

ESTUDO DAS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS E ESPECTROSCÓPICAS DA MOLÉCULA DE BENZENO POR MEIO DE MODELAGEM COMPUTACIONAL COM O SOFTWARE ORCA

RODRIGO CARDozo¹; DINALVA SALES²

¹*Universidade Federal do Rio Grande – cardozo-rodrigo@live.com*

²*Universidade Federal do Rio Grande – dinalvaires@gmail.com*

1. INTRODUÇÃO

O benzeno, um hidrocarboneto aromático, serve como a base estrutural dessa classe de compostos, cuja fórmula molecular é C₆H₆. Ele representa a unidade fundamental dos hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs), que são compostos formados por dois ou mais anéis aromáticos condensados (Caruso e Alaburda, 2008). Os PAHs possuem uma rede hexagonal planar composta por átomos de carbono, que proporciona alta estabilidade devido à forte energia de ligação entre os átomos, dificultando sua dissipação (Omont, 1986). Esses compostos podem ser classificados com base na distribuição dos anéis aromáticos em catacondensados, quando os anéis estão linearmente conectados, e pericondensados, onde os anéis formam uma estrutura compacta. Estudos mostram que os PAHs pericondensados, com estruturas mais compactas, são mais estáveis e menos reativos (Andrews et al., 2015).

Recentemente, descobriu-se que moléculas de PAHs podem sobreviver em regiões próximas a núcleos ativos de galáxias (AGNs), apesar da radiação intensa emitida por buracos negros supermassivos (SMBHs), graças à presença de um material empoeirado que protege essas moléculas (Sales et al., 2011; Sales e Canelo, 2022). A presente pesquisa busca explorar as propriedades termodinâmicas e espectroscópicas dos PAHs em ambientes galácticos extremos, utilizando modelagem computacional para simular moléculas como o benzeno sob diversas condições de temperatura e pressão.

O trabalho foca em simular o comportamento da entropia do benzeno utilizando o software ORCA, verificando diferenças nas curvas de transformação isobárica em pressões de 1 atm, 70 atm, 80 atm e 90 atm, o que permitirá uma comparação com ambientes interestelares. Além disso, será usado o software Gabedit para análise visual de espectros infravermelhos (IR), com posterior comparação dos resultados com a literatura, para avaliar a acurácia da metodologia empregada.

2. METODOLOGIA

Para a simulação quântica da molécula de benzeno, foi utilizado o Software ORCA, que é um pacote de programa de química quântica para métodos modernos de estrutura eletrônica, incluindo Teoria do Funcional de Densidade (DFT), perturbação de muitos corpos, entre outros (Neese (2018)). Para serem feitas essas simulações, o software ORCA precisa primeiramente receber os dados das coordenadas x, y e z de cada átomo na molécula de benzeno, incorporados ao input que carrega também os valores das pressões e temperaturas que se desejam atribuir nas simulações.

Em seguida, utilizou-se a interface gráfica do Software Gabedit, integrada ao ORCA, onde foi possível gerar um arquivo de input com os dados necessários para a simulação desejada. Esse arquivo, além de conter as informações das coordenadas espaciais dos átomos de benzeno, também incorpora linhas de código para direcionar o ORCA na execução das simulações para as combinações de temperaturas e pressões fornecidos.

Depois de ser concluída a criação do input, foi utilizado o ORCA para ler esse arquivo, dando inicio ao processo de geração dos dados através dos cálculos numéricos executados pelo software. No fim dessas simulações, o ORCA criou um arquivo de output, contendo informações sobre os fenômenos quânticos e termodinâmicos envolvidos na simulação. Em seguida, esses dados foram processados pelo Gabedit para a análise dos espectros de emissão infravermelha.

