

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

## COMPUTATIONAL MODELING OF VIBRATIONAL MODES AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE BENZENE MOLECULE

Rodrigo Rodrigues Cardozo<sup>1</sup> 

Dinalva Aires de Sales<sup>2</sup> 

Mateus Batista Paião<sup>3</sup> 

Vitor das Neves Avelaneda<sup>4</sup> 

Julia de Campos Fischer<sup>5</sup> 

**Resumo:** O presente trabalho investiga as propriedades termodinâmicas e espectroscópicas do benzeno, utilizando uma abordagem de modelagem computacional. A metodologia foi fundamentada na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), aplicando o funcional B3LYP com o conjunto de bases 6-31G. O estudo simulou o comportamento do sistema sob um amplo espectro de condições, avaliando temperaturas de 300 K a 1300 K e pressões de 1 atm até 90 atm. A análise dos resultados focou em dois aspectos: o comportamento da entropia (S), visualizado em diagramas SxT (Entropia vs. Temperatura) para diferentes pressões; e a comparação do espectro infravermelho (IR) simulado. Este espectro foi calculado para 1300 K e 1 atm e, posteriormente, confrontado com dados de referência da literatura. Os resultados termodinâmicos confirmam o aumento esperado da entropia com a elevação da temperatura, em concordância com os princípios fundamentais. Observou-se que as isóbaras em regimes de alta pressão (na faixa entre 70 atm e 90 atm) apresentaram comportamento similar entre si. Nestas condições, os valores de entropia foram consistentemente inferiores aos de baixa pressão, indicando uma menor desordem molecular decorrente da compressão. No que tange à espectroscopia, o espectro IR obtido a 1300 K mostrou-se muito similar ao reportado na literatura para 298 K. Esta semelhança sugere que, sob 1 atm, esta temperatura pode não ser suficiente para alterar significativamente os modos vibracionais. Alternativamente, é possível que as aproximações harmônicas adotadas no cálculo limitem a capacidade da simulação em detectar variações sutis. Conclui-se que a metodologia empregada captura adequadamente os efeitos termodinâmicos básicos. Contudo, futuras investigações, incluindo condições mais extremas e correções anarmônicas, são necessárias para explorar potenciais transições de fase e variações espectrais relevantes para a compreensão de ambientes astrofísicos, como os de Núcleos Ativos de Galáxias (AGNs).

<sup>1</sup> Graduando em Física Bacharelado, FURG, cardozo-rodrigo@live.com.

<sup>2</sup> Doutora em Física, Universidade Federal do Rio Grande, dinalvaires@gmail.com

<sup>3</sup> Mestre em Física, Universidade Federal do Rio Grande, mateuspaiao159@gmail.com.

<sup>4</sup> Licenciado em Física, Universidade Federal do Rio Grande, avelaneda.vitor@gmail.com.

<sup>5</sup> Bacharela em Física, Universidade Federal do Rio Grande, juh.fischer@gmail.com.

**Palavras-chave:** Teoria do Funcional de Densidade. DFT. ORCA. PAH.

**Abstract:** This work investigates the thermodynamic and spectroscopic properties of benzene using a computational modeling approach. The methodology was based on Density Functional Theory (DFT), applying the B3LYP functional with the 6-31G basis set. The study simulated the system's behavior under a broad spectrum of conditions, evaluating temperatures from 300 K to 1300 K and pressures from 1 atm to 90 atm. The analysis of the results focused on two aspects: the behavior of entropy (S), visualized in SxT (Entropy vs. Temperature) diagrams for different pressures; and the comparison of the simulated infrared (IR) spectrum. This spectrum was calculated for 1300 K and 1 atm and subsequently compared with reference data from the literature. The thermodynamic results confirm the expected increase in entropy with the rise in temperature, in agreement with fundamental principles. It was observed that the isobars in high-pressure regimes (in the 70 atm to 90 atm range) exhibited similar behavior. Under these conditions, the entropy values were consistently lower than those at low pressure, indicating lower molecular disorder resulting from compression. Regarding spectroscopy, the IR spectrum obtained at 1300 K was very similar to that reported in the literature for 298 K. This similarity suggests that, under 1 atm, this temperature may not be sufficient to significantly alter the vibrational modes. Alternatively, it is possible that the harmonic approximations adopted in the calculation limit the simulation's ability to detect subtle variations. It is concluded that the employed methodology adequately captures the basic thermodynamic effects. However, future investigations, including more extreme conditions and anharmonic corrections, are necessary to explore potential phase transitions and spectral variations relevant to the understanding of astrophysical environments, such as those of Active Galactic Nuclei (AGNs).

