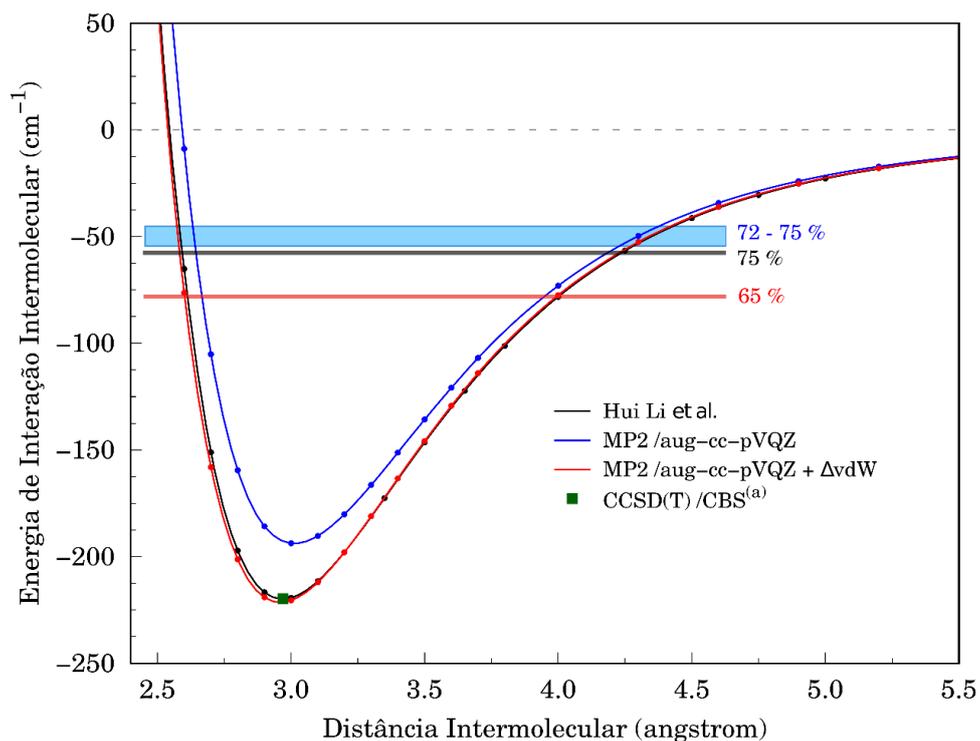
diferentes níveis para o sistema H<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub> com precisão espectroscópica. Utilizamos o valor da massa reduzida,  $\mu(\nu_3^{CO_2})$ , para a molécula de CO<sub>2</sub> obtido experimentalmente [128], nesse caso  $\mu(\nu_3^{CO_2}) = 4,363$  u.m.a.

**Tabela 8.** Valores calculados da distância intermolecular de equilíbrio ( $R_e$ ), frequência harmônica ( $\omega_e$ ), correção de anarmonicidade ( $\omega_e x_e$ ), energia de dissociação de equilíbrio ( $D_e$ ) e energia vibracional de ponto-zero ( $\Delta ZPVE$ ). Valores em Å e cm<sup>-1</sup>.

Métodos	$R_e$	$\omega_e$	$\omega_e x_e$	$D_e$	$\Delta ZPVE$
MP2 + $\Delta v dW$ /aug-cc-pVQZ	2,960	115,91	38,51	220,35	142,58
M05-2X + $\Delta v dW$ /aug-cc-pVQZ	2,992	-	-	219,72	149,33
B97D + $\Delta v dW$ /aug-cc-pVQZ	2,828	118,15	39,19	219,69	140,17
B97D3 + $\Delta v dW$ /aug-cc-pVQZ	3,142	147,12	48,11	219,52	117,70
$\omega B97X-D$ + $\Delta v dW$ /aug-cc-pVQZ	2,925	116,97	38,81	219,50	140,79

Como notado na [Tabela 8](#), os valores calculados para a anarmonicidade  $\omega_e x_e$  sugerem um considerável caráter anarmônico ao modo EDI (ver [Figura 4](#)). Além disso, encontramos dois níveis vibracionais possíveis: o fundamental, ou seja, o correspondente a energia vibracional de ponto-zero,  $\nu_0$  ( $\Delta ZPVE$ ), e o primeiro estado excitado,  $\nu_1$ . No caso da CEP obtida no nível M05-2X +  $\Delta v dW$ , encontramos apenas o nível  $\nu_0$ , sugerindo que nesse caso, a curva obtida tem um comportamento mais harmônico depois da região do ponto de mínimo, quando comparada aos demais métodos ([Figura 13](#)). Vale destacar também que, os valores encontrados de  $\Delta ZPVE$  encontram-se acima de 60 % de  $D_e$  com todos os métodos. Na [Figura 16](#) são destacados os valores de  $\Delta ZPVE$  relativos ao  $D_e$  calculados nas diferentes aproximações do MP2.

Inicialmente, para o nível MP2/aug-cc-pVQZ obtivemos o  $\Delta ZPVE$  como  $\frac{3}{4} D_e$ . Além disso, o  $\Delta ZPVE$  também foi calculado usando a correção do valor de  $\tilde{\nu}_e$  com o fator  $f_e^{H_2}$ . Nesse sentido, os valores calculados de  $\Delta ZPVE$  foram estimados entre aproximadamente 72 – 75% de  $D_e$ , como destacado em ciano na [Figura 16](#).



**Figura 16.** Estimativa da energia de ponto-zero vibracional para o sistema  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  das CEPs MP2/aug-cc-pVQZ (em azul) e MP2/aug-cc-pVQZ +  $\Delta\text{vdW}$  (em vermelho), comparadas ao  $\Delta\text{ZPVE}$  estimado de Hui Li *et al.* [35] (em preto).  $D_e = 219,65 \text{ cm}^{-1}$ .

No caso do nível MP2/aug-cc-pVQZ +  $\Delta\text{vdW}$ , o valor obtido do primeiro nível vibracional  $\nu_0$  ( $\Delta\text{ZPVE}$ ), foi de  $142,58 \text{ cm}^{-1}$ , ou 65% de  $D_e$  (i.e., de  $220,35 \text{ cm}^{-1}$ ). Nesse sentido, comparado nosso resultado ao  $\Delta\text{ZPVE}$  estimado por Hui Li *et al.* [35] (i.e.,  $\frac{3}{4} D_e$  obtido da CEP CCSD(T)), os valores calculados aqui (ver Figura 16) são ligeiramente subestimados, embora a proposta para a obtenção de  $\Delta\text{ZPVE}$  calculado das CEPs corrigidas, Eq. (59), leve em conta as particularidades das CEPs obtidas para o sistema  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  nos diferentes níveis.

