

MODELAGEM COMPUTACIONAL DOS MODOS VIBRACIONAIS E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA MOLÉCULA DE BENZENO

RODRIGO CARDozo¹; VITOR AVELANEDA²; MATEUS PAIÃO³; JULIA FISCHER⁴; DINALVA SALES⁵

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

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

³*Universidade Federal do Rio Grande – mateuspaiao159@gmail.com*

⁴*Universidade Federal do Rio Grande – juh.fischer@gmail.com*

⁵*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). Neste contexto, a presente pesquisa tem por objetivo explorar as propriedades termodinâmicas e espectroscópicas do benzeno utilizando modelagem computacional para simular condições de temperatura (300 – 1300 K) e pressão (1 – 90 atm) associadas a esses ambientes extremos. Além disso, verificou-se o comportamento da entropia junto a curvas de transformação isobáricas e analisou-se os espectros infravermelhos (IR) em relação a resultados da literatura, para avaliar a acurácia da metodologia empregada.

2. METODOLOGIA

Para modelar e explorar as propriedades da molécula de benzeno, utilizou-se a ferramenta ORCA, que é um programa de química quântica para métodos modernos de estrutura eletrônica, perturbação de muitos corpos, entre outros (NEESE, 2018). Nele está implementada a Teoria do Funcional de Densidade (DFT), um método aproximativo que não trabalha diretamente com a função de onda total do sistema, mas utiliza a densidade eletrônica como variável para definir os componentes do seu Hamiltoniano (FIORINI, 2020).

A Tabela 1 fornece os parâmetros de entrada utilizados para as simulações quânticas desejadas.

Tabela 1: Relação dos parâmetros utilizados nos cálculos do ORCA.
Fonte: os autores.

Parâmetros de entrada	
Tipo de trabalho	Cálculo de frequências
Método	B3LYP
Função de Base	6-31G

O cálculo de frequências foi selecionado como o tipo de trabalho devido à sua relação direta com as vibrações moleculares e o espectro no infravermelho da molécula (DA ROSA, 2021). Além disso, o método B3LYP foi escolhido para a obtenção da superfície de energia potencial (PES), pois combina aspectos da teoria de Hartree-Fock (HF) com componentes derivados da DFT, proporcionando um equilíbrio satisfatório entre precisão e eficiência computacional (FIORINI, 2020; SANTIAGO, 2014).

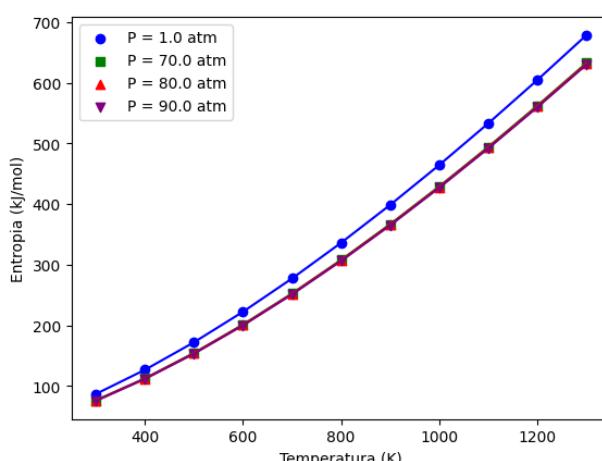
Por fim, a função de base adotada foi a 6-31G, uma vez que permite a realização de combinações lineares dos orbitais atômicos *p* dos átomos de carbono presentes na molécula. Essa abordagem, que emprega funções gaussianas nos cálculos, possibilita a solução analítica das integrais de dois elétrons, garantindo alta precisão sem comprometer significativamente a viabilidade dos cálculos (MORGON, 2001).

Além da escolha dos parâmetros de entrada descritos acima, foram definidas 11 diferentes temperaturas, variando de 300 K a 1300 K, e pressões de 1 atm, 70 atm, 80 atm e 90 atm, para que o ORCA execute as 44 simulações quânticas com a molécula de benzeno, em diferentes combinações das variáveis T e P. Dessa forma, foi possível determinar as propriedades termodinâmicas e espectroscópicas do sistema, submetido a tais condições.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O primeiro resultado que se buscou obter está apresentado na Figura 2, a qual constitui um gráfico das quatro isóbaras consolidadas em um único diagrama de Entropia x Temperatura (SxT).

