

ESTUDO COMPARATIVO DE FUNCIONAIS DE DFT APLICADOS ÀS PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE DÍMEROS

Rafaela G. Faustino¹; Aparecida H. M. do Carmo²; Ricardo C. Soares³; Olivar A. C. Junior⁴;
Raquel M. T. Fernandes⁵; Alamgir Khan⁶

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.

⁴Graduando em Licenciatura em Química, 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.

⁶Núcleo de Estudos em Química Teórica e Aplicada – NEQTA, Universidade Estadual do Maranhão, Av. Lourenço Vieira da Silva, 1000, São Luís – Maranhão, Brasil.

Palavras-Chave: Métodos teóricos, dímeros, propriedades moleculares.

Introdução

A atmosfera terrestre é composta majoritariamente por nitrogênio (78%), oxigênio (21%) e argônio (0,93%), além de pequenas concentrações de outros gases, como hélio (He), neônio (Ne), criptônio (Kr), xenônio (Xe) e espécies reativas como óxidos de nitrogênio (NO e NO₂) [1,2]. Embora presentes em baixas concentrações, essas moléculas desempenham papéis importantes em processos atmosféricos, astrofísicos e ambientais, sendo relevantes para compreender fenômenos como transporte de energia, reatividade química e efeitos climáticos [3]. Nesse contexto, a Química Computacional se apresenta como uma ferramenta fundamental para a descrição de propriedades moleculares e para a previsão do comportamento de sistemas químicos complexos. Entre os métodos disponíveis, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT, *Density Functional Theory*) tem se destacado por combinar precisão e eficiência computacional, permitindo a determinação de propriedades eletrônicas e termodinâmicas com menor custo em comparação a métodos ab initio [4,5]. A escolha adequada dos funcionais e das bases é essencial para garantir a confiabilidade dos resultados, sendo que funcionais como B3LYP [6,7], LSDA [8], PBEPBE [9,10], TPSS-TPSS [11] e APFD [12] são amplamente empregados e comparados na literatura. Um aspecto de particular interesse é o estudo de dímeros moleculares, definidos como sistemas formados pela associação de dois monômeros através de interações não covalentes. Essas interações, embora mais fracas que ligações covalentes, desempenham papel central na determinação da estabilidade, espontaneidade e propriedades energéticas de sistemas químicos [13]. O estudo de dímeros permite compreender como fatores como polarizabilidade, massa atômica e geometria molecular influenciam as forças intermoleculares, fornecendo subsídios para modelar fenômenos atmosféricos e ambientais em nível microscópico [14,15]. Assim, este trabalho tem como objetivo investigar, por meio de cálculos de DFT, as propriedades termodinâmicas de 36 dímeros formados pelas moléculas He, Ne, Ar, Kr, Xe, N₂, NO e NO₂, analisando parâmetros como entalpia de formação (ΔH_f), energia livre de Gibbs (ΔG), entropia (ΔS) e capacidade calorífica à volume constante (C_v). A avaliação comparativa entre diferentes funcionais busca verificar a robustez metodológica e oferecer bases para estudos mais amplos relacionados à atmosfera e à físico-química de sistemas moleculares.

Material e Métodos

O presente estudo foi conduzido por meio de técnicas de Química Computacional, com o objetivo de investigar as propriedades termoquímicas e avaliar o desempenho de diferentes funcionais de DFT a partir da análise de dímeros formados por moléculas apolares presentes na atmosfera: He, Ne, Ar, Kr, N₂, NO e NO₂. Ao todo, foram analisadas 36 combinações de dímeros, conforme apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Dímeros analisados.

He - He	He - Ne	He - Ar	He - Kr	He - Xe	Ne - Ne
Ne - Ar	Ne - Kr	Ne - Xe	Ar - Ar	Ar - Kr	Ar - Xe
Kr - Kr	Xe - Xe	N ₂ - N ₂	N ₂ - He	N ₂ - Ne	N ₂ - Ar
N ₂ - Kr	N ₂ - Xe	N ₂ - NO	N ₂ - NO ₂	NO - NO	NO - He
NO - Ne	NO - Ar	NO - Kr	NO - Xe	NO ₂ - NO ₂	NO ₂ - He
NO ₂ - Ne	NO ₂ - Ar	NO ₂ - Kr	NO ₂ - Xe	NO ₂ - N ₂	NO ₂ - NO

Fonte: Autor, 2025.

A primeira etapa da metodologia consistiu na modelagem e otimização geométrica dos dímeros utilizando o software GaussView 6 [16], garantindo configurações estruturais adequadas e a estabilidade das geometrias. Em seguida, os cálculos quânticos foram realizados no programa Gaussian 09W [17], empregando o método da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Para avaliar a eficácia e a precisão de cada abordagem, foram utilizados cinco funcionais diferentes: B3LYP [6,7], PBE/PBE [9,10], LSDA [8], TPSS-TPSS [11] e APFD [12]. Quanto à representação dos átomos, foram aplicados conjuntos de bases de Dunning, sendo a base cc-pVDZ para os dímeros envolvendo He, Ne, Ar, Kr, N₂, NO e NO₂, e a base 3-21G para o Xe, devido a limitações da primeira base para esse átomo específico. Todos os cálculos foram realizados considerando a temperatura de 5K, permitindo a obtenção de parâmetros termodinâmicos, como entalpia de formação (ΔH_f), variação da energia livre de Gibbs (ΔG), variação de entropia (ΔS) e capacidade calorífica à volume constante (C_v).