## Capítulo 5: Conclusões

Nesta dissertação, estudamos o comportamento de sistemas fracamente ligados do tipo X-CO<sub>2</sub> (X = He, Ne, Ar e H<sub>2</sub>) a fim de quantificar a contribuição da energia de dispersão em curto, médio e longo alcance, utilizando diferentes métodos de estrutura eletrônica. O principal objetivo foi avaliar o quanto da energia de dispersão é levado em conta na teoria de perturbação de segunda ordem (MP2) e nos funcionais da densidade parametrizados para tratar sistemas fracamente ligados, como, por exemplo, HMDFT e DFT-D. Nossos resultados foram comparados com o nível CCSD(T) no limite CBS.

Primeiramente, calculamos e analisamos alguns parâmetros geométricos (ângulos e distâncias de equilíbrio), elétricos (momento de dipolo e polarizabilidade) e energéticos ( $D_e$ ,  $D_0$  e  $\Delta ZPVE$ ) característicos dos sistemas X-CO<sub>2</sub> na forma T nos diferentes níveis de teoria. Observamos que a aproximação MP2 utilizando bases do tipo aug-cc-pVQZ pode subestimar ou superestimar a energia de dispersão, dependendo da natureza do sistema. Por exemplo, nos sistemas He-CO<sub>2</sub>, Ne-CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, a energia total de interação é subestimada de 12 - 27% das melhores estimativas. Por outro lado, para o sistema Ar-CO<sub>2</sub>, a energia total de interação é superestimada em 3,7%. Estes resultados indicam que a aproximação MP2 falha para descrever sistemas dessa natureza, mesmo no limite CBS, requerendo, portanto, uma correção na contribuição da energia de dispersão. Assim, aplicamos a correção  $\Delta vdW$  aos resultados obtidos no nível MP2. Nesse caso, ajustamos o comportamento de médio e longo alcance das CEPs dos complexos estudados ao nível CCSD(T). A proposta metodológica da correção  $\Delta vdW$  se mostrou eficiente para corrigir a energia de dispersão e de baixo custo computacional.

Em seguida, avaliamos o desempenho dos funcionais DFT-D e HMDFT para o sistema H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>, o qual é menos fracamente ligado do que os sistemas RG-CO<sub>2</sub>. No contexto da DFT-D, apenas o B97D3/aug-cc-pVQZ aproxima-se do valor da energia de dissociação no equilíbrio ( $D_e = 202,32 \text{ cm}^{-1}$ ), que é um pouco maior do que o valor obtido pelo método MP2 ( $D_e = 192,42 \text{ cm}^{-1}$ ), enquanto o valor obtido com o CCSD(T)/CBS é de  $219,65 \text{ cm}^{-1}$ . Por outro lado, a correção D4 aplicada ao B3LYP (B3LYP-D4) leva a um valor de  $148,22 \text{ cm}^{-1}$ , calculado com a base aug-cc-pVQZ. Entretanto, este valor é de aproximadamente 10 vezes maior do que o obtido pelo B3LYP na ausência da correção D4. Considerando agora alguns funcionais da classe HMDFT, o M08-HX/aug-cc-pVQZ é aquele que melhor descreve a energia de interação do sistema no equilíbrio, porém falhando na região de longo alcance. De outro lado, o M06-2X/aug-cc-pVQZ subestima

o valor de  $D_e$  em aproximadamente  $2 \text{ cm}^{-1}$  com relação ao correspondente valor obtido com a energia MP2, também apresentando falhas na região de longo alcance da CEP. Surpreendentemente, o M05-2X/aug-cc-pVQZ fornece um valor de  $D_e = 212,67 \text{ cm}^{-1}$  e um comportamento fisicamente aceitável para CEP.

Considerando a performance dos funcionais, propusemos uma correção do tipo TS-vdW para o funcional M05-2X e recalibramos alguns funcionais DFT-D, descrevendo, assim, os sistemas estudados. Dessa forma, aplicamos a correção  $\Delta\text{vdW}$  nos funcionais B97D,  $\omega\text{B97X-D}$ , B97D3 e M05-2X. Nesse sentido, calibramos/corrigimos esses funcionais, que apresentaram resultados comparáveis àqueles obtidos nos níveis MP2/aug-cc-pVQZ, MP2/aug-ccpVQZ+ $\Delta\text{vdW}$  e CCSD(T)/CBS para o sistema  $\text{H}_2\text{-CO}_2$ .

Por fim, utilizamos as CEPs corrigidas com  $\Delta\text{vdW}$  para resolver a equação de Schrödinger associada ao movimento nuclear na direção da dissociação. Assim, determinamos as distâncias intermoleculares de equilíbrio ( $R_e$ ), frequências vibracionais harmônicas ( $\omega_e$ ), anarmonicidade ( $\omega_e x_e$ ), energias de dissociação de equilíbrio ( $D_e$ ) e energias vibracionais de ponto-zero ( $\Delta\text{ZPVE}$ ), com precisão espectroscópicas. Comparamos os resultados obtidos com parametrizações semiempíricas [33-35] e dados espectroscópicos previamente reportados [37, 124].

Por fim, observamos que, para uma descrição precisa das propriedades desses complexos, é fundamental incorporar ou corrigir os termos de dispersão em ordens mais elevadas. Em geral, esses termos não estão presentes nos níveis MP2 e HMDFT e, frequentemente, também não são contemplados no nível DFT-D. Entretanto, podemos fazer uma correção de baixo custo computacional para melhorar as CEPs calculadas com MP2 e com os funcionais B97D,  $\omega\text{B97X-D}$  e B97D3, usando a correção  $\Delta\text{vdW}$ . Dentre os funcionais HMDFT, o M05-2X é o mais recomendado, por descrever fisicamente as regiões de curto e médio alcance.

