

INVESTIGAÇÃO DOS MÉTODOS TEÓRICOS DE DFT: UM ESTUDO TERMODINÂMICO DAS MOLÉCULAS DE He, Ne, Ar, Kr, Xe, N₂, NO e NO₂

Rafaela G. Faustino¹; José de B. M. Neto²; Ricardo Costa Soares³; Raquel M. T. Fernandes⁴; Alamgir Khan⁵

¹Graduanda em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão, R. Complexo Esportivo, 30, Itapeuru-Mirim – Maranhão, Brasil. rafaela.faustino27@gmail.com

²Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial - PPGEA, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.

³Graduando em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão, Rua Leonel Carvalho, S/N, Viana – Maranhão, Brasil.

⁴Núcleo de Estudos em Química Teórica e Aplicada – NEQTA, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.

⁵Núcleo de Estudos em Química Teórica e Aplicada – NEQTA, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.

Palavras-Chave: Química computacional, Gases nobres, Propriedades moleculares.

Introdução

A Teoria do Funcional da Densidade, do inglês *Density Functional Theory (DFT)*, se estabelece como um método eficiente e preciso para o estudo da estrutura eletrônica de sistemas moleculares e sólidos. Baseada nos teoremas de Hohenberg-Kohn e nas equações de Kohn-Sham, a DFT permite que as propriedades eletrônicas de um sistema sejam determinadas a partir de sua densidade eletrônica, o que reduz o custo computacional em comparação a outros métodos quânticos que utilizam a função de onda. Dessa forma, a DFT se tornou uma das abordagens mais utilizadas para a modelagem de sistemas químicos complexos [1]. No método DFT a escolha adequada dos funcionais e conjuntos de bases é essencial para garantir a precisão dos cálculos.

Alguns dos funcionais são derivados de princípios fundamentais da mecânica quântica, enquanto outros são baseados na parametrização de funções que se alinham melhor aos dados experimentais [2]. Entre os diversos tipos de funcionais no método DFT, como os de troca e correlação, destacam-se os funcionais híbridos. Um dos funcionais mais utilizados é o B3LYP, um modelo híbrido que combina o funcional de troca de A.D. Becke com o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr [3,4]. Sua ampla utilização se deve à sua comprovada confiabilidade em prever geometrias moleculares e propriedades espectroscópicas [5].

Para avaliar a eficiência dos funcionais na previsão do comportamento molecular e da viabilidade de reações, torna-se fundamental o estudo das propriedades termodinâmicas. Entre elas, a entalpia (H), a entropia (S) e a energia livre de Gibbs (G) desempenham papel central, pois permitem inferir não apenas a estabilidade relativa dos sistemas, mas também a espontaneidade e a direção das transformações químicas [6].

O presente trabalho tem como objetivo caracterizar detalhadamente as propriedades termodinâmicas (entalpia, energia livre de Gibbs, entropia e capacidade calorífica a volume constante) das moléculas He, Ne, Ar, Kr, N₂, NO e NO₂, e avaliar comparativamente o desempenho de cinco funcionais B3LYP [3,4], PBEPBE [7,8], LSDA [9], TPSS-TPSS [10] e APFD [11] da Teoria do Funcional da Densidade nesse tipo de análise.

Material e Métodos

O presente estudo foi conduzido por meio de técnicas da Química Computacional, com o objetivo de investigar as propriedades termoquímicas e os diferentes funcionais de DFT, a partir da análise de moléculas apolares presentes na atmosfera, He, Ne, Ar, Kr, N₂, NO e NO₂.