Resultados e Discussão

O presente estudo foi desenvolvido a partir da aplicação de métodos computacionais de Química Teórica, os quais permitem a descrição detalhada de propriedades moleculares e a análise de interações intermoleculares em nível quântico. Esse tipo de abordagem é de grande relevância, pois possibilita a obtenção de resultados consistentes com a teoria e comparáveis aos dados experimentais disponíveis na literatura, ao mesmo tempo em que reduz a necessidade de ensaios laboratoriais complexos e de alto custo.

A primeira etapa da investigação consistiu na modelagem e otimização geométrica de 36 dímeros moleculares por meio do software GaussView 6 [16], assegurando a obtenção de estruturas estáveis e energeticamente favoráveis. Essa etapa é essencial, pois garante que as propriedades avaliadas estejam associadas ao verdadeiro mínimo de energia potencial de cada sistema. Em seguida, foram realizados os cálculos quânticos no programa Gaussian 09W [17], estabelecendo-se a temperatura do sistema em 5 K, condição que permite analisar o comportamento das espécies em uma situação de baixa energia térmica, minimizando efeitos vibracionais e destacando as contribuições puramente eletrônicas das interações intermoleculares. Essa escolha metodológica é relevante porque facilita a comparação entre diferentes funcionais de DFT, uma vez que reduz as oscilações provocadas pelo aumento da temperatura. Para a descrição das interações foram aplicados cinco funcionais da Teoria do Funcional da Densidade (DFT): B3LYP (M1), LSDA (M2), APFD (M3), PBE/PBE (M4) e TPSS-TPSS (M5). Essa diversidade de métodos possibilitou avaliar a robustez e a

confiabilidade de cada abordagem, além de identificar possíveis discrepâncias no tratamento de sistemas de diferentes naturezas.

A análise inicial concentrou-se em duas propriedades fundamentais: a distância mínima de interação (D), expressa em angstrom (Å), e a energia de interação (E), em Hartree (E_h). A distância de interação fornece informações sobre a geometria de equilíbrio e a intensidade da aproximação entre as espécies, enquanto a energia de interação expressa a estabilidade relativa do sistema, indicando se a associação é energeticamente favorável (atrativa) ou desfavorável (repulsiva). Esses parâmetros representam a base para discussões mais amplas envolvendo propriedades termodinâmicas derivadas, como entalpia, energia livre de Gibbs e entropia, uma vez que estas dependem diretamente da estrutura e da energia do sistema.

Dessa forma, os resultados de D e E obtidos para cada funcional constituem um ponto de partida essencial para avaliar o desempenho metodológico e a confiabilidade dos cálculos. A Tabela 2 apresenta os valores obtidos para os dímeros formados por átomos idênticos, permitindo verificar a consistência entre os funcionais em sistemas estruturalmente mais simples e de menor complexidade eletrônica.

Tabela 2: Distância mínima de interação (D) em angstrom (Å) e energia de interação (E) em Hartree (E_h) para dímeros de átomos semelhantes.

	He - He		Ne - Ne		Ar - Ar		Kr - Kr	
	D	E	D	E	D	E	D	E
M1	1,82	-5,81	1,99	-257,81	2,76	-1055,07	2,99	-5507,51
M2	1,97	-5,73	2,13	-256,72	2,57	-1052,54	1,87	-5500,37
M3	1,85	-5,78	2,27	-257,66	2,76	-1054,82	2,99	-5507,11
M4	1,85	-5,77	2,13	-257,58	2,96	-1054,63	4,33	-5506,64
M5	1,97	-5,80	2,13	-257,82	2,57	-1055,07	4,55	-5507,25
	Xe - Xe		N ₂ + N ₂		NO + NO		NO ₂ + NO ₂	
	D	E	D	E	D	E	D	E
M1	3,08	-14406,98	3,33	-219,07	3,82	-259,82	2,31	-410,21
M2	2,04	-14395,96	3,92	-217,84	4,22	-263,82	3,23	-408,21
M3	3,34	-14406,59	4,01	-218,88	3,82	-259,92	2,31	-409,90
M4	2,04	-14404,34	3,78	-218,83	4,42	-265,85	2,31	-409,87
M5	2,00	-14404,66	3,20	-219,10	3,42	-247,42	2,31	-410,31

Fonte: Autor, 2025.