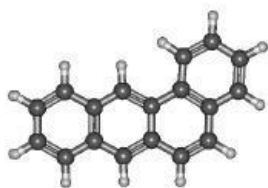
**Keywords:** Density Functional Theory. DFT. ORCA. PAH.

# 1 INTRODUÇÃO

O benzeno, um hidrocarboneto aromático, serve como a base estrutural dessa classe de compostos, cuja fórmula molecular é  $C_6H_6$ . Ele representa a unidade fundamental dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (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 como catacondensados e pericondensados, baseando-se na distribuição dos anéis aromáticos. A Figura 1 exemplifica as classificações.

**Figura 1** – Classificação dos PAHs quanto a distribuição dos anéis aromáticos.

**Catacondensados**  
(distrib. linear e aberta)



Benzo(a)antraceno

**Pericondensados**  
(distrib. mais regular e simétrica)



Benzo(a)pireno

**Fonte:** Dos autores.

Os PAHs catacondensados são aqueles em que os anéis aromáticos estão conectados em cadeia aberta, sem que haja um anel compartilhado por mais de dois anéis adjacentes, ou seja, cada anel está fundido apenas a outro em uma borda comum. Já os PAHs pericondensados são aqueles em que os anéis aromáticos estão dispostos de forma compacta, muitas vezes com vários anéis compartilhando lados com outros. Esses anéis são fusionados de modo que formam uma estrutura mais densa, onde os anéis podem se sobrepor em várias direções.

Estudos como de Andrews (2015) mostram que PAHs mais estáveis são aqueles com uma estrutura mais compacta, em termos de distribuição dos anéis aromáticos, o que os torna menos suscetíveis à reatividade química e fragmentação, como os PAHs pericondensados e os que possuem uma estrutura simétrica. Esse fato nos permite refletir sobre os resultados recentes acerca dos estudos de moléculas orgânicas em Galáxias com Núcleos Ativos (AGNs). Durante muito tempo, acreditou-se que essas galáxias, que abrigam buracos negros supermassivos (SMBH) com um campo de radiação intenso e energético, eram capazes de destruir as moléculas de PAHs localizadas nas proximidades (SALES e CANELO, 2022). No entanto, recentemente, descobriu-se que moléculas de PAHs podem sobreviver em regiões próximas ao AGN, apesar da radiação intensa emitida pelo SMBH, graças à presença de um toro de poeira que protege essas moléculas (SALES, 2010, 2011, 2013; MONFREDINI, 2019; AVELANEDA, 2024).

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. Também 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 MODELAGEM COMPUTACIONAL DO BENZENO**

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 Hamiltoniano (FIORINI, 2020):

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{ext}} + \hat{V}_{\text{ee}} \quad (1)$$

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2)$$

onde  $\hat{H}$  é o Hamiltoniano total,  $\hat{T}$  é o operador energia cinética,  $V_{\text{ext}}$  representa o potencial externo,  $\hat{V}_{\text{ee}}$  representa a interação elétron-elétron,  $E$  é a energia total e  $\Psi$  é a função de onda total do sistema. É possível verificar isso em detalhes através da equação geral de Kohn-Sham para a energia eletrônica do estado fundamental, que depende apenas da densidade eletrônica  $\rho$  do sistema, dada por:

$$E[\rho] = \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r) dr + F[\rho] \quad (3)$$

onde  $F[\rho]$  é um funcional da densidade independente do potencial externo (SANTIAGO, 2014). Obter a densidade eletrônica possibilita o cálculo do potencial externo, do Hamiltoniano e da função de onda total do sistema. Para determinar a energia eletrônica a partir de diversas contribuições, propõe-se o uso de funcionais aproximados (DA ROSA, 2021):