Durante a realização deste trabalho, surgiram outras questões que ainda precisam de investigação e abrem novas perspectivas. Por exemplo, (i) a análise do impacto dos coeficientes de dispersão homoatômicos ( $C_{AA}$ ) em diferentes ambientes moleculares na correção  $\Delta\text{vdW}$ ; (ii) o estudo de outras funções de amortecimento  $F(R)$ , no sentido de tratar sistemas de diferentes naturezas; e (iii) a aplicação da correção  $\Delta\text{vdW}$  no contexto da DFT para sistemas intermoleculares maiores (e.g., interação entre fullerenos e nanotubos).

## Referências

- (1) Jeffrey, G. A. Hydrogen-Bonding: An Update. *Crystallogr Rev* **1995**, *4* (3), 213–254. <https://doi.org/10.1080/08893119508039923>.
- (2) Hobza, P.; Havlas, Z. Blue-Shifting Hydrogen Bonds. *Chem Rev* **2000**, *100* (11), 4253–4264. <https://doi.org/10.1021/cr990050q>.
- (3) Dopfer, O.; Fujii, M. Probing Solvation Dynamics around Aromatic and Biological Molecules at the Single-Molecular Level. *Chem Rev* **2016**, *116* (9), 5432–5463. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00610>.
- (4) Leckband, D.; Israelachvili, J. Intermolecular Forces in Biology. *Q Rev Biophys* **2001**, *34* (2), 105–267. <https://doi.org/10.1017/S0033583501003687>.
- (5) Salvestrini, S.; Ambrosone, L.; Kopinke, F.-D. Some Mistakes and Misinterpretations in the Analysis of Thermodynamic Adsorption Data. *J Mol Liq* **2022**, *352*, 118762. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.118762>.
- (6) Foucaud, Y.; Badawi, M.; Filippov, L.; Filippova, I.; Lebègue, S. A Review of Atomistic Simulation Methods for Surface Physical-Chemistry Phenomena Applied to Froth Flotation. *Miner Eng* **2019**, *143*, 106020. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106020>.
- (7) Havenith, M.; Schwaab, G. W. Attacking a Small Beast: Ar–CO, a Prototype for Intermolecular Forces. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **2005**, *219* (8), 1053–1088. <https://doi.org/10.1524/zpch.2005.219.8.1053>.
- (8) McGuire, B. A.; Asvany, O.; Brünken, S.; Schlemmer, S. Laboratory Spectroscopy Techniques to Enable Observations of Interstellar Ion Chemistry. *Nature Reviews Physics* **2020**, *2* (8), 402–410. <https://doi.org/10.1038/s42254-020-0198-0>.
- (9) James, A.; John, C.; Melekamburath, A.; Rajeevan, M.; Swathi, R. S. A Journey toward the Heaven of Chemical Fidelity of Intermolecular Force Fields. *WIREs Computational Molecular Science* **2022**, *12* (4). <https://doi.org/10.1002/wcms.1599>.
- (10) Shariatnia, S.; Zakertabrizi, M.; Hosseini, E.; Song, K.; Jarrahbashi, D.; Asadi, A. Engineering Multimaterial Nanostructured Deposits by the Amphiphilicity Degree and Intermolecular Forces. *Adv Mater Technol* **2023**, *8* (7). <https://doi.org/10.1002/admt.202201569>.
- (11) Kaynan, O.; Hosseini, E.; Zakertabrizi, M.; Motta De Castro, E.; Pérez, L. M.; Jarrahbashi, D.; Asadi, A. Multifunctionality through Embedding Patterned Nanostructures in High-Performance Composites. *Advanced Materials* **2023**, *35* (32). <https://doi.org/10.1002/adma.202300948>.
- (12) Yang, L.; Chen, M.; Wu, T.; Niu, L.; Zeng, L.; Feng, G. Low-Temperature Electrolytes for Electrochemical Energy Storage Devices: Bulk and Interfacial Properties. *Flexible and Printed Electronics* **2023**, *8* (3), 033005. <https://doi.org/10.1088/2058-8585/acf943>.

- (13) Balapure, A.; Dutta, J. R.; Ganesan, R. Recent Advances in Semiconductor Heterojunction: A Detailed Review of Fundamentals of the Photocatalysis, Charge Transfer Mechanism, and Materials. *RSC Applied Interfaces* **2023**. <https://doi.org/10.1039/D3LF00126A>.
- (14) Mayer, C.; Moritz, R.; Kirschner, C.; Borchard, W.; Maibaum, R.; Wingender, J.; Flemming, H.-C. The Role of Intermolecular Interactions: Studies on Model Systems for Bacterial Biofilms. *Int J Biol Macromol* **1999**, *26* (1), 3–16. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(99\)00057-4](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(99)00057-4).
- (15) Mahadevi, A. S.; Sastry, G. N. Cooperativity in Noncovalent Interactions. *Chem Rev* **2016**, *116* (5), 2775–2825. <https://doi.org/10.1021/cr500344e>.
- (16) Philbin, J. P.; Haugland, T. S.; Ghosh, T. K.; Ronca, E.; Chen, M.; Narang, P.; Koch, H. Molecular van Der Waals Fluids in Cavity Quantum Electrodynamics. *J Phys Chem Lett* **2023**, 8988–8993. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.3c01790>.
- (17) (1) Nautiyal, S.; Rai, V.; Bhat, S.; Kumar, R.; Rather, M. M.; Sankar, M. *I-MOTIF DNA: SIGNIFICANCE AND FUTURE PROSPECTIVE*; 2020; Vol. 10. [www.animalmedicalresearch.org](http://www.animalmedicalresearch.org).
- (18) Abou Assi, H.; Garavís, M.; González, C.; Damha, M. J. I-Motif DNA: Structural Features and Significance to Cell Biology. *Nucleic Acids Res* **2018**, *46* (16), 8038–8056. <https://doi.org/10.1093/nar/gky735>.
- (19) Zeraati, M.; Langley, D. B.; Schofield, P.; Moye, A. L.; Rouet, R.; Hughes, W. E.; Bryan, T. M.; Dinger, M. E.; Christ, D. I-Motif DNA Structures Are Formed in the Nuclei of Human Cells. *Nat Chem* **2018**, *10* (6), 631–637. <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0046-3>.
- (20) Bulusu, G.; Desiraju, G. R. Strong and Weak Hydrogen Bonds in Protein–Ligand Recognition. *J Indian Inst Sci* **2020**, *100* (1), 31–41. <https://doi.org/10.1007/s41745-019-00141-9>.
- (21) Li, T.; Fan, W.; Sun, J.; Yu, Y.; Zhou, X.; Xie, C.; Liu, S. The Role of Weak C–H···O Hydrogen Bond in Alcohol–Water Mixtures. *Journal of Raman Spectroscopy* **2022**, *53* (9), 1551–1559. <https://doi.org/10.1002/jrs.6413>.
- (22) Hirschfelder, J. O. *Intermolecular Forces*; Interscience Publishers, 2009; Vol. 12.
- (23) Rigby, M.; Smith, E. B.; Wakeham, W. A.; Maitland, G. C. *The Forces between Molecules*; Clarendon Press and Oxford University Press, 1986.
- (24) Potapov, A. Weakly Bound Molecular Complexes in the Laboratory and in the Interstellar Medium: A Lost Interest? *Mol Astrophys* **2017**, *6*, 16–21. <https://doi.org/10.1016/j.molap.2017.01.001>.
- (25) Espinosa, E.; Alkorta, I.; Elguero, J.; Molins, E. From Weak to Strong Interactions: A Comprehensive Analysis of the Topological and Energetic Properties of the Electron Density Distribution Involving X–H···F–Y Systems. *J Chem Phys* **2002**, *117* (12), 5529–5542. <https://doi.org/10.1063/1.1501133>.