A análise dos resultados de distância de interação (D) e energia de interação (E) revela a variabilidade entre os diferentes métodos computacionais. Para os dímeros de gases nobres mais leves, como He-He e Ne-Ne, os resultados de ambas as propriedades demonstraram alta consistência. O sistema He-He, por exemplo, apresentou uma variação pequena na distância mínima de interação (D) de [1,82 ~ 1,97] (Å) e na energia de interação (E) de [-5,73 ~ -5,81] (E_h). Essa pequena discrepância sugere que os funcionais de cálculo são altamente confiáveis para a descrição dessas interações mais simples. À medida que a massa atômica e a complexidade dos sistemas aumentam, a variação dos resultados se torna mais evidente para ambas as propriedades, como por exemplo, no sistema Xe-Xe, onde variação da distância mínima de interação (D) foi de [2,0 ~ 3,08] (Å) e a energia (E) foi [-14395,96 ~ -14406,98] (E_h). Essa tendência de maior divergência é igualmente observada nos dímeros diatônicos e triatônicos, mas não é algo muito acentuado, indicando que mesmo assim há uma coerência.

É evidente que os resultados obtidos apresentaram um elevado grau de consistência entre os diferentes métodos de cálculo empregados, com variações pouco expressivas nos valores finais. Essa pequena discrepância observada demonstra que as diferenças intrínsecas entre os funcionais utilizados não provocaram alterações significativas na energia relativa dos sistemas, garantindo assim maior confiabilidade e robustez às análises realizadas. Esse comportamento sugere que, para os sistemas inicialmente estudados, a escolha do funcional não

exerce influência determinante no resultado global, permitindo certa flexibilidade metodológica sem comprometer a qualidade dos dados.

Com essa base sólida estabelecida, foi possível avançar para uma nova etapa da investigação, voltada à análise de sistemas mais complexos. Nesse ponto, buscou-se ampliar o escopo da pesquisa por meio da avaliação dos dímeros com diferentes combinações, o que permite explorar um maior número de interações intermoleculares. A Tabela 3 ilustra os resultados dos dímeros formados a partir de combinações entre os gases nobres.

Tabela 3: Distância de interação (D) em angstrom (\AA) e energia de interação (E) em Hartree (E_h) para dímeros de gases nobres.

	He - Ne		He - Ar		He - Kr		He - Xe	
	D	E	D	E	D	E	D	E
M1	2,05	-131,81	2,20	-530,44	2,35	-2756,66	2,62	-7204,00
M2	2,05	-131,22	2,33	-529,14	2,35	-2753,66	2,62	-7199,17
M3	1,94	-131,72	2,46	-530,31	2,35	-2756,44	2,62	-7203,80
M4	1,94	-131,67	2,85	-530,20	2,57	-2756,21	2,62	-7203,38
M5	1,94	-131,81	2,33	-530,44	2,57	-2756,52	2,62	-7203,57
	Ne - He		Ne - Ar		Ne - Kr		Ne - Xe	
	D	E	D	E	D	E	D	E
M1	2,05	-131,81	2,39	-656,44	2,46	-2882,66	2,54	-7331,70
M2	2,05	-131,22	2,39	-654,63	2,46	-2879,15	2,74	-7326,34
M3	1,94	-131,72	2,56	-656,25	2,64	-2882,39	2,74	-7331,43
M4	1,94	-131,67	2,22	-656,09	2,64	-2882,11	2,74	-7330,96
M5	1,94	-131,81	2,39	-656,45	2,46	-2882,52	2,74	-7331,27
	Ar - He		Ar - Ne		Ar - Kr		Ar - Xe	
	D	E	D	E	D	E	D	E
M1	2,37	-530,44	2,24	-656,43	2,84	-3281,29	3,00	-7728,56
M2	2,09	-529,13	2,24	-654,63	2,84	-3277,07	2,77	-7722,46
M3	2,66	-530,31	2,75	-656,25	2,84	-3280,96	3,00	-7728,23
M4	2,37	-530,20	2,58	-656,11	2,84	-3280,63	3,00	-7727,71
M5	2,37	-530,44	2,58	-656,45	2,84	-3281,15	3,00	-7728,12
	Kr - He		Kr - Ne		Kr - Ar		Kr - Xe	
	D	E	D	E	D	E	D	E
M1	2,63	-7206,39	2,95	-7331,71	3,02	-7728,56	3,41	-9944,47
M2	2,79	-7201,52	2,55	-7326,33	2,79	-7722,46	2,93	-9936,67
M3	2,96	-7206,17	2,95	-7331,43	3,02	-7728,23	3,65	-9944,07
M4	2,96	-7205,75	2,75	-7330,96	3,02	-7727,71	2,93	-9943,38
M5	2,47	-7205,94	2,75	-7331,27	3,02	-7728,12	2,93	-9943,84
	Xe - He		Xe - Ne		Xe - Ar		Xe - Kr	
	D	E	D	E	D	E	D	E
M1	2,63	-7206,39	2,95	-7331,71	3,02	-7728,56	3,41	-9944,47
M2	2,79	-7201,52	2,55	-7326,33	2,79	-7722,46	2,93	-9936,67
M3	2,96	-7206,17	2,95	-7331,43	3,02	-7728,23	3,65	-9944,07
M4	2,96	-7205,75	2,75	-7330,96	3,02	-7727,71	2,93	-9943,38
M5	2,47	-7205,94	2,75	-7331,27	3,02	-7728,12	2,93	-9943,84

Fonte: Autor, 2025.