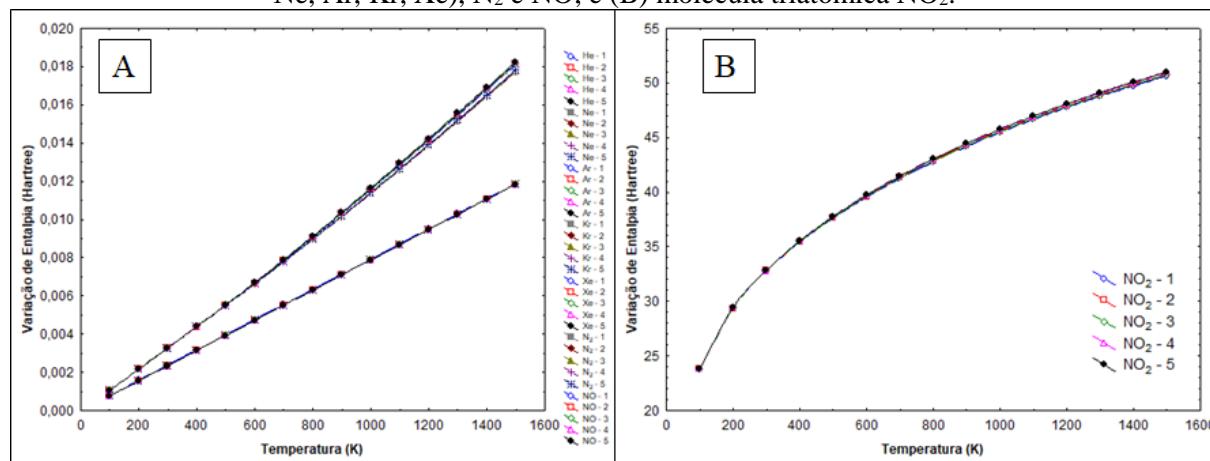
A primeira etapa da metodologia consistiu na modelagem e otimização geométrica das moléculas utilizando o software Gauss View 6 [12], a fim de assegurar as configurações estruturais e otimizações. Em seguida, os cálculos quânticos foram realizados no programa Gaussian 09W [13], utilizando o método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Com a finalidade de avaliar a eficácia e a precisão de cada abordagem, foram empregados cinco diferentes funcionais: B3LYP [3,4], PBEPBE [7,8], LSDA [9], TPSS-TPSS [10] e APFD [11]. Para a representação dos átomos, foram utilizados conjuntos de bases de Dunning, sendo a base cc-pVDZ para as moléculas de He, Ne, Ar, Kr, N₂, NO e NO₂, e a base 3-21G para o Xe, devido a limitações da primeira base para este átomo específico. Todos os cálculos foram realizados considerando uma faixa de temperatura de 0 a 1500 K para possibilitar a obtenção e a análise de parâmetros termodinâmicos fundamentais.

Resultados e Discussão

Os resultados obtidos por meio dos cálculos computacionais evidenciam um comportamento termodinâmico consistente e alinhado com os princípios fundamentais previstos para as moléculas estudadas. A avaliação das propriedades termodinâmicas entalpia (H), entropia (S) e energia livre de Gibbs (G) foi obtida em Hartree, considerando o intervalo de temperatura de 0 a 1500 K. Os cálculos foram conduzidos empregando cinco métodos da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), numerados da seguinte forma: 1 – B3LYP, 2 – LSDA, 3 – APFD, 4 – PBEPBE e 5 – TPSS-TPSS. A análise das tendências revela comportamentos distintos entre os gases nobres, de caráter monoatômico, e as moléculas diatônicas e triatônicas (N₂, NO e NO₂), ressaltando a influência da estrutura molecular sobre as propriedades termodinâmicas.

A Figura 1 apresenta a variação da entalpia (H) em função da temperatura, no intervalo de 0 K a 1500 K, considerando os cinco métodos computacionais empregados. Para facilitar a visualização, os resultados foram divididos em dois painéis: (A) gases nobres (He, Ne, Ar, Kr e Xe), juntamente com as moléculas diatônicas N₂ e NO, e (B) a molécula triatômica NO₂.

Figura 1: Variação da entalpia (H) em função da temperatura (0 K a 1500 K): (A) gases nobres (He, Ne, Ar, Kr, Xe), N₂ e NO; e (B) molécula triatômica NO₂.



Fonte: Autor, 2025.

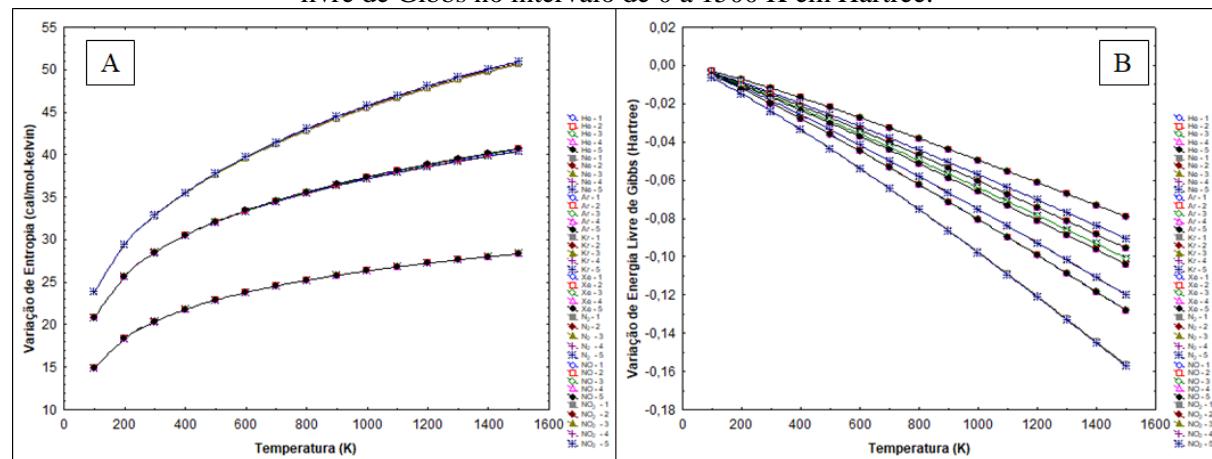
Observa-se um aumento contínuo da entalpia para todas as espécies analisadas, fenômeno que reflete o acréscimo da energia interna do sistema com a elevação da temperatura. Esse comportamento decorre da maior excitação dos graus de liberdade moleculares translacionais, rotacionais e vibracionais à medida que a energia térmica fornecida é redistribuída no sistema, resultando em um incremento progressivo da energia total.