- (26) Grimme, S. Density Functional Theory with London Dispersion Corrections. *WIREs Computational Molecular Science* **2011**, *1* (2), 211–228. <https://doi.org/10.1002/wcms.30>.
- (27) Müller-Dethlefs, K.; Hobza, P. Noncovalent Interactions: A Challenge for Experiment and Theory. *Chem Rev* **2000**, *100* (1), 143–168. <https://doi.org/10.1021/cr9900331>.
- (28) Chen, J.; Peng, Q.; Peng, X.; Zhang, H.; Zeng, H. Probing and Manipulating Noncovalent Interactions in Functional Polymeric Systems. *Chem Rev* **2022**, *122* (18), 14594–14678. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00215>.
- (29) Godard Palluet, A.; Thibault, F.; Lique, F. Rotational Excitation of CO<sub>2</sub> Induced by He: New Potential Energy Surface and Scattering Calculations. *J Chem Phys* **2022**, *156* (10). <https://doi.org/10.1063/5.0085094>.
- (30) Karssemeijer, L. J.; de Wijs, G. A.; Cuppen, H. M. Interactions of Adsorbed CO<sub>2</sub> on Water Ice at Low Temperatures. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (29), 15630. <https://doi.org/10.1039/c4cp01622j>.
- (31) Porosoff, M. D.; Yan, B.; Chen, J. G. Catalytic Reduction of CO<sub>2</sub> by H<sub>2</sub> for Synthesis of CO, Methanol and Hydrocarbons: Challenges and Opportunities. *Energy Environ Sci* **2016**, *9* (1), 62–73. <https://doi.org/10.1039/C5EE02657A>.
- (32) László, B.; Baán, K.; Ferencz, Z.; Galbács, G.; Oszkó, A.; Kónya, Z.; Kiss, J.; Erdőhelyi, A. Gold Size Effect in the Thermal-Induced Reaction of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> on Titania- and Titanate Nanotube-Supported Gold Catalysts. *J Nanosci Nanotechnol* **2019**, *19* (1), 470–477. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15772>.
- (33) Ran, H.; Zhou, Y.; Xie, D. Five-Dimensional *Ab Initio* Potential Energy Surface and Predicted Infrared Spectra of H<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub> van Der Waals Complexes. *J Chem Phys* **2007**, *126* (20). <https://doi.org/10.1063/1.2735612>.
- (34) Wang, L.; Yang, M.; McKellar, A. R. W.; Zhang, D. H. Spectroscopy and Potential Energy Surface of the H<sub>2</sub>–CO<sub>2</sub> van Der Waals Complex: Experimental and Theoretical Studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9* (1), 131–137. <https://doi.org/10.1039/B614849B>.
- (35) Li, H.; Roy, P.-N.; Le Roy, R. J. Analytic Morse/Long-Range Potential Energy Surfaces and Predicted Infrared Spectra for CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>. *J Chem Phys* **2010**, *132* (21). <https://doi.org/10.1063/1.3428619>.
- (36) Weida, M. J.; Sperl, J. M.; Nesbitt, D. J.; Hutson, J. M. Signatures of Large Amplitude Motion in a Weakly Bound Complex: High-Resolution IR Spectroscopy and Quantum Calculations for He-CO<sub>2</sub>. *J Chem Phys* **1994**, *101* (10), 8351–8363. <https://doi.org/10.1063/1.468099>.
- (37) Randall, R. W.; Walsh, M. A.; Howard, B. J. Infrared Absorption Spectroscopy of Rare-Gas? CO<sub>2</sub> Clusters Produced in Supersonic Expansions. *Faraday Discuss Chem Soc* **1988**, *85*, 13. <https://doi.org/10.1039/dc9888500013>.
- (38) Konno, T.; Fukuda, S.; Ozaki, Y. Infrared Spectroscopy of Ne–<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub> and Xe–<sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>: Change in the CO<sub>2</sub> Intramolecular Potential by Formation of Rare Gas–CO<sub>2</sub> Complexes. *Chem Phys Lett* **2006**, *421* (4–6), 421–426. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.02.001>.