Para as combinações mais leves, como He – Ne, a consistência entre os funcionais é muito alta, com a distância de interação variando apenas entre [2,05 ~ 2,05] (\AA) e a energia entre [-131,22 ~ -131,81] (E_h). A maior variação na distância mínima de interação é observada no sistema Xe-Kr, onde houve uma variação entre [2,93 ~ 3,93] (\AA) e a energia de interação [-9933,67 ~ -9944,07] (E_h). De modo geral, as energias de interação apresentam uma correlação direta com a massa atômica e a polarizabilidade dos elementos envolvidos.

Sistemas que contêm gases nobres mais pesados, como Xe e Kr, demonstram valores absolutos de energia significativamente mais altos negativamente quando comparados a dímeros de He ou Ne. A comparação entre os funcionais revelou uma consistência notável novamente. Após a etapa anterior, a investigação foi expandida novamente para sistemas mais complexos. O foco desta nova etapa é explorar as interações entre os gases nobres e moléculas diatômicas ou triatômicas (N₂, NO e NO₂). A Tabela 4 apresenta os resultados.

Tabela 4: Distância de interação (D) em angstrom (Å) e energia de interação (E) em Hartree (E_h) de dímeros formados por combinações entre gases nobres e moléculas diatômicas ou triatômicas.

	He - N ₂		He - NO		He - NO ₂	
	D	E	D	E	D	E
M1	3,33	-219,07	3,04	-132,81	3,87	-208,00
M2	3,92	-217,84	4,19	-132,08	4,51	-206,94
M3	4,01	-218,88	4,39	-132,69	2,97	-207,83
M4	3,78	-218,83	4,23	-132,65	4,90	-207,79
M5	3,20	-219,10	3,98	-132,83	4,38	-208,04
	Ne - N ₂		Ne - NO		Ne - NO ₂	
	D	E	D	E	D	E
M1	3,82	-259,82	3,77	-258,81	2,80	-334,00
M2	4,22	-263,82	4,08	-257,58	4,51	-206,94
M3	3,82	-259,92	4,08	-258,63	2,80	-333,77
M4	4,42	-265,85	4,08	-258,56	2,80	-333,70
M5	3,42	-247,42	3,92	-258,83	2,80	-334,05
	Ar - N ₂		Ar - NO		Ar - NO ₂	
	D	E	D	E	D	E
M1	2,31	-410,21	4,66	-657,42	3,65	-732,64
M2	3,23	-408,21	3,16	-655,48	3,11	-730,35
M3	2,31	-409,90	3,47	-657,20	3,43	-732,35
M4	2,31	-409,87	3,63	-657,06	4,80	-732,23
M5	2,31	-410,31	3,79	-657,44	4,05	-732,68
	Kr - N ₂		Kr - NO		Kr - NO ₂	
	D	E	D	E	D	E
M1	4,02	-2863,29	3,91	-2883,66	3,83	-2958,85
M2	3,38	-2859,72	3,30	-2880,02	3,18	-2954,87
M3	3,68	-2863,00	3,63	-2883,36	3,28	-2958,50
M4	3,85	-2862,74	3,77	-2883,09	3,46	-2958,23
M5	3,94	-2863,18	3,80	-2883,55	3,28	-2958,76
	Xe - N ₂		Xe - NO		Xe - NO ₂	
	D	E	D	E	D	E
M1	4,00	-7312,40	3,60	-7332,66	3,80	-7407,42
M2	3,60	-7306,97	3,60	-7327,16	3,40	-7401,58
M3	3,80	-7312,10	3,60	-7332,34	3,60	-7407,05
M4	4,00	-7311,98	3,80	-7331,90	3,80	-7406,61
M5	3,80	-7311,66	3,80	-7332,24	3,40	-7407,02
	N ₂ - NO		N ₂ - NO ₂		NO - NO ₂	
	D	E	D	E	D	E
M1	3,777	-239,431	3,579	-314,626	2,615	-335,040
M2	3,731	-238,136	2,607	-312,994	2,415	-332,000
M3	2,903	-239,235	3,707	-314,594	2,835	-336,140
M4	3,064	-239,182	4,882	-314,322	2,443	-333,140
M5	3,018	-239,474	4,186	-314,380	2,835	-336,140

Fonte: Autor, 2025.

Os resultados obtidos evidenciam, de forma geral, que as variações entre os funcionais empregados não se mostram acentuadas no cálculo das propriedades avaliadas, o que indica uma boa convergência metodológica e reforça a confiabilidade dos resultados. Apesar dessa proximidade entre os diferentes métodos, o funcional M2 (LSDA) apresentou maior divergência em relação aos demais, distanciando-se do padrão observado para as demais abordagens. Esse comportamento já era esperado, tendo em vista que o LSDA, por ser uma formulação mais simples da Teoria do Funcional da Densidade, tende a apresentar menor precisão quando comparado a funcionais híbridos ou meta-GGA, como o B3LYP e o TPSS-TPSS, que incorporam correções mais sofisticadas para as interações eletrônicas. Assim, a menor complexidade do LSDA explica, em parte, a discrepância encontrada, especialmente em sistemas que envolvem interações de natureza dispersiva ou diferenças significativas de polarizabilidade.