Na Figura 1A, observa-se que a entalpia de todas as espécies aumenta progressivamente com a elevação da temperatura, resultado esperado em função do acréscimo de energia interna do sistema. Esse comportamento decorre da redistribuição da energia térmica entre os graus de

liberdade translacionais, rotacionais e vibracionais das moléculas. Para os gases nobres, a variação é praticamente linear, o que está relacionado à sua natureza monoatômica e à constância da capacidade calorífica a volume constante (C_V). Os cálculos mostraram que, independentemente do funcional empregado (B3LYP, LSDA, APFD, PBEPBE e TPSS-TPSS), todos os gases nobres (He, Ne, Ar, Kr e Xe) apresentaram exatamente o mesmo valor de C_V , igual a $2,981 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, indicando ausência de discrepâncias metodológicas nessa propriedade. Esse resultado reforça a robustez dos métodos utilizados e confirma que, para sistemas monoatômicos, não há diferenças significativas entre os funcionais na predição do comportamento termodinâmico. Na Figura 1B, observa-se a variação da entalpia exclusivamente para o NO_2 . Diferentemente dos gases nobres e das moléculas diatônicas, o NO_2 apresenta uma curvatura mais acentuada com o aumento da temperatura, evidenciando o impacto de sua maior complexidade estrutural e do número elevado de modos vibracionais. Esse efeito torna a dependência da entalpia com a temperatura mais expressiva. Assim como no painel anterior, todos os métodos mostraram resultados consistentes entre si, reforçando a confiabilidade dos cálculos e a robustez dos funcionais empregados na descrição dessa propriedade.

A Figura 2 apresenta os resultados das propriedades termodinâmicas entropia (S) no painel A e energia livre de Gibbs (G) no painel B, calculadas no intervalo de 0 a 1500 K. Os valores estão expressos em Hartree, e os cálculos foram realizados empregando cinco métodos distintos: 1 – B3LYP, 2 – LSDA, 3 – APFD, 4 – PBEPBE e 5 – TPSS-TPSS.

Figura 2: A) Variação da entropia no intervalo de 0 a 1500 K em Hartree; B) Variação de energia livre de Gibbs no intervalo de 0 a 1500 K em Hartree.



Fonte: Autor, 2025.

Na análise da Figura 2A, observa-se que a entropia aumenta continuamente com a elevação da temperatura, comportamento esperado, uma vez que o ganho de energia térmica amplia o número de microestados acessíveis ao sistema [14]. Esse crescimento está diretamente relacionado à maior liberdade de movimento molecular e à maior dispersão da energia disponível. Comparando-se as curvas, nota-se que os gases nobres (He, Ne, Ar, Kr e Xe) apresentam incrementos mais modestos na entropia, com inclinações suaves, o que reflete sua estrutura monoatômica e o número reduzido de graus de liberdade. Em contraste, moléculas como N_2 , NO e NO_2 exibem curvas mais inclinadas, indicando um aumento mais expressivo da entropia com a temperatura. Tal comportamento é atribuído ao maior número de modos vibracionais e rotacionais dessas espécies, além de sua maior capacidade calorífica (C_p), que exige maior quantidade de energia térmica para a mesma variação de temperatura. Assim como observado na análise da entalpia, os cinco métodos apresentaram resultados bastante semelhantes, sem discrepâncias significativas, confirmando a consistência dos cálculos. Já a Figura 2B ilustra a variação da energia livre de Gibbs em função da temperatura. Diferentemente da entalpia e da entropia, essa propriedade apresenta uma tendência decrescente

com o aumento da temperatura. Em termos práticos, isso indica que a espontaneidade dos processos envolvendo essas moléculas tende a aumentar à medida que a temperatura cresce, tornando-os mais favoráveis em condições energéticas elevadas. Ao comparar as espécies, observa-se que os gases nobres apresentam curvas mais lineares e suaves, enquanto moléculas como NO e NO₂ exibem quedas mais acentuadas, reflexo de sua maior complexidade estrutural e da contribuição entrópica mais significativa. Por fim, destaca-se que, assim como nas propriedades anteriores, os resultados obtidos com os diferentes funcionais apresentaram excelente convergência, sem discrepâncias relevantes, o que reforça a confiabilidade das metodologias empregadas.

