

# Emprego da mecânica quântica na caracterização teórica de novos materiais energéticos de interesse militar

Augusto Ribeiro Rodrigues, Lachlan Thomas Belcher, José Atílio Fritz Fidel Rocco, Rene Francisco Boschi Gonçalves e Rene Felipe Keidel Spada  
 Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos/SP – Brasil

**Resumo**—Este trabalho faz um levantamento das principais características de materiais energéticos e dos métodos de estrutura eletrônica baseados na mecânica quântica, mostrando como a junção desses conceitos focada em uma investigação teórica de novas moléculas pode gerar benefícios econômicos, praticidade e ganhos em segurança. Foi realizada uma caracterização através de métodos *ab initio* embasados na função de onda e da teoria do funcional de densidade para identificar propriedades termoquímicas da molécula do complexo hidrazina borano ( $N_2H_4BH_3$ ), um proeminente candidato a novo material com alta densidade energética. A geometria dessa molécula foi otimizada e dois isômeros foram encontrados por meio de cálculos com os funcionais M06-2X e  $\omega$ B97, a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset e o método *Coupled-Cluster*, sendo os três primeiros com o conjunto base cc-pVDZ e o último com cc-pVTZ e cc-pVQZ. Por fim, realizando cálculos de equilíbrio químico utilizando as energias livre de Gibbs, obtidas com a metodologia  $\omega$ B97/VDZ para cada isômero em diferentes temperaturas, pode-se determinar que a 297 K o valor da constante de equilíbrio é 11,6 e, com isso, uma amostra do complexo hidrazina borano deve apresentar em sua composição 92,09% do isômero mais estável.

**Palavras-Chave**—mecânica quântica, métodos de estrutura eletrônica, materiais energéticos

## I. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da pólvora negra através da mistura de carvão, enxofre e nitrato de potássio pelos chineses no século VII é o primeiro relato de um explosivo [1] e, por muito tempo, a busca por novos materiais foi totalmente a base da experimentação. Substâncias desse tipo são conhecidas como materiais energéticos e dentre as suas diversas aplicações, as principais se encontram em artefatos bélicos, os quais exigem altos requisitos operacionais como precisão, grande velocidade e elevadas distâncias a serem percorridas, evidenciando a necessidade da contínua busca por melhorias nos diversos sistemas envolvidos em um projeto. Tendo como exemplo um míssil convencional, esquematizado na Fig. 1, seus subsistemas como a cabeça de guerra, a espoleta e o motor foguete estão diretamente relacionados com a presença de espécies envolvidas com a liberação de energia como forma de obtenção de poder destrutivo, propulsivo ou mesmo em subprocessos de mesmo fim. Pode-se ainda extrapolar para outros artefatos militares, como foguetes lançadores de satélites, onde o foco do uso dos materiais energéticos ficará principalmente no motor. Dominar a tecnologia de produção,

tendo em posse dados confiáveis é uma etapa essencial na busca em garantir a autonomia na operação e reposição de sistemas espaciais conforme planejamento do Programa Estratégico de Sistemas Espaciais (PESE) [2]. Ao passo em que a demanda aumenta, adicionalmente crescem as preocupações ambientais e de segurança para operação, sendo necessário não só materiais mais poderosos, como também mais seguros.

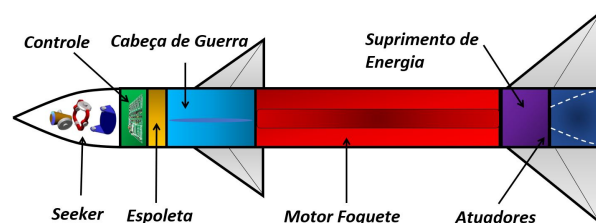


Fig. 1. Esboço de um míssil com seus subsistemas.

O surgimento dos computadores eletrônicos ocasionou o desenvolvimento da chamada química (ou física) computacional, onde os conceitos da ciência da computação são aplicados na obtenção de resultados relevantes para problemas químicos [3]. A química computacional é menos dispendiosa quando comparada a experimentação, além de ser ambientalmente segura. Os métodos computacionais tornaram-se tão confiáveis que, cada vez mais, os cientistas em geral os têm empregado antes de iniciar um projeto experimental. Dependendo do método empregado e da natureza do processo estudado, é possível obter informações úteis para sistemas contendo até várias milhares de partículas [4].