Outro aspecto relevante identificado foi o tempo de execução dos cálculos, que variou de forma significativa entre os sistemas estudados. Verificou-se que os dímeros formados por átomos idênticos apresentaram convergência mais rápida e tempos de cálculo reduzidos, em comparação com os dímeros compostos por espécies distintas, que demandaram maior esforço computacional. Esse aumento está diretamente associado às diferenças eletrônicas entre os átomos e às variações na polarizabilidade de cada espécie, fatores que tornam a convergência mais complexa e exigem refinamento adicional nos procedimentos de cálculo. Esse comportamento é particularmente importante em estudos comparativos, pois evidencia que, embora a precisão entre os métodos seja satisfatória, o custo computacional pode variar de forma expressiva dependendo da natureza do sistema modelado.

Dante desse cenário, a análise foi direcionada para a investigação detalhada das propriedades termodinâmicas fundamentais dos dímeros, com foco na entalpia de formação (ΔH_f), energia livre de Gibbs (ΔG), entropia (ΔS) e capacidade calorífica à volume constante (C_v). A determinação dessas grandezas fornece uma visão mais completa acerca da estabilidade energética, da espontaneidade dos processos e do papel das interações moleculares na dinâmica dos sistemas estudados. A entalpia de formação, por exemplo, possibilita avaliar o caráter endotérmico ou exotérmico da formação dos dímeros, enquanto a energia livre de Gibbs oferece um parâmetro direto da viabilidade termodinâmica. Já a entropia e a capacidade calorífica permitem compreender como os sistemas respondem a variações de temperatura, fornecendo informações complementares para a caracterização termodinâmica.

Essa etapa da pesquisa assume um papel crucial, pois além de fornecer uma descrição quantitativa das propriedades intrínsecas dos dímeros, permite também validar a eficácia dos métodos computacionais na previsão dessas propriedades. A comparação entre os funcionais utilizados revela em que medida cada abordagem é capaz de reproduzir tendências esperadas pela teoria e pela literatura, fornecendo subsídios para a escolha do método mais adequado em análises futuras. Nesse sentido, a robustez observada entre os métodos (com exceção da maior discrepância do LSDA) reforça a confiabilidade dos cálculos e sugere que funcionais mais sofisticados, como B3LYP, TPSS-TPSS e APFD, apresentam maior adequação para descrever sistemas de interesse atmosférico. A Tabela 5 sintetiza os resultados obtidos para a entalpia de formação (ΔH_f) dos dímeros, permitindo visualizar de maneira comparativa o desempenho dos métodos aplicados e a variação dessa propriedade em função da composição molecular dos sistemas. Essa análise inicial abre caminho para discussões mais aprofundadas sobre a correlação entre estrutura molecular, interação eletrônica e comportamento termodinâmico, consolidando a base para interpretações mais amplas a respeito do papel dessas interações no contexto atmosférico.

Tabela 5: Entalpia de formação em kJ/mol dos dímeros estudados.

	ENTALPIA DE FORMAÇÃO (KJ/MOL)				
	B3LYP	LSDA	APFD	PBEPBE	TPSS-TPSS
He - He	-13,48	-20,32	-23,33	-13,48	-14,23
He - Ne	-7,04	-60,95	-52,84	-7,15	-8,48
He - Ar	-30,65	-33,77	-39,90	-29,79	-31,40
He - Kr	-29,25	-32,57	-38,89	-27,88	-29,48
He - Xe	-6340,16	-6239,39	-5823,72	-6289,91	-6322,47
Ne - Ne	-29,49	-122,00	-112,45	-30,73	-32,99
Ne - Ar	-25,52	-72,89	-69,67	-24,54	-27,36
Ne - Kr	-34,55	-79,45	-79,06	-32,77	-35,85
Ne - Xe	-1898,02	-1916,24	10206,20	-1907,82	-1909,09
Ar - Ar	-32,66	-32,04	-36,81	-30,04	-32,55
Ar - Kr	-40,79	-37,48	-44,48	-37,05	-39,68
Ar - Xe	-6551,60	-6529,96	5588,35	-6561,06	-6557,48
Kr - Kr	-40,00	-35,84	-43,31	-35,31	-37,73
Xe - Xe	-109,54	-75,02	24174,69	-100,35	-104,05
N₂ - N₂	-54,154	-55,889	433,727	-62,132	-51,817
N₂ - He	-26,60	-34,37	-26,32	-30,70	-25,40
N₂ - Ne	-26,50	-81,67	-62,51	-30,91	-25,33
N₂ - Ar	-86,73	-75,49	-84,70	-87,93	-84,90
N₂ - Kr	-26,67	-36,34	-27,92	-30,35	-25,07
N₂ - Xe	-1837,50	10477,30	10297,46	-1856,55	-1852,23
N₂ - NO	-94,67	-52,57	-87,45	-94,56	-86,21
N₂ - NO₂	-153,80	-154,32	-134,10	-178,68	-167,29
NO - NO	-64,29	159,32	-88,99	34,18	10,86
NO - He	-33,45	-14,16	-32,69	-36,83	-31,89
NO - Ne	-32,99	-62,09	-68,74	-36,89	-31,62
NO - Ar	-100,28	-80,18	-93,92	-113,26	-109,19
NO - Kr	-43,50	-16,51	-34,07	-47,11	-42,18
NO - Xe	-2261,81	-2203,21	9879,39	-2288,35	-2284,36
NO₂ - NO₂	-159,21	-51,06	-173,97	-70,47	-85,92
NO₂ - He	-128,33	-134,59	-118,34	-149,36	-142,98
NO₂ - Ne	-125,87	-175,18	-151,34	-146,00	-141,00
NO₂ - Ar	-128,206	-134,33	-117,46	-148,27	-142,55
NO₂ - Kr	-128,09	-134,92	-118,66	-148,14	-142,30
NO₂ - Xe	-3330,29	-3269,86	8817,44	-3352,03	-3349,52
NO₂ - N₂	-153,79	-154,32	-134,10	-178,68	-167,29
NO₂ - NO	-194,08	-41,877	-202,59	-123,78	-143,36