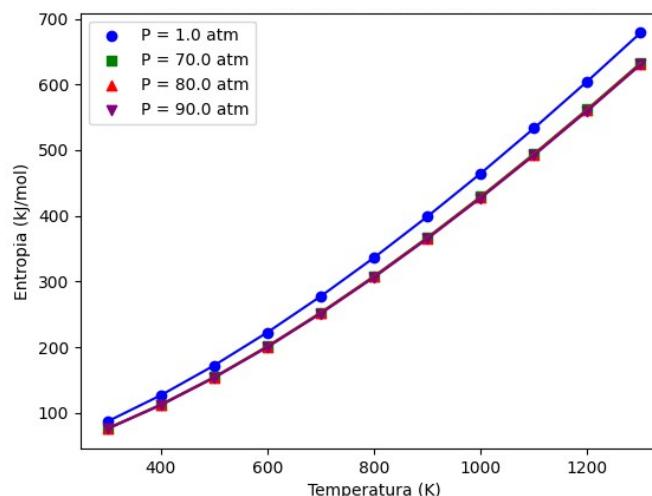
Para a criação do diagrama de fase, coletou-se dados relacionados às entropias em cada combinação dos valores fornecidos de temperatura e pressão. Foram conduzidas 44 simulações utilizando a molécula de benzeno. A molécula foi avaliada em 11 temperaturas distintas, variando de 300 K a 1300 K, para cada um dos 4 valores específicos de pressão (1 atm, 70 atm, 80 atm e 90 atm). Para a extração desses dados, foi desenvolvido um código em Python com a finalidade de filtrar as informações contidas no output, retornando como saída um arquivo contendo uma matriz com as variáveis termodinâmicas S, T e P.

Os espectros infravermelhos da molécula de benzeno foram extraídos de um output gerado a partir de um input contendo uma única combinação de temperatura e pressão (1600 K e 1 atm). Utilizando tanto o Gabedit quanto um script em Python, o objetivo foi comparar as duas abordagens de coleta e verificar a acurácia dos resultados espectrais após o tratamento dos dados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O primeiro resultado que se buscou obter está apresentado na Figura 1, a qual constitui um gráfico das quatro isóbaras consolidadas em um único diagrama de fase SxT.

Figura 1 - Diagrama de fase para o benzeno - Entropia vs. Temperatura.



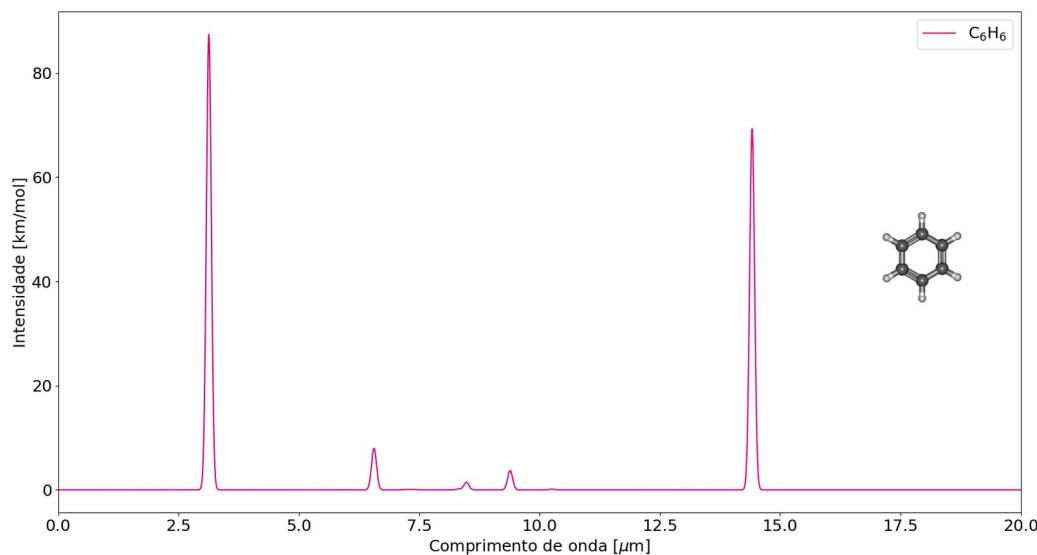
Fonte: O autor.