Os cálculos computacionais não substituem a experiência prática, que é a forma final de se determinar o comportamento da molécula na natureza. Porém, no âmbito de materiais energéticos, o foco na exploração computacional do maior número possíveis de características termoquímicas de uma molécula pode direcionar o caminho para um projeto de sucesso, revelando limitações e sugerindo melhorias para propósitos futuros, poupando recursos e minimizando riscos.

Há trabalhos na área de defesa que foram feitos contendo em seu escopo a química computacional [5, 6], e este artigo vem endossar a importância de cada vez mais agregar os métodos em pesquisas com materiais químicos, sobretudo em investigações teóricas. Existe a perspectiva de que, em um futuro não tão distante, a computação quântica consiga aumentar significativamente o poder de processamento computacional, de modo a permitir a seleção de métodos mais adequados para resolução de problemas e melhores avaliações da qualidade

dos dados obtidos [7]. Quanto antes a doutrina de utilização desses métodos estiver implementada nos projetos de defesa, menos trabalhosa será a transição e maior os proveitos a serem alcançados.

#### A. Materiais Energéticos

Materiais energéticos são substâncias capazes de armazenar grande quantidade de energia na forma de ligações químicas em uma fase condensada para ser liberada rapidamente ou mesmo em uma taxa controlada. Geralmente, os materiais energéticos possuem espécies oxidantes em sua estrutura, de modo que a mistura com o ar não é necessária. A energia é liberada através do trabalho realizado ( $W$ ) na vizinhança quando o sistema sofre alteração na pressão ( $P$ ) devido a uma expansão de volume ( $V$ ) no meio, conforme (1).

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV \quad (1)$$

Os materiais energéticos incluem propelentes, explosivos e pirotécnicos. Propelentes e pirotécnicos liberam energia através de processos de deflagração relativamente lentos, muitas vezes levando vários segundos para atingir a combustão completa. Os explosivos, por outro lado, liberam sua energia na escala de tempo de microssegundos. Apesar dessas diferenças, explosivos, propelentes e pirotécnicos possuem várias semelhanças químicas. Por vezes, misturas explosivas e propelentes compartilham os mesmos ingredientes em quantidades diferentes. Os explosivos são usualmente divididos em outras duas categorias: primários e secundários. Os explosivos primários são sensíveis a estímulos físicos, não sendo seguros para armazenamento ou manuseio em grandes quantidades devido ao risco de iniciação acidental. Os secundários são insensíveis e podem ser armazenados e carregados com maior segurança. Porém, devido à essa insensibilidade, devem ser detonados por uma espoleta, geralmente uma pequena quantidade de um explosivo primário com energia suficiente para desencadear a sua iniciação. Mesmo dentro dessas categorias, os explosivos podem apresentar características variadas e, conseqüentemente, uma diversidade de aplicações: demolição, construção, ogivas e detonadores. Os diferentes requisitos para cada tipo de operação levam a elevados graus de sofisticação na engenharia de formulações energéticas [8–10].

Propelentes são usados para gerar empuxo, mas diferentemente dos explosivos, a energia liberada não é usada para destruição, e sim para impulsionar com precisão artefatos por longas distâncias em direção a um alvo terrestre ou aeroespacial específico e, portanto, devem apresentar combustão em um nível controlado. Os foguetes usados para enviar naves ao espaço normalmente usam misturas líquidas de hidrogênio/oxigênio para formar vapor de água quente na geração de empuxo. No entanto, foguetes menores fazem uso de propelentes sólidos que são mais fáceis de armazenar e manusear. Os propelentes sólidos também são subdivididos em quatro categorias: base simples - usam nitrocelulose como componente energético primário junto com estabilizadores e aditivos; base dupla - utilizam nitrocelulose combinada com nitroglicerina para reduzir a fumaça, juntamente com aditivos e estabilizantes, e o uso desses propelentes sem rastro de fumaça é taticamente importante para aplicações militares, pois a fumaça pode denunciar uma posição estratégica; base

tripla - geralmente consistem em nitrocelulose, nitroguanidina e nitroglicerina, muito empregados em canhões; e compósitos - substituem o componente nitro-orgânico por uma mistura de alumínio e um oxidante, como perclorato de amônio, por um aglutinante de borracha combustível ou polímero, como polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH), sendo utilizados em foguetes de grande porte [11, 12].