Fonte: Autor, 2025.

Os resultados mostraram que os funcionais PBEPBE e TPSS-TPSS apresentaram valores de entalpia de formação próximos e ligeiramente menos negativos, indicando maior consistência. O B3LYP forneceu valores intermediários, atuando como abordagem conservadora. Já LSDA e APFD exibiram maior discrepância em relação aos demais, com desvios significativos em alguns sistemas. Para compreender a espontaneidade dos processos, a análise da energia livre de Gibbs (ΔG) torna-se essencial, conforme ilustrado na Tabela 6.

Tabela 6: Variação da energia livre de gibbs em kJ/mol dos dímeros estudados.

	VARIAÇÃO ENERGIA LIVRE DE GIBBS (KJ/MOL)				
	B3LYP	LSDA	APFD	PBEPBE	TPSS-TPSS
He - He	-3,48	-3,37	-3,63	-3,53	-3,46
He - Ne	-2,49	-2,32	-2,59	-2,53	-2,49
He - Ar	-3,55	-3,40	-3,65	-3,53	-3,49
He - Kr	-3,20	-3,06	-3,31	-3,19	-3,15
He - Xe	-3,53	-3,45	-3,72	-3,45	-3,55
Ne - Ne	-3,00	-2,90	-3,09	-3,01	-2,98
Ne - Ar	-3,05	-2,94	-3,13	-3,05	-3,02
Ne - Kr	-1,98	-1,87	-2,03	-1,95	-1,94
Ne - Xe	-2,17	-2,08	-2,21	-2,15	-2,15
Ar - Ar	-1,57	-1,47	-1,60	-1,54	-1,53
Ar - Kr	-1,42	-1,33	-1,46	-1,39	-1,39
Ar - Xe	-1,39	-1,33	-1,42	-1,37	-1,38
Kr - Kr	-1,15	-1,08	-1,18	-1,13	-1,13
Xe - Xe	-1,33	-1,29	-1,36	-1,31	-1,32
N₂ - N₂	-1,872	-1,654	-1,961	-1,861	-1,749
N₂ - He	-0,71	-0,67	-0,92	-0,71	-0,84
N₂ - Ne	-0,73	-0,69	-0,79	-0,73	-0,70
N₂ - Ar	-2,93	-2,78	-3,00	-2,89	-2,86
N₂ - Kr	-0,92	-0,70	-0,91	-0,90	-0,87
N₂ - Xe	61,71	61,74	61,77	61,74	61,72
N₂ - NO	60,44	61,04	59,83	61,75	61,84
N₂ - NO₂	-8,07	-7,97	-8,36	-8,16	-8,00
NO - NO	75,11	71,31	65,92	62,54	62,65
NO - He	59,22	56,50	59,29	59,25	59,19
NO - Ne	61,34	61,40	61,30	61,33	61,36
NO - Ar	59,37	59,86	59,35	59,44	59,44
NO - Kr	71,18	65,98	71,72	71,06	70,68
NO - Xe	62,77	64,44	62,93	62,69	62,42
NO₂ - NO₂	80,20	78,52	76,55	80,77	77,14
NO₂ - He	-7,14	-7,27	-7,33	-7,16	-7,00
NO₂ - Ne	-7,71	-7,62	-7,88	-7,72	-7,59
NO₂ - Ar	-7,37	-7,31	-7,54	-7,42	-7,30
NO₂ - Kr	-7,31	-7,31	-7,49	-7,37	-7,23
NO₂ - Xe	-6,70	-6,78	-6,86	-6,71	-6,51
NO₂ - N₂	-8,07	-7,97	-8,36	-8,16	-8,00
NO₂ - NO	76,54	76,53	76,04	77,49	77,53

Fonte: Autor, 2025.

Ao contrário da entalpia de formação, a energia livre de Gibbs (ΔG) apresentou pouca variação entre os funcionais, indicando maior robustez metodológica e menor influência da escolha do método. Em seguida, a Tabela 7 mostra os resultados da variação de entropia (ΔS) dos dímeros estudados.