- (39) Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M. A Fifth-Order Perturbation Comparison of Electron Correlation Theories. *Chem Phys Lett* **1989**, *157* (6), 479–483. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(89\)87395-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(89)87395-6).
- (40) Smith, J. S.; Nebgen, B. T.; Zubatyuk, R.; Lubbers, N.; Devereux, C.; Barros, K.; Tretiak, S.; Isayev, O.; Roitberg, A. E. Approaching Coupled Cluster Accuracy with a General-Purpose Neural Network Potential through Transfer Learning. *Nat Commun* **2019**, *10* (1), 2903. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10827-4>.
- (41) Li, W.; Ni, Z.; Li, S. Cluster-in-Molecule Local Correlation Method for Post-Hartree–Fock Calculations of Large Systems. *Mol Phys* **2016**, *114* (9), 1447–1460. <https://doi.org/10.1080/00268976.2016.1139755>.
- (42) Cremer, D. Møller–Plesset Perturbation Theory: From Small Molecule Methods to Methods for Thousands of Atoms. *WIREs Computational Molecular Science* **2011**, *1* (4), 509–530. <https://doi.org/10.1002/wcms.58>.
- (43) Neese, F.; Hansen, A.; Wennmohs, F.; Grimme, S. Accurate Theoretical Chemistry with Coupled Pair Models. *Acc Chem Res* **2009**, *42* (5), 641–648. <https://doi.org/10.1021/ar800241t>.
- (44) Jurečka, P.; Šponer, J.; Černý, J.; Hobza, P. Benchmark Database of Accurate (MP2 and CCSD(T) Complete Basis Set Limit) Interaction Energies of Small Model Complexes, DNA Base Pairs, and Amino Acid Pairs. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (17), 1985–1993. <https://doi.org/10.1039/B600027D>.
- (45) Kushwaha, A.; Dhilip Kumar, T. J. Benchmarking PES-Learn’s Machine Learning Models Predicting Accurate Potential Energy Surface for Quantum Scattering. *Int J Quantum Chem* **2023**, *123* (1). <https://doi.org/10.1002/qua.27007>.
- (46) Manzhos, S.; Ihara, M. The Loss of the Property of Locality of the Kernel in High-Dimensional Gaussian Process Regression on the Example of the Fitting of Molecular Potential Energy Surfaces. *J Chem Phys* **2023**, *158* (4). <https://doi.org/10.1063/5.0136156>.
- (47) Manzhos, S.; Ihara, M. Optimization of Hyperparameters of Gaussian Process Regression with the Help of a Low-Order High-Dimensional Model Representation: Application to a Potential Energy Surface. *J Math Chem* **2023**, *61* (1), 7–20. <https://doi.org/10.1007/s10910-022-01407-x>.
- (48) Sardar, D.; Christianen, A.; Li, H.; Bohn, J. L. Four-Body Singlet Potential-Energy Surface for Reactions of Calcium Monofluoride. *Phys Rev A (Coll Park)* **2023**, *107* (3), 032822. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.107.032822>.
- (49) Mardirossian, N.; Head-Gordon, M. Thirty Years of Density Functional Theory in Computational Chemistry: An Overview and Extensive Assessment of 200 Density Functionals. *Mol Phys* **2017**, *115* (19), 2315–2372. <https://doi.org/10.1080/00268976.2017.1333644>.
- (50) Grimme, S. Semiempirical GGA-type Density Functional Constructed with a Long-range Dispersion Correction. *J Comput Chem* **2006**, *27* (15), 1787–1799. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>.

- (51) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate *Ab Initio* Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *J Chem Phys* **2010**, *132* (15). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- (52) Axilrod, B. M.; Teller, E. Interaction of the van Der Waals Type Between Three Atoms. *J Chem Phys* **1943**, *11* (6), 299–300. <https://doi.org/10.1063/1.1723844>.
- (53) MUTO, Y. Force between Nonpolar Molecules. *J. Phys. Math. Soc* **1943**, *17*, 629–631.
- (54) Goerigk, L.; Grimme, S. A Thorough Benchmark of Density Functional Methods for General Main Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent Interactions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (14), 6670. <https://doi.org/10.1039/c0cp02984j>.
- (55) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J Comput Chem* **2011**, *32* (7), 1456–1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.
- (56) Bursch, M.; Mewes, J.; Hansen, A.; Grimme, S. Best-Practice DFT Protocols for Basic Molecular Computational Chemistry\*\*. *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, *61* (42). <https://doi.org/10.1002/anie.202205735>.
- (57) Řezáč, J.; Šimová, L.; Hobza, P. CCSD[T] Describes Noncovalent Interactions Better than the CCSD(T), CCSD(TQ), and CCSDT Methods. *J Chem Theory Comput* **2013**, *9* (1), 364–369. <https://doi.org/10.1021/ct3008777>.
- (58) Tkatchenko, A.; DiStasio, R. A.; Head-Gordon, M.; Scheffler, M. Dispersion-Corrected Møller–Plesset Second-Order Perturbation Theory. *J Chem Phys* **2009**, *131* (9). <https://doi.org/10.1063/1.3213194>.
- (59) Mustroph, H. Potential-Energy Surfaces, the Born-Oppenheimer Approximations, and the Franck-Condon Principle: Back to the Roots. *ChemPhysChem* **2016**, *17* (17), 2616–2629. <https://doi.org/10.1002/cphc.201600243>.
- (60) FAZZIO, A.; CANUTO, S.; VIANNA, J. D. M. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional*; FAZZIO, A., CANUTO, S., VIANNA, J. D. M., Eds.; Editora Livraria da Física, 2018.
- (61) HEAD-GORDON, M. Quantum Chemistry and Molecular Processes. *J Phys Chem* **1996**, *100* (31), 13213–13225.
- (62) Szabó, Attila and Neil S. Ostlund. “Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory.” (1982). <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:94743139>.
- (63) Ema, I.; Ramírez, G.; López, R.; San Fabián, J.; Garcia de la Vega, J. The Challenge of *Ab Initio* Calculations of Small Neon Clusters. *ChemPhysChem* **2023**. <https://doi.org/10.1002/cphc.202300485>.
- (64) HOBZA, P.; MÜLLER-DETHLEFS, Klaus. *Non-Covalent Interactions: Theory and Experiment*; Royal Society of Chemistry, 2010.
- (65) He, Z.; Cremer, D. Analysis of Coupled Cluster Methods. II. What Is the Best Way to Account for Triple Excitations in Coupled Cluster Theory? *Theor Chim Acta* **1993**, *85* (4), 305–323. <https://doi.org/10.1007/BF01129119>.