Por fim, os pirotécnicos são invariavelmente misturas de combustíveis e oxidantes em pó fino com outros aditivos, que através de uma reação exotérmica produzem efeitos como chama, calor, fumaça, som e luz. As formulações pirotécnicas queimam muito rapidamente quando inflamadas, mas é possível obter uma queima constante controlada por um tempo definido através da compressão de sua mistura em colunas cercadas por um material não reativo, de forma que a combustão prossiga de uma extremidade a outra, camada por camada, por uma longa duração. As formulações pirotécnicas destinadas a produzir gases são geralmente baseadas em um combustível rico em carbono e um oxidante que geram na combustão o óxido de carbono. As formulações compostas por pós metálicos ou óxidos metálicos apresentam taxa de queima praticamente inalterada por mudanças na pressão e são adequadas para uso em altitudes elevadas ou sob confinamento [8, 13].

A avaliação do potencial de um novo material inicia-se com uma comparação de suas características energéticas com os materiais em uso na atualidade. Uma das propriedades mais importantes, por exemplo, é a densidade do material combinada com uma alta energia de formação. Outros parâmetros relevantes são a estabilidade térmica e química, velocidade de queima, sensibilidade, impulso específico e a entalpia de decomposição. Todos esses aspectos dependem de uma boa caracterização das propriedades termoquímicas do material [14].

#### B. O Complexo Hidrazina Borano

O complexo hidrazina borano ( $N_2H_4BH_3$ ) surgiu no âmbito de discussões energéticas por ser uma molécula que armazena quimicamente o hidrogênio. A estocagem de hidrogênio é problemática porque sua molécula é um gás com baixa densidade de energia volumétrica e a possibilidade de armazená-lo em outra molécula é uma forma mais segura que as tecnologias criogênicas e de compressão [15, 16]. Embora o complexo tenha sido reportado em 1961 [17], estudos a seu respeito não evoluíram muito até o ano de 2009, quando houve um esforço em pesquisas para reencontrar materiais com esse potencial de armazenamento. A molécula  $N_2H_4BH_3$  é estável a temperatura ambiente, sendo sintetizada também em temperatura ambiente pela mistura de hemissulfato de hidrazina e borohidreto de sódio [18–20].

Os avanços nas pesquisas sobre o complexo hidrazina borano até a presente data não provê estudos que possibilitem concluir sua utilização como um material energético, mostrando que a investigação, principalmente focando em uma aplicação militar, deve ser incentivada. Além disso, o complexo contém em sua estrutura uma parte comum com a molécula de hidrazina ( $N_2H_4$ ). Esta última apresenta riscos à saúde humana e danos ambientais [21], porém possui boas qualidades energéticas, sendo muito utilizada como propelente de foguetes [22]. Assim, é de interesse descobrir se o

complexo hidrazina borano, além de possivelmente ter maior potencial energético, também possa ser mais seguro para operações com equipagens.

## II. METODOLOGIA

### A. Métodos Computacionais de Estruturação Eletrônica

Dentro da química computacional estão os métodos de estruturação eletrônica e a principal ideia para investigação teórica de sistemas químicos é a solução da equação de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) \quad (2)$$

onde  $i$  é a unidade imaginária;  $\hbar$  a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ;  $\nabla^2$  o laplaciano e  $m$  a massa da partícula. Através de (2) pode-se encontrar a função de onda  $\Psi(\vec{r}, t)$  associada a um sistema sob influência de um campo de forças descrito por um potencial  $V(\vec{r}, t)$ . No contexto de átomos e moléculas a equação é, de maneira concisa, dependente do número de núcleos, número de elétrons, das respectivas cargas e da separação entre todas essas partículas. No entanto, sua resolução é bastante complexa a medida em que se aumentam os números de variáveis e os acoplamentos entre elas, tornando-se necessário realizar uma série de aproximações para obter soluções. Uma aproximação de grande importância é a de Born-Oppenheimer [23], que considera o movimento dos núcleos separável do movimento dos elétrons para a resolução de (2), de modo a focar na energia eletrônica e apenas posteriormente acrescentar as energias referentes aos núcleos [24].

