

AVALIAÇÃO DOS FUNCIONAIS DE DFT NO ESTUDO TERMODINÂMICO DAS MOLÉCULAS ATMOSFÉRICAS He, Ne, Ar, Kr, Xe, N₂, NO E NO₂

EVALUATION OF THE DFT FUNCTIONALS IN THE THERMODYNAMIC STUDY OF ATMOSPHERIC MOLECULES He, Ne, Ar, Kr, Xe, N₂, NO AND NO₂

**Rafaela G. Faustino¹, José de B. M. Neto², Guilherme R. Araújo³, Anna B. V. Pavão⁴,
Aparecida H. M. do Carmo⁵, Raquel M. T. Fernandes⁶, Alamgir Khan⁷**

1 - Graduanda em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão (UEMA). Itapecuru-Mirim, MA, Brasil.

2 - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial - PPGEA, Universidade Estadual do Maranhão, (UEMA). São Luís, MA, Brasil

3 - Graduando em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão (UEMA). Itapecuru-Mirim, MA, Brasil.

4 - Graduanda em Licenciatura em Química, Universidade Estadual do Maranhão (UEMA). São Luís, MA, Brasil.

5 - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial - PPGEA, Universidade Estadual do Maranhão, (UEMA). São Luís, MA, Brasil

6 - Núcleo de Estudos em Química Teórica e Aplicada – NEQTA, Universidade Estadual do Maranhão (UEMA). São Luís, MA, Brasil.

7 - Núcleo de Estudos em Química Teórica e Aplicada – NEQTA, Universidade Estadual do Maranhão (UEMA). São Luís, MA, Brasil.

rafaela.faustino27@gmail.com

RESUMO

A química computacional é uma ferramenta poderosa para a análise das propriedades eletrônicas e termodinâmicas da matéria, permitindo previsões precisas sobre seu comportamento em diferentes condições [1]. Este estudo investiga as propriedades termodinâmicas das moléculas atmosféricas He, Ne, Ar, Kr, Xe, N₂, NO e NO₂ por meio de cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT), utilizando o programa de modelagem molecular GaussView 6 [2] e o Gaussian 09W [3] para os cálculos. Foram empregados cinco funcionais: B3LYP [4], PBEPBE [5], LSDA [6], TPSS-TPSS [7] e APFD [8], com o conjunto de base aug-cc-pVDZ [9] sendo utilizado para a maioria das moléculas, exceto para Xe, no qual se utilizou a base 3-21G [10]. Os cálculos foram realizados em um intervalo de temperatura de 0 a 1500 K, permitindo determinar as variações de entalpia, entropia e energia livre de Gibbs. Os resultados indicam que os gases nobres apresentam uma variação de entalpia quase linear, com mínimas oscilações, enquanto N₂, NO e NO₂ exibem curvaturas mais acentuadas, devido às suas interações moleculares e diferenças estruturais. A entropia dos gases nobres aumenta gradualmente com a temperatura, já as moléculas diatômicas e triatômicas apresentam variações mais significativas. A energia livre de Gibbs de todas as moléculas diminuiu com o aumento da temperatura,

indicando maior espontaneidade dos processos termodinâmicos. A comparação entre os diferentes funcionais revelou discrepâncias mínimas, confirmando a confiabilidade da abordagem computacional. Esses resultados contribuem para um entendimento mais aprofundado do comportamento termodinâmico de moléculas atmosféricas e seu papel nos processos químicos.

Palavras-chave: *Química Computacional, Termodinâmica, DFT.*

ABSTRACT

Computational chemistry is a powerful tool for analyzing the electronic and thermodynamic properties of matter, allowing accurate predictions of its behavior under different conditions [1]. This study investigates the thermodynamic properties of atmospheric molecules He, Ne, Ar, Kr, Xe, N₂, NO, and NO₂ through calculations based on Density Functional Theory (DFT), using the molecular modeling software GaussView 6 [2] and Gaussian 09W [3] to perform the computations. Five functionals were employed: B3LYP [4], PBEPBE [5], LSDA [6], TPSS-TPSS [7], and APFD [8], with the aug-cc-pVDZ basis set [9] used for most molecules, except for Xe, for which the 3-21G basis set [10] was applied. Calculations were conducted over a temperature range from 0 to 1500 K, allowing the determination of enthalpy, entropy, and Gibbs free energy variations. The results indicate that noble gases exhibit an almost linear enthalpy variation with minimal fluctuations, while N₂, NO, and NO₂ show more pronounced curves due to their molecular interactions and structural differences. The entropy of noble gases increases gradually with temperature, whereas diatomic and triatomic molecules display more significant variations. The Gibbs free energy of all molecules decreased with increasing temperature, indicating greater spontaneity of thermodynamic processes. The comparison among the different functionals revealed minimal discrepancies, confirming the reliability of the computational approach. These results contribute to a deeper understanding of the thermodynamic behavior of atmospheric molecules and their role in chemical processes.

Keywords: *Computational Chemistry, Thermodynamics and DFT.*

REFERÊNCIAS

- [1] ATKINS, Peter; FRIEDMAN, Ronald. Molecular Quantum Mechanics. 4. ed. Oxford: Oxford University Press, 2005. Acesso em: fev. 2025.
- [2] GAUSSVIEW, Version 6. DENNINGTON, Roy; KEITH, Todd A.; MILLAM, John M. Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.
- [3] FRISCH, M. J. et al. Gaussian~16 Revision C.01. Wallingford, CT: Gaussian Inc., 2016.
- [4] BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. The Journal of Chemical Physics, v. 98, n. 7, p. 5648-5652, 1993.
- [5] PERDEW, J. P.; BURKE, K.; ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Physical Review Letters, v. 77, n. 18, p. 3865, 1996.
- [6] VOSKO, S. H.; WILK, L.; NUSAIR, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. Canadian Journal of Physics, v. 58, n. 8, p. 1200-1211, 1980.



International Conference for
Academia and Industry Co-operation

09 a 13 de junho de 2025

Instituto Federal do Maranhão | Campus São Luís - Monte Castelo



International Meeting in Materials
Science and Engineering of Maranhão

- [7] 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*, v. 91, n. 14, p. 146401, 2003.
- [8] AUSTIN, A. E. et al. A Density Functional with Spherical Atom Dispersion Terms. *The Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 8, n. 12, p. 4989-5007, 2012.
- [9] DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of Chemical Physics*, v. 90, n. 2, p. 1007-1023, 1989.
- [10] DUDEK, R. W.; POPL, J. A. Molecular orbital theory of the electronic structure of organic compounds. *Journal of Chemical Physics*, v. 56, n. 9, p. 4187-4195, 1972.