Conclusões

Os dados obtidos confirmam que a variação da entropia, entalpia e energia livre de Gibbs segue as tendências termodinâmicas previstas. Observou-se que os gases nobres (He, Ne, Ar, Kr e Xe) apresentam comportamento diferenciado em relação às moléculas diatômicas e triatômicas (N₂, NO e NO₂); essa distinção está diretamente relacionada às suas características estruturais e eletrônicas, e não necessariamente ao método computacional empregado. As divergências encontradas foram restritas a casos específicos, podendo ser atribuídas a particularidades das espécies atômicas ou moleculares envolvidas, como maior complexidade estrutural ou presença de modos vibracionais adicionais. Outro aspecto relevante é que a discrepância entre os funcionais foi mínima. A proximidade dos valores calculados reforça a confiabilidade das aproximações da DFT (Teoria do Funcional da Densidade) para a predição de propriedades termodinâmicas moleculares. Assim, pode-se concluir que qualquer um dos cinco funcionais empregados (B3LYP, LSDA, APFD, PBEPBE e TPSS-TPSS) pode ser aplicado com segurança na modelagem termodinâmica dessas espécies, já que as diferenças entre eles não comprometem a interpretação dos resultados. Em síntese, o estudo evidencia que a DFT é uma ferramenta robusta para a investigação de sistemas moleculares, sendo capaz de capturar tendências fundamentais com alto grau de consistência. Isso fortalece sua aplicação em análises preditivas de propriedades termodinâmicas, mesmo em sistemas mais complexos, consolidando-a como método confiável no âmbito da química computacional.

Agradecimentos

Expresso minha profunda gratidão, primeiramente a Deus, por me guiar em cada etapa desta jornada, e à minha família, pelo incentivo incondicional. Estendo meus agradecimentos ao Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC) da Universidade Estadual do Maranhão (UEMA) e à Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão (FAPEMA) pelo subsídio da bolsa, que foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho. Agradeço imensamente ao Laboratório Planck-Boltzmann Química Teórica e Aplicada, ao Núcleo de Ensino de Química Teórica e Aplicada (NEQTA) e ao Laboratório de Físico-Química pelo suporte técnico e científico, essenciais para a realização desta pesquisa.

Referências

- [1] ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. Molecular Quantum Mechanics. 4. ed. Oxford: Oxford University Press, 2005.
- [2] GARCIA, R. D. A. Modelagem molecular (TD-DFT) aplicada à simulação de espectros UV para cinamatos com perfil de filtros solares. 2014. 60 f. Dissertação (Mestrado em Fármaco e Medicamentos) – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/9/9138/tde-11082014-162702/en.php>. Acesso em: 10 ago. 2025.
- [3] BECKE, A. D. A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *The Journal of Chemical Physics*, Melville, v. 98, n. 2, p. 1372–1377, 1993.
- [4] LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, College Park, v. 37, n. 2, p. 785, 1988.

- [5] SILVA, W. D. A. B. da. Química Computacional como Estratégia de Ensino do Conceito de Solvatação: Uma possibilidade de Construção de uma ZDP. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/bitstream/123456789/43118/1/SILVA%2C%20William%20Daniel%20Alves%20Bezerra%20da.pdf>. Acesso em: 5 fev. 2025.
- [6] SIMON, J.; MCQUARRIE, D. A. Molecular Thermodynamics. 1. ed. Sausalito: University Science Books, 1999.
- [7] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. Physical Review Letters, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
- [8] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Errata: Generalized gradient approximation made simple. Physical Review Letters, v. 78, 1997.
- [9] PARR, R. G.; YANG, W. Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. New York: Oxford University Press, 1989.
- [10] TAO, J.; PERDEW, J. P.; STAROVEROV, V. N.; SCUSERIA, G. E. Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. Physical Review Letters, College Park, v. 91, n. 14, p. 146401, 2003.
- [11] AUSTIN, A.; PETERSSON, G.; FRISCH, M. J.; DOBEK, F. J.; SCALMANI, G.; THROSSELL, K. A density functional with spherical atom dispersion terms. Journal of Chemical Theory and Computation, v. 8, p. 4989, 2012. DOI: 10.1021/ct300778e.
- [12] GAUSSVIEW. Version 6. DENNINGTON, Roy; KEITH, Todd A.; MILLAM, John M. Shawnee Mission, KS: Semichem Inc., 2016.
- [13] FRISCH, M. J. et al. Gaussian-16 Revision C.01. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2016.
- [14] ATKINS, P.; PAULA, J. Físico-química. Trad. E. C. da Silva; O. E. Barcia; M. J. E. M. Cardoso. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.