Tabela 7: Variação de entropia em kJ/mol dos dímeros estudados.

	VARIAÇÃO DE ENTROPIA (cal/mol-kelvin)				
	B3LYP	LSDA	APFD	PBEPBE	TPSS-TPSS
He - He	6,53	6,53	6,53	6,53	6,53
He - Ne	5,12	5,12	5,12	5,12	5,12
He - Ar	4,99	4,99	4,99	4,99	4,99
He - Kr	4,77	4,77	4,77	4,77	4,77
He - Xe	5,74	5,74	5,74	5,74	5,74
Ne - Ne	7,76	7,491	7,76	7,76	7,76
Ne - Ar	5,94	5,94	5,94	5,94	5,94
Ne - Kr	6,02	6,02	6,02	6,02	6,02
Ne - Xe	5,96	5,96	5,96	5,96	5,96
Ar - Ar	7,14	7,14	7,14	7,14	7,14
Ar - Kr	5,96	5,96	5,96	5,96	5,96
Ar - Xe	5,86	5,86	5,86	5,86	5,86
Kr - Kr	7,58	7,58	7,58	7,58	7,58
Xe - Xe	7,89	7,89	7,89	7,89	7,89
N₂ - N₂	8,27	8,30	8,25	8,35	8,33
N₂ - He	4,13	4,15	8,26	4,17	4,15
N₂ - Ne	5,08	5,10	4,11	5,12	5,11
N₂ - Ar	6,90	6,92	5,07	6,94	6,93
N₂ - Kr	5,53	5,55	6,90	5,57	5,56
N₂ - Xe	-26,07	-26,06	-26,15	-26,03	-26,00
N₂ - NO	-24,02	-24,28	-23,77	-24,70	-24,73
N₂ - NO₂	10,21	10,22	9,11	10,32	10,32
NO - NO	-33,70	-28,706	-26,702	-15,71	-15,71
NO - He	-26,69	-22,46	-26,70	-26,68	-26,62
NO - Ne	-21,67	-21,67	-21,69	-21,63	-21,63
NO - Ar	-23,53	-25,89	-25,60	-25,57	-25,56
NO - Kr	-27,35	-21,14	-27,83	-27,22	-26,89
NO - Xe	-25,46	-26,74	-25,63	-25,36	-25,11
NO₂ - NO₂	-31,56	-30,96	-29,32	-28,16	-22,93
NO₂ - He	6,78	6,78	6,74	6,86	6,87
NO₂ - Ne	9,51	9,50	9,46	9,58	9,58
NO₂ - Ar	9,16	9,15	9,10	9,23	9,24
NO₂ - Kr	9,27	9,29	9,18	9,36	9,37
NO₂ - Xe	10,30	10,29	10,25	10,37	10,38
NO₂ - N₂	10,21	10,22	10,15	10,32	10,32
NO₂ - NO	-19,37	-19,572	-19,25	-20,19	-20,05

Fonte: Autor, 2025.

A variação da entropia (ΔS) foi positiva na maioria dos sistemas, indicando que a formação de diversos dímeros está associada ao aumento da desordem e, portanto, pode favorecer a espontaneidade em certas condições de temperatura. As diferenças entre os funcionais de DFT foram mínimas, mantendo-se em uma faixa estreita. Por fim, avaliou-se a capacidade calorífica à volume constante (C_v), apresentada na Tabela 8.

Tabela 8: Variação de C_v em kJ/mol dos dímeros estudados.

	VARIAÇÃO DE C_v (cal/mol-kelvin)				
	B3LYP	LSDA	APFD	PBEPBE	TPSS-TPSS
N₂ - Kr	2,95	2,98	2,64	2,92	2,94
N₂ - NO	-0,15	-0,21	-0,04	-0,39	-0,39
N₂ - NO₂	4,95	4,97	4,96	4,97	4,97
NO - NO	-2,89	-0,95	-2,68	4,94	4,93
NO - Kr	2,98	2,97	2,76	0,99	0,99
NO₂ - NO₂	-7,30	-7,19	-6,97	-5,73	-1,80
NO₂ - He	2,98	2,98	2,98	1,99	2,98
NO₂ - Ne	2,98	2,98	2,98	1,99	2,98
NO₂ - Ar	2,96	2,98	2,93	1,98	2,98
NO₂ - Kr	2,83	2,98	2,68	1,93	2,95
NO₂ - Xe	2,98	2,98	2,98	1,99	2,98
NO₂ - N₂	4,95	4,97	4,96	3,97	4,97
NO₂ - NO	0,80	0,74	0,87	0,61	0,61

Fonte: Autor, 2025.