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] + E^{XC}[\rho] \quad (4)$$

onde  $T[\rho]$  é a energia cinética dos elétrons não interagentes, representa o potencial externo devido aos núcleos,  $V_{ee}[\rho]$  é a energia de repulsão elétron-elétron e  $E^{XC}[\rho]$  é o termo de troca e correlação, que pode ser escrito  $V_{Ne}[\rho]$  da seguinte forma:

$$E^{XC}[\rho] = E^X[\rho] + E^C[\rho] \quad (5)$$

onde  $E^X[\rho]$  é a energia de troca, um efeito quântico decorrente do Princípio de Exclusão de Pauli que corrige a repulsão eletrostática entre elétrons de mesmo

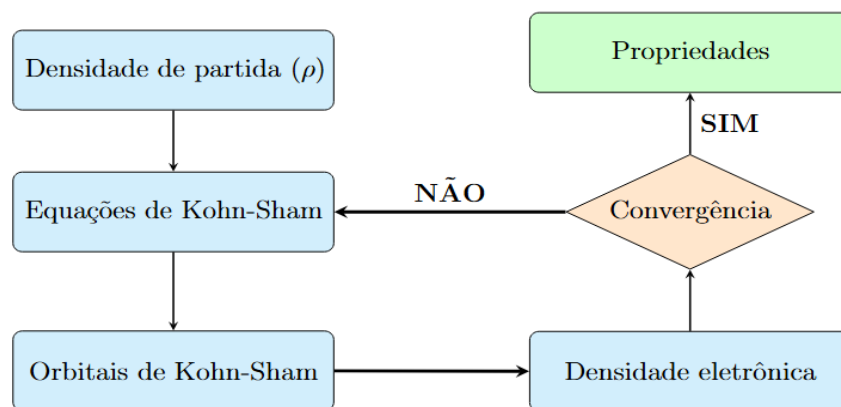
spin e  $E^C[\rho]$  é a energia de correlação, que descreve o movimento correlacionado entre os elétrons devido à sua repulsão mútua (LEVINE, 2009).

O segundo teorema de Hohenberg-Kohn possibilita a determinação de um conjunto de orbitais  $\varphi_{KS}$ , os quais minimizam  $E[\rho]$ , por meio do operador de um elétron de Kohn-Sham  $\hat{h}_i^{KS}$ , expresso da seguinte forma (JENSEN, 2017):

$$\hat{h}_i^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_k^{\text{nucleos}} v_i \frac{Z_k}{|r_i - r_k|} + \int \frac{\rho(r')}{|r_j - r'|} dr' + V^{XC} \quad (6)$$

onde  $V^{XC}$  representa o potencial de troca e correlação, que pode ser determinado a partir dos valores da energia de troca e correlação  $E^{XC}$ . Após a resolução das equações de Kohn-Sham, os orbitais são obtidos, gerando uma nova densidade eletrônica (SANTIAGO, 2014). Esse processo é repetido quantas vezes forem necessárias até que os critérios iniciais sejam atendidos, conforme ilustrado na Figura 2.

**Figura 2** – Estrutura do ciclo de cálculos da DFT.



**Fonte:** Figura adaptada de Santiago (2014).

## 2.1 Descrição dos Parâmetros de Modelagem

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

**Tabela 1** – Relação dos parâmetros utilizados nos cálculos do ORCA.

	<b>Parâmetros de Entrada</b>
<b>Tipo de Trabalho</b>	Cálculo de Frequências
<b>Método</b>	B3LYP
<b>Função de Base</b>	6-31G

**Fonte:** Dos autores.

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.