A resolução de (2) usando cálculos computacionais e levando em conta as aproximações pertinentes deu origem a uma série de metodologias que buscam, através de diferentes abordagens, encontrar soluções válidas para o sistema estudado. Os métodos disponíveis podem ser agrupados em cinco grandes classes: mecânica molecular, cálculos *ab initio* baseados na função de onda, cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional de densidade (DFT), cálculos semi-empíricos e dinâmica molecular. A mecânica molecular considera as moléculas como uma coleção de esferas (átomos) mantidas conectadas por molas (ligações químicas), sabendo os comprimentos das molas, o ângulo entre elas e o quanto de energia é necessário para estendê-las e torcê-las é possível calcular a energia de um dado conjunto de moléculas. Os cálculos *ab initio* e os semi-empíricos são baseados na equação de Schrödinger, mas os métodos *ab initio* usam apenas a teoria física (mecânica quântica) para resolver a equação e fornecer a energia e a função de onda, enquanto os métodos semi-empíricos usam dados experimentais em complemento a teoria. A teoria do funcional de densidade é um cálculo *ab initio* baseado na equação de Schrödinger, mas não calcula a função de onda, derivando diretamente a distribuição eletrônica, sendo por isso agrupada em uma nova classe; e a dinâmica molecular aplica as leis de movimento para moléculas, que mudam sua forma ou se movem sob a influência de um campo de força [25].

A escolha do método varia dependendo do problema, a reatividade por exemplo, que depende em grande parte da distribuição dos elétrons, geralmente é estudada com um método de mecânica quântica, ao passo que alguns programas

de mecânica molecular calculam espectros IR com bons resultados. Na Tabela I é possível ter uma noção, considerando as mesmas ordens de grandeza de um sistema, sobre os custos computacionais envolvidos, indo desde a mecânica molecular que possui cálculos rápidos que até mesmo um computador pessoal comum pode ser usado para otimizar em segundos uma estrutura molecular, por exemplo a  $C_5H_8N_4O_{12}$  (nitropenta), até cálculos *ab initio*, nos quais essa molécula pode demorar dias até ser otimizada geometricamente.

TABELA I  
CUSTOS COMPUTACIONAIS DOS MÉTODOS

Método	Custo Computacional
Mecânica Molecular	Muito Baixo
Semi-Empírico	Baixo
Dinâmica Molecular	Alto
DFT	Alto
<i>Ab Initio</i>	Muito Alto

As moléculas novas, por vezes com estruturas incomuns, são melhor investigadas com cálculos *ab initio* baseados na função de onda ou com a teoria DFT, pois a parametrização necessária para a mecânica molecular e para os métodos semi-empíricos os tornam pouco confiáveis para substâncias que são diferentes daquelas usadas como parâmetros [26].

As metodologias de estruturação eletrônica estão implementadas em diversos pacotes de programas disponíveis no mercado, outros com código aberto ou gratuitos. Um exemplo desse último, e utilizado nesse trabalho, é o *software* ORCA [27, 28], que contém métodos modernos de estrutura eletrônica baseado tanto em DFT como em teoria de perturbação de muitos corpos, dentre outros.

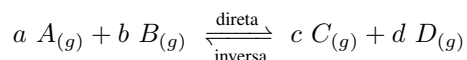
Uma forma vantajosa de proceder é realizar cálculos capazes de estabelecer parâmetros termoquímicos mais confiáveis, mesmo que apresente um maior custo computacional, para que possam ser comparados com resultados de menor custo computacional. Assim, na busca de novas moléculas pode se utilizar cálculos *ab initio* baseados em função de onda altamente correlacionada e depois cálculos DFT com diferentes funcionais. Dentre os métodos de interesse para esse tipo de estudo estão a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (nesse trabalho foi usada a perturbação de segunda ordem, MP2) [29, 30] e métodos *Coupled-Cluster* [31] (ambos baseados em função de onda), e os funcionais de densidade M06-2X [32] e  $\omega$ B97 [33]. Implementações modernas desses métodos utilizam conjuntos de funções de base para representar a função de onda eletrônica e transformar as equações diferenciais parciais do modelo em equações algébricas adequadas para serem resolvidas computacionalmente [34]. No exemplo desse estudo foi utilizado o conjunto base cc-pVDZ para os cálculos MP2, M06-2X e  $\omega$ B97, e os conjuntos base cc-pVTZ e cc-pVQZ [35] para o método *Coupled-Cluster* (CCSD). Essas metodologias são utilizadas para recuperar a informação sobre a correlação eletrônica, considerando a interação entre elétrons na estrutura eletrônica do sistema.