- (66) Varandas, A. J. C. Extrapolation to the Complete Basis Set Limit without Counterpoise. The Pair Potential of Helium Revisited †. *J Phys Chem A* **2010**, *114* (33), 8505–8516. <https://doi.org/10.1021/jp908835v>.
- (67) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review* **1964**, *136* (3B), B864–B871. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- (68) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* **1965**, *140* (4A), A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- (69) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)]. *Phys Rev Lett* **1997**, *78* (7), 1396–1396. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>.
- (70) Staroverov, V. N.; Scuseria, G. E.; Tao, J.; Perdew, J. P. Comparative Assessment of a New Nonempirical Density Functional: Molecules and Hydrogen-Bonded Complexes. *J Chem Phys* **2003**, *119* (23), 12129–12137. <https://doi.org/10.1063/1.1626543>.
- (71) Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. *Phys Rev A (Coll Park)* **1988**, *38* (6), 3098–3100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.38.3098>.
- (72) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis. *Can J Phys* **1980**, *58* (8), 1200–1211. <https://doi.org/10.1139/p80-159>.
- (73) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Phys Rev B* **1988**, *37* (2), 785–789. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.785>.
- (74) Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. Exchange-Correlation Functional with Broad Accuracy for Metallic and Nonmetallic Compounds, Kinetics, and Noncovalent Interactions. *J Chem Phys* **2005**, *123* (16). <https://doi.org/10.1063/1.2126975>.
- (75) Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. Design of Density Functionals by Combining the Method of Constraint Satisfaction with Parametrization for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions. *J Chem Theory Comput* **2006**, *2* (2), 364–382. <https://doi.org/10.1021/ct0502763>.
- (76) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. 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 Functionals and 12 Other Functionals. *Theor Chem Acc* **2008**, *120* (1–3), 215–241. <https://doi.org/10.1007/s00214-007-0310-x>.
- (77) Wang, Y.; Verma, P.; Jin, X.; Truhlar, D. G.; He, X. Revised M06 Density Functional for Main-Group and Transition-Metal Chemistry. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2018**, *115* (41), 10257–10262. <https://doi.org/10.1073/pnas.1810421115>.
- (78) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Exploring the Limit of Accuracy of the Global Hybrid Meta Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Kinetics, and Noncovalent

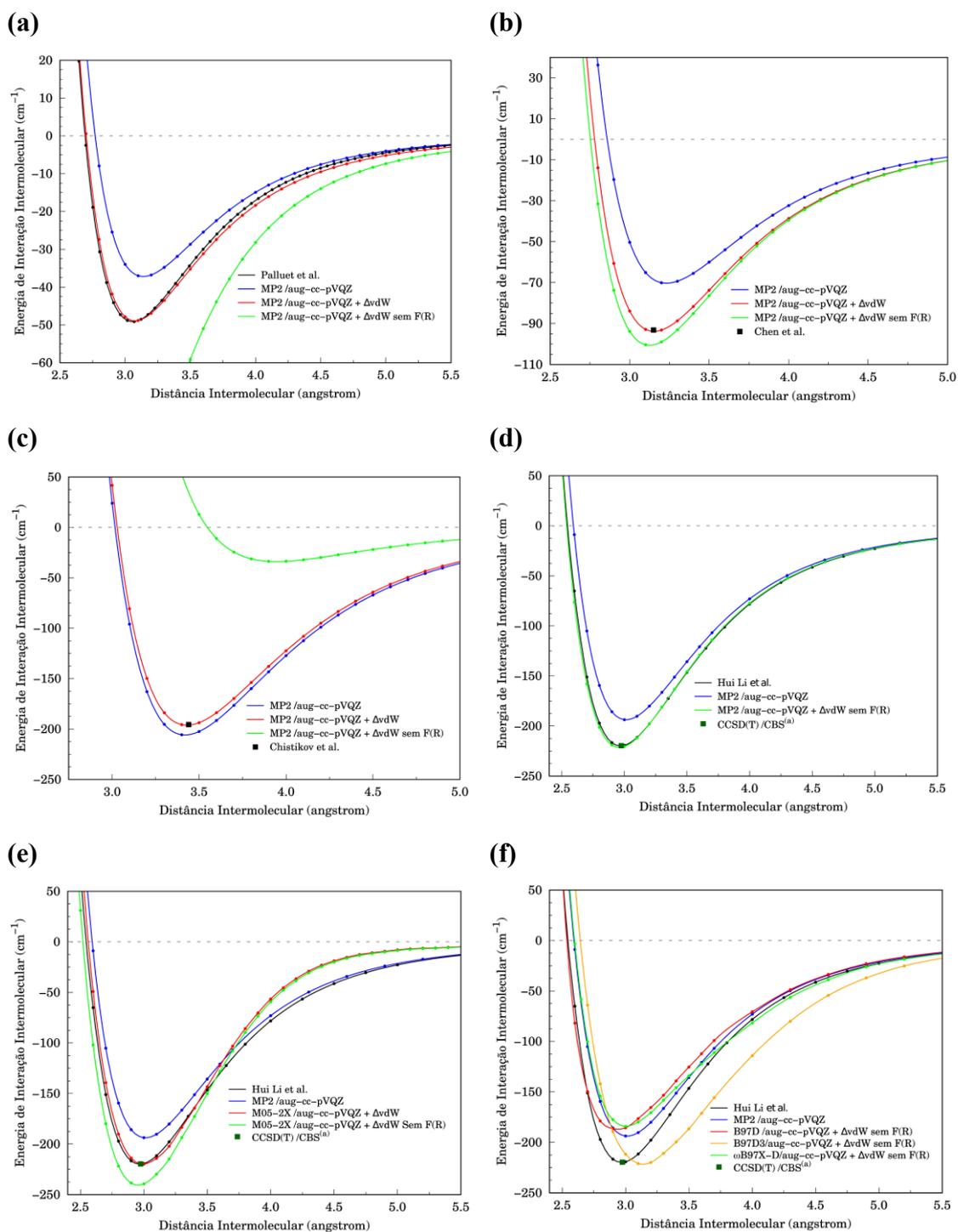
- Interactions. *J Chem Theory Comput* **2008**, *4* (11), 1849–1868. <https://doi.org/10.1021/ct800246v>.
- (79) Peverati, R.; Truhlar, D. G. Improving the Accuracy of Hybrid Meta-GGA Density Functionals by Range Separation. *J Phys Chem Lett* **2011**, *2* (21), 2810–2817. <https://doi.org/10.1021/jz201170d>.
- (80) Tkatchenko, A.; Scheffler, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. *Phys Rev Lett* **2009**, *102* (7), 073005. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.073005>
- (81) BORDAG, M. *Advances in the Casimir Effect*; OUP Oxford, 2009.
- (82) Stone, A. *The Theory of Intermolecular Forces*; Oxford University Press, 2013. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199672394.001.0001>.
- (83) Tkatchenko, A.; DiStasio, R. A.; Head-Gordon, M.; Scheffler, M. Dispersion-Corrected Møller–Plesset Second-Order Perturbation Theory. *J Chem Phys* **2009**, *131* (9). <https://doi.org/10.1063/1.3213194>.
- (84) Tkatchenko, A.; Romaner, L.; Hofmann, O. T.; Zojer, E.; Ambrosch-Draxl, C.; Scheffler, M. Van Der Waals Interactions Between Organic Adsorbates and at Organic/Inorganic Interfaces. *MRS Bull* **2010**, *35* (6), 435–442. <https://doi.org/10.1557/mrs2010.581>.
- (85) Hermann, A.; Schwerdtfeger, P. Complete Basis Set Limit Second-Order Møller–Plesset Calculations for the Fcc Lattices of Neon, Argon, Krypton, and Xenon. *J Chem Phys* **2009**, *131* (24). <https://doi.org/10.1063/1.3279303>.
- (86) Smith, D. G. A.; Burns, L. A.; Patkowski, K.; Sherrill, C. D. Revised Damping Parameters for the D3 Dispersion Correction to Density Functional Theory. *J Phys Chem Lett* **2016**, *7* (12), 2197–2203. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b00780>.
- (87) Peverati, R.; Truhlar, D. G. Quest for a Universal Density Functional: The Accuracy of Density Functionals across a Broad Spectrum of Databases in Chemistry and Physics. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2014**, *372* (2011), 20120476. <https://doi.org/10.1098/rsta.2012.0476>.
- (88) von Lilienfeld, O. A.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Sebastiani, D. Optimization of Effective Atom Centered Potentials for London Dispersion Forces in Density Functional Theory. *Phys Rev Lett* **2004**, *93* (15), 153004. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.153004>.
- (89) Vydrov, O. A.; Van Voorhis, T. Nonlocal van Der Waals Density Functional: The Simpler the Better. *J Chem Phys* **2010**, *133* (24). <https://doi.org/10.1063/1.3521275>.
- (90) Grimme, S.; Ehrlich, S.; Goerigk, L. Effect of the Damping Function in Dispersion Corrected Density Functional Theory. *J Comput Chem* **2011**, *32* (7), 1456–1465. <https://doi.org/10.1002/jcc.21759>.
- (91) Chu, X.; Dalgarno, A. Linear Response Time-Dependent Density Functional Theory for van Der Waals Coefficients. *J Chem Phys* **2004**, *121* (9), 4083–4088. <https://doi.org/10.1063/1.1779576>.