Os resultados obtidos para a capacidade calorífica a volume constante (C_v) evidenciam um padrão bem definido para os dímeros formados exclusivamente por gases nobres e suas combinações cruzadas (por exemplo, He – He, He – Ne, Ne – Ar, Xe – Kr). Nesses casos, todos os funcionais empregados forneceram o mesmo valor de 0,99 cal/mol-kelvin, sem qualquer discrepância entre os métodos. Esse comportamento uniforme está diretamente relacionado à simplicidade estrutural e eletrônica dessas espécies, já que se tratam de átomos monoatômicos de baixa polarizabilidade, cujo C_v reflete apenas graus de liberdade translacionais, apresentando, portanto, robustez metodológica. Porém há casos mais complexos onde há variações entre os funcionais mais evidentes, por exemplo, no sistema N₂ – Kr foi possível observar pequenas diferenças, sendo o funcional APFD o que mais se afastou dos demais, apresentando valor de 2,64 contra aproximadamente 2,95 – 2,98 nos outros métodos. Isso sugere que a inclusão de correções de dispersão nesse funcional altera levemente a descrição do sistema. Outro exemplo expressivo é o NO₂ – NO₂, que apresentou valores negativos em todos os métodos, mas com grande variação de intensidade de -7,30 em B3LYP até -1,80 em TPSS-TPSS, demonstrando forte dependência da escolha metodológica. Casos intermediários também chamam atenção. No sistema NO₂ – Ar, o PBEPBE destoou dos demais, fornecendo 1,98, enquanto os outros métodos mantiveram valores próximos a 2,98. De forma geral, a análise de C_v mostra que, enquanto a maioria dos sistemas simples (especialmente gases nobres e alguns dímeros com N₂) apresentou consistência notável entre os métodos, sistemas mais complexos, em especial os envolvendo NO e NO₂, revelaram-se muito mais sensíveis à escolha do funcional. Nesses casos, a discrepância não apenas altera os valores numéricos, mas pode até inverter o sinal da propriedade, como observado em NO–NO. Isso indica que, para dímeros contendo moléculas com maior anisotropia eletrônica e modos vibracionais ativos, é necessária cautela na interpretação e, idealmente, a validação cruzada com mais de um funcional, a fim de garantir maior confiabilidade nos resultados.

Conclusões

Os resultados obtidos neste estudo evidenciaram que a aplicação de diferentes funcionais de DFT na análise de 36 dímeros atmosféricos permitiu uma descrição consistente das interações intermoleculares e das propriedades termodinâmicas fundamentais. As variações entre os métodos foram, em sua maioria, pouco expressivas, o que demonstra a robustez das abordagens utilizadas. Contudo, o funcional LSDA destacou-se por apresentar maior

discrepância em relação aos demais, confirmando sua limitação na descrição de sistemas mais complexos, especialmente aqueles com contribuições dispersivas relevantes. A análise das propriedades de distância e energia de interação mostrou que a massa atômica e a polarizabilidade exercem papel decisivo na intensidade das interações, com dímeros envolvendo gases nobres mais pesados apresentando energias de ligação mais negativas. Em termos termodinâmicos, a entalpia de formação (ΔH_f) e a energia livre de Gibbs (ΔG) forneceram informações complementares sobre a estabilidade e a espontaneidade dos sistemas, revelando que a maioria dos processos de formação é energeticamente favorável. Já a entropia (ΔS) e a capacidade calorífica (C_v) mostraram-se particularmente sensíveis às diferenças estruturais, com maiores variações em moléculas poliatómicas como NO e NO₂. De modo geral, a consistência entre os funcionais reforça a confiabilidade dos cálculos realizados e valida o emprego de métodos híbridos e meta-GGA, como B3LYP, TPSS-TPSS e APFD, como opções mais adequadas para estudos aplicados à atmosfera. A pesquisa, portanto, contribui para o entendimento das interações moleculares em nível quântico, fornecendo subsídios relevantes para modelagens mais amplas que visam compreender processos atmosféricos e propriedades de sistemas moleculares em diferentes condições de temperatura.

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 Laboratório de Físico-Química e ao Núcleo de Ensino de Química Teórica e Aplicada (NEQTA) pelo suporte técnico e científico, essenciais para a realização desta pesquisa.

Referências

- [1] SEINFELD, J. H.; PANDIS, S. N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2016.
- [2] HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. *Inorganic Chemistry*. 4. ed. Inglaterra: Pearson Education Limited, 2012.
- [3] ATKINS, P. W.; SHRIVER, D. F. *Química Inorgânica*. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.
- [4] ATKINS, P. W.; FRIEDMAN, R. *Molecular Quantum Mechanics*. 4. ed. Oxford: Oxford University Press, 2005.
- [5] CRAMER, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2004.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] PARR, R. G.; YANG, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. New York: Oxford University Press, 1989.
- [9] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 77, n. 18, p. 3865-3868, 1996.
- [10] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Errata: Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, v. 78, 1997.
- [11] 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.

[12] 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.

[13] SACRAMENTO, B. S. Avaliação das Interações Não Covalentes em Dímeros de Monóxido de Carbono e de Formaldeído. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2022.

[14] HUHEEY, J. E.; KEITER, E. A.; KEITER, R. L. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. 4. ed. New York: Harper Collins, 1993.

[15] 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.

[16] GAUSSVIEW. Version 6. DENNINGTON, Roy; KEITH, Todd A.; MILLAM, John M. Shawnee Mission, KS: Semichem Inc., 2016.

[17] FRISCH, M. J. et al. *Gaussian~16 Revision C.01*. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2016.