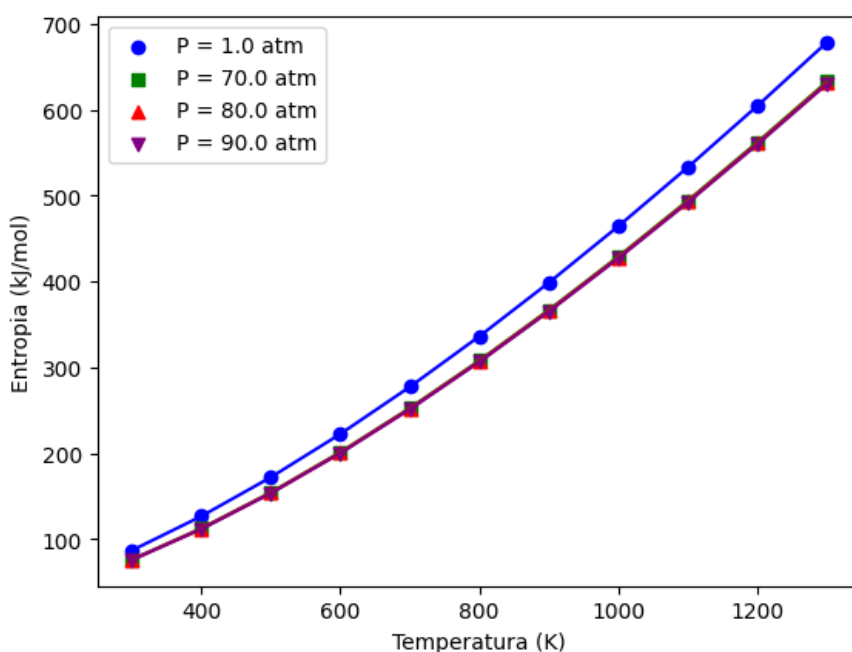
Já os espectros IR da molécula de benzeno foram extraídos de um *output* gerado a partir de um *input* contendo uma única combinação de temperatura e pressão (1300 K e 1 atm). Essa abordagem se justifica pelo fato de que o software ORCA não gera espectros IR automaticamente para cada combinação individual de temperatura e pressão. Dessa forma, torna-se necessário criar um novo *input* para cada par específico de variáveis termodinâmicas, de modo a obter um *output* contendo o espectro correspondente a essa combinação. Com

isso, 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 3, a qual constitui um gráfico das quatro isóbaras consolidadas em um único diagrama de Entropia x Temperatura (SxT).

**Figura 3** – Diagrama SxT para o benzeno - Entropia vs. Temperatura.



Fonte: Dos autores.

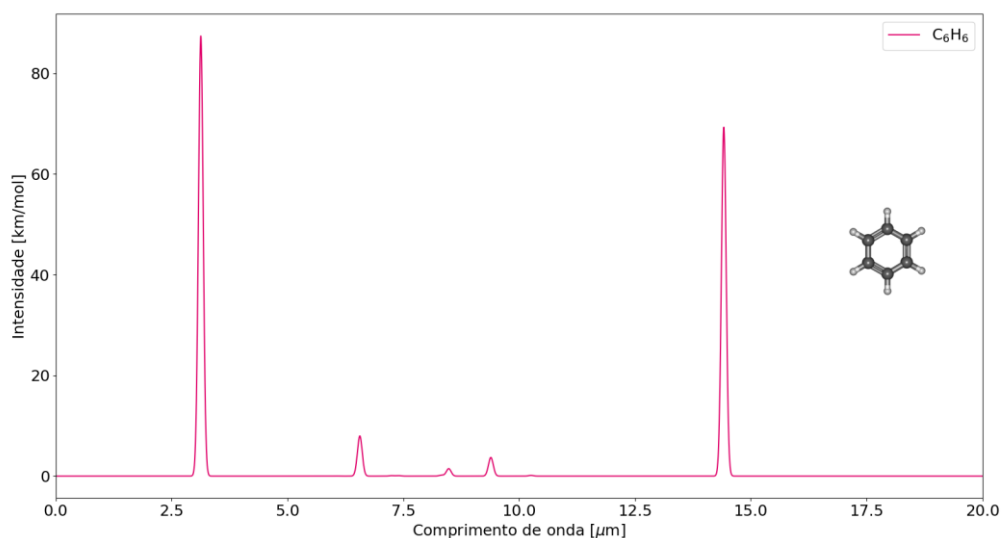
Analisando e comparando os comportamentos das linhas observadas no diagrama acima, podemos visualizar os seguintes pontos:

- *As isóbaras que correspondem às 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.

- *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 4.

**Figura 4** – Espectro infravermelho da molécula de benzeno (T = 1300 K e P = 1 atm).



**Fonte:** Dos autores.

Comparando os dados obtidos com os de Miranda et al. (2019), observa-se uma grande similaridade entre os resultados, apesar de a temperatura utilizada na simulação da autora corresponder ao valor padrão do ORCA (298,15 K). Como a simulação deste trabalho foi realizada a 1300 K, os resultados indicam que essa temperatura pode não ser suficiente para impactar significativamente os modos vibracionais da molécula de benzeno.