- (92) Atkins, P. W.; Barron, L. D. Rayleigh Scattering of Polarized Photons by Molecules. *Mol Phys* **1969**, *16* (5), 453–466. <https://doi.org/10.1080/00268976900100501>.
- (93) Grimme, S.; Hansen, A.; Brandenburg, J. G.; Bannwarth, C. Dispersion-Corrected Mean-Field Electronic Structure Methods. *Chem Rev* **2016**, *116* (9), 5105–5154. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00533>.
- (94) Bondi, A. Van Der Waals Volumes and Radii. *J Phys Chem* **1964**, *68* (3), 441–451. <https://doi.org/10.1021/j100785a001>.
- (95) Jurečka, P.; Černý, J.; Hobza, P.; Salahub, D. R. Density Functional Theory Augmented with an Empirical Dispersion Term. Interaction Energies and Geometries of 80 Noncovalent Complexes Compared with *Ab Initio* Quantum Mechanics Calculations. *J Comput Chem* **2007**, *28* (2), 555–569. <https://doi.org/10.1002/jcc.20570>.
- (96) Aziz, R. A.; Slaman, M. J. The Ne-Ne Interatomic Potential Revisited. *Chem Phys* **1989**, *130* (1–3), 187–194. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(89\)87048-X](https://doi.org/10.1016/0301-0104(89)87048-X).
- (97) Johnson, E. R.; Becke, A. D. A Post-Hartree–Fock Model of Intermolecular Interactions. *J Chem Phys* **2005**, *123* (2). <https://doi.org/10.1063/1.1949201>.
- (98) HERZBERG, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure*; D. van Nostrand, **1945**.
- (99) FORNARO, Teresa and Biczysko, Malgorzata and Monti, Susanna and Barone, Vincenzo. Dispersion corrected DFT approaches for anharmonic vibrational frequency calculations: nucleobases and their dimers. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, *16* (21), 10112–10128. <https://doi.org/10.1039/C3CP54724H>
- (100) Jacobsen, R. L. Johnson, R. D. Irikura, K. K. Kacker, R. N. *Anharmonic Vibrational Frequency Calculations Are Not Worthwhile for Small Basis Sets*; *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9* (2) 951–954. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ct300293a>.
- (101) Frisch, M. J.; Trucks, G.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A. Gaussian 09W, Revision A. 02; 2009.
- (102) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; others. Gaussian–16 Revision C. 01, 2019. *Gaussian Inc., Wallingford CT Search PubMed*.
- (103) Neese, F. Software Update: The <sc>ORCA</Sc> Program System—Version 5.0. *WIREs Computational Molecular Science* **2022**, *12* (5). <https://doi.org/10.1002/wcms.1606>.
- (104) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom–Atom Dispersion Corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10* (44), 6615. <https://doi.org/10.1039/b810189b>.
- (105) Caldeweyher, E.; Bannwarth, C.; Grimme, S. Extension of the D3 Dispersion Coefficient Model. *J Chem Phys* **2017**, *147* (3). <https://doi.org/10.1063/1.4993215>.