Figura 1: Diagrama SxT para o benzeno - Entropia vs. Temperatura.
Fonte: os autores.

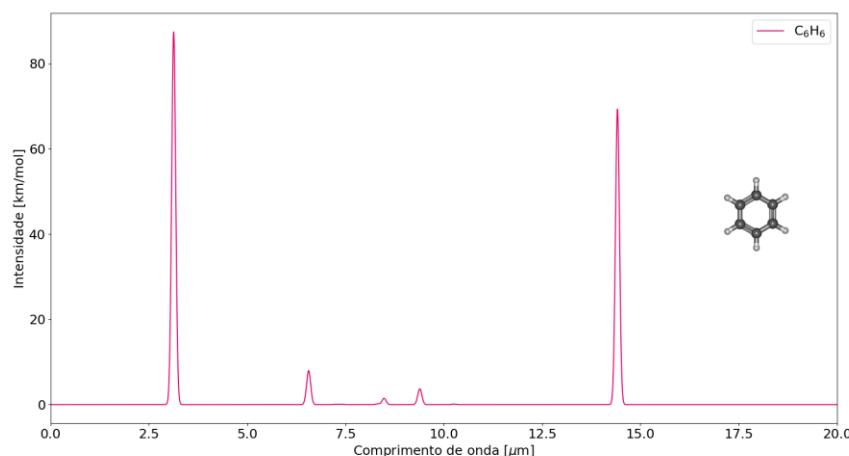


Analisando e comparando os comportamentos das linhas observadas no diagrama acima, podemos visualizar os seguintes pontos:

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 de 70 atm, 80 atm e 90 atm. 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 os de MIRANDA et al. (2019), observa-se uma grande similaridade entre os resultados. Ainda, segundo a autora, a faixa espectral (3.15 μm e 15.225 μm) contida nos espectros pertence à região do infravermelho médio, característica das vibrações moleculares.

Figura 2: Espectro infravermelho da molécula de benzeno. Fonte: os autores.



4. CONCLUSÕES

A análise termodinâmica realizada possibilitou uma compreensão detalhada do comportamento do sistema em diferentes condições de temperatura e pressão. Verificou-se que, com o aumento da temperatura, a entropia da molécula de benzeno cresce de forma contínua e previsível, refletindo a maior desordem molecular sem comprometer a estabilidade estrutural no intervalo estudado. Para explorar diferentes perturbações nos modos vibracionais, trabalhos futuros buscarão simular a molécula em condições mais extremas, a fim de avaliar até que ponto o comportamento esperado da curva de entropia se mantém e se podem surgir indícios de transições de fase.

Quanto à análise espectroscópica, esperava-se que, com o aumento da temperatura a pressão constante, ocorressem mudanças nas intensidades ou larguras dos picos de absorção devido às alterações vibracionais. A ausência desses efeitos pode estar relacionada às aproximações do ORCA em cálculos termoquímicos, como o uso das equações padrão da mecânica estatística para um gás ideal e a suposição de vibrações puramente harmônicas, aspecto também discutido por DA ROSA (2021). Para investigar essa questão, será realizado um estudo com as correções anarmônicas que o ORCA pode aplicar, utilizando métodos como a Teoria de Perturbação Vibracional de Segunda Ordem (VPT2), com o objetivo de identificar possíveis desvios nas frequências vibracionais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- CARUSO, M.S.F.; ALABURDA, J. 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, D.A; CANELO, C.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, D.A. et al. The compton-thick seyfert 2 nucleus of NGC 3281: torus constraints from the 9.7 μ m silicate absorption. **The Astrophysical Journal**, v. 738, n. 1, p. 109, 2011.
- NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 8, n. 1, p. e1327, 2018.
- FIORINI FILHO, L. **Estudo teórico das propriedades eletrônicas dos aglomerados de (SrO)n**. 2020. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Espírito Santo.
- DA ROSA, R.C. et al. Análise computacional do hidrocarboneto aromático policíclico antraceno e sua aplicação na astroquímica. **Cadernos de Astronomia**, v. 2, n. 2, p. 132-132, 2021.
- MORGON, N.H.; CUSTÓDIO, R. Funções de base: o ajuste variacional. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1-11, 2001.
- MIRANDA, B.M.A. 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.