Analizando e comparando os comportamentos das linhas observadas no diagrama acima, podemos visualizar os seguintes pontos:

1. As *isóbaras que correspondem as três pressões diferentes da pressão atmosférica possuem um comportamento idêntico*. Essa situação pode ser atribuída à discrepância de apenas 10 atm entre as isóbaras 2, 3 e 4. Essa diferença de pressão, sendo relativamente pequena, não exerce uma influência significativa no comportamento da entropia em cada curva.
2. *Existe uma diferença observável nos comportamentos da entropia da molécula à pressão de 1 atm em comparação com as pressões maiores*. Isso pode ser justificado pelo fato de que, em pressões extremas, a molécula de benzeno possui um menor grau de liberdade, comparada a situação de pressão ambiente (1 atm). Ou seja, a entropia da molécula de benzeno acaba sendo menor por consequência do baixo nível de agitação da molécula, ao estar em uma condição de pressão que minimize a possibilidade de ocorrência de estados mais desordenados.

Outro resultado obtido se refere aos espectros de emissão infravermelha da molécula de benzeno, que podem ser visualizados na Figura 2. Comparando os dados obtidos com o trabalho de Miranda et al. (2019), verifica-se uma excelente concordância entre os resultados. Ainda, segundo esse trabalho, a faixa espectral (3.15 μm e 15.225 μm) contida no espectro pertence à região do infravermelho médio, característica das vibrações moleculares. Com isso, pode-se afirmar que os resultados derivados da aplicação da DFT revelam-se satisfatórios. Além disso, é possível identificar a presença de bandas de emissão na região de 15.225 μm , possivelmente associada à presença de benzeno em galáxias.

Figura 2 - Espectro infravermelho da molécula de benzeno.



Fonte: O autor.

4. CONCLUSÕES

Considerando a análise realizada até o momento, pode-se destacar que o software ORCA consegue ser uma poderosa ferramenta de simulações quânticas, não apenas oferecendo precisamente dados sobre a mecânica quântica molecular, mas também possibilitando a obtenção abrangente de informações termodinâmicas para uma única molécula ou sistemas moleculares. Essa capacidade facilitou a realização deste estudo preliminar, que investigou o comportamento da entropia da molécula de benzeno em condições tanto típicas quanto atípicas. Vale destacar que, para trabalhos futuros, pode-se explorar o comportamento da molécula (ou de um conjunto maior de moléculas) de benzeno envolvendo outros parâmetros termodinâmicos.

Além disso, pode-se concluir que a integração entre o ORCA e o Gabedit resulta em uma excelente forma de obter dados espectroscópicos precisos, confirmado, dessa forma, uma boa acurácia da metodologia empregada neste trabalho. Considerando análises futuras, pode-se utilizar o espectro da molécula de benzeno disponível no banco de dados do NIST (National Institute of Standards and Technology), a fim de realizar uma comparação com os resultados obtidos, conforme recomenda Miranda et al. (2019). Dessa forma, torna-se possível validar ainda mais a abordagem computacional utilizada neste artigo.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CARUSO, Miriam Solange Fernandes; ALABURDA, Janete. Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos-benzo (a) pireno: uma revisão. *Revista do Instituto Adolfo Lutz*, v. 67, n. 1, p. 1-27, 2008.

OMONT, A. Physics and chemistry of interstellar polycyclic aromatic molecules. *Astronomy and Astrophysics* (ISSN 0004-6361), vol. 164, no. 1, Aug. 1986, p. 159-178., v. 164, p. 159-178, 1986.

ANDREWS, H. et al. PAH emission at the bright locations of PDRs: The grandPAH hypothesis. *The Astrophysical Journal*, v. 807, n. 1, p. 99, 2015.

SALES, Dinalva Aires; CANELO, Carla M. AstroBioQuímica em ambientes inóspitos: estudo de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em galáxias ativas. *Cadernos de Astronomia*, v. 3, n. 2, p. 66-74, 2022.

SALES, Dinalva A. et al. The compton-thick seyfert 2 nucleus of NGC 3281: torus constraints from the 9.7 μm silicate absorption. *The Astrophysical Journal*, v. 738, n. 1, p. 109, 2011.

NEESE, Frank. Software update: the ORCA program system, version 4.0. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, v. 8, n. 1, p. e1327, 2018.

MIRANDA, Brenda Matoso Abreu et al. ESTUDO DA EMISSÃO DO BENZENO EM GALÁXIAS USANDO A TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE. *Revista Mundi Engenharia, Tecnologia e Gestão* (ISSN: 2525-4782), v. 4, n. 2, 2019.