- (106) Caldeweyher, E.; Ehlert, S.; Hansen, A.; Neugebauer, H.; Spicher, S.; Bannwarth, C.; Grimme, S. A Generally Applicable Atomic-Charge Dependent London Dispersion Correction. *J Chem Phys* **2019**, *150* (15). <https://doi.org/10.1063/1.5090222>.
- (107) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate *Ab Initio* Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H–Pu. *J Chem Phys* **2010**, *132* (15). <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- (108) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Hybrid Meta Density Functional Theory Methods for Thermochemistry, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions: The MPW1B95 and MPWB1K Models and Comparative Assessments for Hydrogen Bonding and van Der Waals Interactions. *J Phys Chem A* **2004**, *108* (33), 6908–6918. <https://doi.org/10.1021/jp048147q>.
- (109) Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. Electron Affinities of the First-Row Atoms Revisited. Systematic Basis Sets and Wave Functions. *J Chem Phys* **1992**, *96* (9), 6796–6806. <https://doi.org/10.1063/1.462569>.
- (110) Boys, S. F.; Bernardi, F. The Calculation of Small Molecular Interactions by the Differences of Separate Total Energies. Some Procedures with Reduced Errors. *Mol Phys* **1970**, *19* (4), 553–566. <https://doi.org/10.1080/00268977000101561>.
- (111) Altun, A.; Neese, F.; Bistoni, G. Extrapolation to the Limit of a Complete Pair Natural Orbital Space in Local Coupled-Cluster Calculations. *J Chem Theory Comput* **2020**, *16* (10), 6142–6149. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00344>.
- (112) Liakos, D. G.; Neese, F. Improved Correlation Energy Extrapolation Schemes Based on Local Pair Natural Orbital Methods. *J Phys Chem A* **2012**, *116* (19), 4801–4816. <https://doi.org/10.1021/jp302096v>.
- (113) Ravichandran, L.; Banik, S. Performance of Different Density Functionals for the Calculation of Vibrational Frequencies with Vibrational Coupled Cluster Method in Bosonic Representation. *Theor Chem Acc* **2018**, *137* (1), 1. <https://doi.org/10.1007/s00214-017-2177-9>.
- (114) Barone, V. Anharmonic Vibrational Properties by a Fully Automated Second-Order Perturbative Approach. *J Chem Phys* **2005**, *122* (1). <https://doi.org/10.1063/1.1824881>.
- (115) Barone, V.; Biczysko, M.; Pavone, M. The Role of Dispersion Correction to DFT for Modelling Weakly Bound Molecular Complexes in the Ground and Excited Electronic States. *Chem Phys* **2008**, *346* (1–3), 247–256. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.02.036>.
- (116) DICKENSON, Gareth D and Niu, Ming Li and Salumbides, Edcel J and Komasa, Jacek and Eikema, Kjeld SE and Pachucki, Krzysztof and Ubachs, Wim Gareth D., et al. Fundamental vibration of molecular hydrogen. *Phys rev lett*, **2013**, *110* (19) 193601. <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.110.193601>
- (117) Chu, X.; Dalgarno, A. Linear Response Time-Dependent Density Functional Theory for van Der Waals Coefficients. *J Chem Phys* **2004**, *121* (9), 4083–4088. <https://doi.org/10.1063/1.1779576>.

- (118) Prigogine, I.; Rice, S. A. *Advances in Chemical Physics*; Prigogine, I., Rice, S. A., Eds.; Wiley, 1988; Vol. 74. <https://doi.org/10.1002/9780470141236>.
- (119) Le Roy, R. J. LEVEL: A Computer Program for Solving the Radial Schrödinger Equation for Bound and Quasibound Levels. *J Quant Spectrosc Radiat Transf* **2017**, *186*, 167–178. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.05.028>.
- (120) Wu, Q.; Yang, W. Empirical Correction to Density Functional Theory for van Der Waals Interactions. *J Chem Phys* **2002**, *116* (2), 515–524. <https://doi.org/10.1063/1.1424928>.
- (121) Maroulis, G.; Haskopoulos, A. Interaction Induced Dipole Moment and Polarizability in CO<sub>2</sub>···Rg, Rg=He, Ne, Ar, Kr and Xe. *Chem Phys Lett* **2001**, *349* (3–4), 335–341. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)01206-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)01206-4).
- (122) Chen, R.; Jiao, E.; Zhu, H.; Xie, D. A New *Ab Initio* Potential Energy Surface and Microwave and Infrared Spectra for the Ne–CO<sub>2</sub> Complex. *J Chem Phys* **2010**, *133* (10). <https://doi.org/10.1063/1.3454684>.
- (123) Chistikov, D. N.; Finenko, A. A.; Kalugina, Y. N.; Lokshtanov, S. E.; Petrov, S. V.; Vigin, A. A. Simulation of Collision-Induced Absorption Spectra Based on Classical Trajectories and *Ab Initio* Potential and Induced Dipole Surfaces. II. CO<sub>2</sub>–Ar Rototranslational Band Including True Dimer Contribution. *J Chem Phys* **2021**, *155* (6). <https://doi.org/10.1063/5.0060779>.
- (124) Iida, M.; Ohshima, Y.; Endo, Y. Induced Dipole Moments and Intermolecular Force Fields of Rare Gas–Carbon Dioxide Complexes Studied by Fourier-Transform Microwave Spectroscopy. *J Phys Chem* **1993**, *97* (2), 357–362. <https://doi.org/10.1021/j100104a016>.
- (125) BOHAC, E. J.; Marshall, Mark D.; Miller, R. E. *The vibrational predissociation of Ar–CO<sub>2</sub> at the state-to-state level. I. Vibrational propensity rules. J. Chem. Phys.* **1992** (97) 4890–4900. <https://doi.org/10.1063/1.463951>.
- (126) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Benchmark Databases for Nonbonded Interactions and Their Use To Test Density Functional Theory. *J Chem Theory Comput* **2005**, *1* (3), 415–432. <https://doi.org/10.1021/ct049851d>.
- (127) Wu, Q.; Yang, W. Empirical Correction to Density Functional Theory for van Der Waals Interactions. *J Chem Phys* **2002**, *116* (2), 515–524. <https://doi.org/10.1063/1.1424928>.
- (128) Du, J.-H.; Wan, L.; Wu, L.; Xu, G.; Deng, W.-P.; Liu, A.-W.; Chen, Y.; Hu, S.-M. CO<sub>2</sub> in Solid Para-Hydrogen: Spectral Splitting and the CO<sub>2</sub> ···( *o*-H<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub> Clusters. *J Phys Chem A* **2011**, *115* (6), 1040–1046. <https://doi.org/10.1021/jp108769n>.

## Apêndice



**Figura A1.** Efeito da F(R) modificada de Wu & Yang [124] na correção  $\Delta\text{vdW}$ . CEPs corrigidas para os sistemas (a) He-CO<sub>2</sub>, (b) Ne-CO<sub>2</sub>, (c) Ar-CO<sub>2</sub> e (d) H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> no nível MP2, (e) H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> no nível HMDFT e (f) H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> no nível DFT-D.