## 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A análise termodinâmica realizada permitiu uma compreensão detalhada do comportamento do sistema em diferentes condições de temperatura e pressão. Observou-se que, com o aumento da temperatura, a entropia da molécula de benzeno apresenta um crescimento esperado, refletindo a maior desordem molecular típica de sistemas aquecidos. No entanto, essa variação segue uma tendência previsível e contínua, sugerindo que, dentro do intervalo estudado, a estabilidade estrutural da molécula não é significativamente afetada.

Para investigar diferentes efeitos na perturbação dos modos vibracionais, trabalhos futuros buscarão simular a molécula de benzeno em condições de temperatura e pressão mais extremas, objetivando determinar até que ponto a molécula mantém o comportamento esperado da curva de entropia, possibilitando a identificação de eventuais transições de fase, nas quais o comportamento dinâmico do sistema seria significativamente alterado.

Além disso, a análise espectroscópica realizada permitiu comparar o resultado desta pesquisa sobre os espectros IR da molécula de benzeno com os resultados de Miranda et al. (2019), o que possibilitou verificar que não ocorrem variações no comportamento das linhas espectrais ao fixar a pressão em 1 atm e simular a molécula na temperatura ambiente e em 1300 K. Esperava-se que, com o aumento da temperatura e a pressão mantida constante, ocorressem mudanças nas intensidades ou nas larguras dos picos de absorção, devido às alterações nos estados vibracionais das moléculas.

As explicações mais prováveis para esses resultados podem estar relacionadas às aproximações adotadas pelo ORCA em seus cálculos termoquímicos, como, por exemplo: o uso das equações padrão da mecânica estatística para um gás ideal e a imposição de que todas as vibrações são estritamente harmônicas, fato que também é discutido em Da Rosa (2021). Para investigar essas possibilidades, será realizado um estudo sobre as correções anarmônicas que o ORCA pode aplicar aos cálculos dos modos vibracionais, utilizando métodos como a Teoria de Perturbação Vibracional de Segunda

Ordem (VPT2), com o objetivo de identificar possíveis desvios anarmônicos nas frequências vibracionais.

## AGRADECIMENTOS

Os autores R.R. Cardozo e D.A. Sales agradecem ao apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). V. Avelaneda, M.B. Paião e J.C. Fischer agradecem ao financiamento pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código Financeiro 001 e D.A. Sales à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS), Brasil.

## REFERÊNCIAS

- 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.
- 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.
- 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.
- DAS NEVES AVELANEDA, V. et al. Modelagem do Perfil de 6.2  $\mu\text{m}$ : Os Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos Nitrogenados em Galáxias Ativas. **Revista Mundi Engenharia, Tecnologia e Gestão (ISSN: 2525-4782)**, v. 9, n. 4, 2024.
- FIORINI FILHO, L. **Estudo teórico das propriedades eletrônicas dos aglomerados de (SrO)<sub>n</sub>**. 2020. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Espírito Santo.
- JENSEN, F. **Introduction to computational chemistry**. John Wiley & Sons, 2017.
- LEVINE, I.N.; BUSCH, D.H.; SHULL, H. **Quantum chemistry**. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 2009.
- 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.
- MONFREDINI, T. et al. Destruction and multiple ionization of PAHs by X-rays in circumnuclear regions of AGNs. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 488, n. 1, p. 451-469, 2019.

MORGON, N.H.; CUSTÓDIO, R. Funções de base: o ajuste variacional. **Revista Chemkeys**, n. 2, p. 1-11, 2001.

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

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.

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.; PASTORIZA, M.G.; RIFFEL, R. Polycyclic aromatic hydrocarbon and emission line ratios in active galactic nuclei and starburst galaxies. **The Astrophysical Journal**, v. 725, n. 1, p. 605, 2010.

SALES, D.A. et al. Polycyclic aromatic hydrocarbon in the central region of the Seyfert 2 galaxy NGC 1808. **Monthly Notices of the Royal Astronomical Society**, v. 429, n. 3, p. 2634-2642, 2013.

SALES, D.A. et al. The compton-thick seyfert 2 nucleus of NGC 3281: torus constraints from the 9.7  $\mu\text{m}$  silicate absorption. **The Astrophysical Journal**, v. 738, n. 1, p. 109, 2011.

SANTIAGO, R.T. **Novas parametrizações de funcionais híbridos para uso em cálculos relativísticos**. 2014. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.