### B. Equilíbrio Químico

As aplicações dos materiais energéticos em projetos de defesa requerem determinar a estrutura molecular mais abundante em uma amostra, pois a densidade envolvida determinará muitos critérios do desenvolvimento. A molécula de



interesse pode apresentar uma série de estruturas estáveis, ao identificá-las e saber qual é a predominante entre as demais, pode-se em estudos posteriores, dentro dos objetivos estabelecidos, priorizar uma ou outra geometria. Uma forma de determinar essa propriedade é por meio do estudo do equilíbrio químico da reação. No equilíbrio as concentrações das moléculas envolvidas em uma reação não se alteram e as reações direta e inversa ocorrem com velocidades iguais. Numa reação genérica, com espécies  $A, B, C$  e  $D$ ; e coeficientes estequiométricos  $a, b, c$  e  $d$ , temos



sendo a constante de equilíbrio ( $K_c$ ) dada por

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (3)$$

onde  $[X]$  é a concentração do elemento  $X$ . Em equilíbrios envolvendo substâncias gasosas, a constante de equilíbrio pode ser expressa em termos das pressões parciais dos componentes gasosos e nesse caso é  $K_p$ . Sendo a relação entre as constantes

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^{\Delta n} \quad (4)$$

com  $R$  a constante universal dos gases,  $T$  a temperatura e  $\Delta n = (c + d) - (a + b)$ . A constante  $K_p$  se relaciona com a variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) por (5).

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right) \quad (5)$$

É possível obter através dos métodos de estrutura eletrônica o valor da energia livre de Gibbs ( $G$ ) para cada espécie e usando a relação (5) para encontrar o valor da constante de equilíbrio, que através de (3) e (4) permite determinar a quantidade relativa de cada substância em uma amostra [36].

### III. EXEMPLO DE APLICAÇÃO

Agrupando os conceitos vistos em I-A e II-A, percebe-se que os parâmetros que ditam em qual categoria o material energético será melhor empregado são calculados a partir das características termoquímicas que a molécula apresentar. Assim, a investigação de uma nova molécula através dos métodos computacionais segue os mesmos procedimentos de qualquer investigação de novas substâncias. Entretanto, no contexto de uso para fins militares, deve haver preferências por moléculas que apresentem em sua estrutura qualidades que a capacitem a uma análise mais profunda. Por isso moléculas como o complexo hidrazina borano, onde já há indícios da existência de alto potencial energético, são de maior interesse. Unindo então as ideias de I-B e II-B, aplicaram-se métodos de estrutura eletrônica para encontrar dados termodinâmicos e iniciar uma caracterização do complexo hidrazina borano.

Inicialmente usando o *software* de edição molecular Avogadro [37] a estrutura molecular do complexo foi manualmente construída (Fig. 2-I), o próprio programa permite realizar uma primeira otimização da geometria através de uma metodologia de mecânica molecular implementada [38] (Fig. 2-II). A partir dessa geometria foram realizados cálculos com o método M06-2X/VDZ no ORCA, que produziu a estrutura da Fig. 2-III.

Comparando as três imagens da Fig. 3 é visualmente perceptível a mudança da geometria ao longo das otimizações.

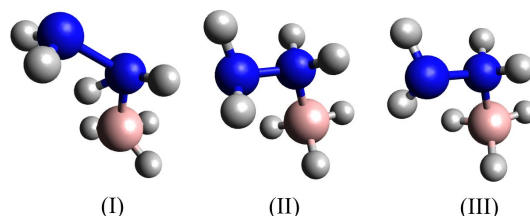


Fig. 2. Otimizações iniciais da geometria: (I) manualmente no Avogadro; (II) com a otimização do Avogadro; e (III) com o método M06-2X/VDZ.

Porém, como as otimizações são feitas a partir da estrutura sugerida inicialmente, não é possível garantir que a encontrada pelo método *ab initio* seja, de fato, a molécula mais estável. Com o objetivo de encontrar isômeros foi usado um método de varredura na molécula, no qual uma otimização de geometria é realizada em cada etapa do processo, mantendo uma restrição escolhida e relaxando a geometria em todos os outros graus de liberdade [28]. Isso foi feito rotacionando 360 graus o grupo amina ( $NH_2$ ) da extremidade e posteriormente o mesmo procedimento para o grupo borano ( $BH_3$ ). A rotação do  $BH_3$  não gerou novas estruturas estáveis, mas a do grupo  $NH_2$  forneceu dois isômeros da molécula, apresentados na Fig. 3 e identificados como  $N_2H_4BH_3(\alpha)$  e  $N_2H_4BH_3(\beta)$ .

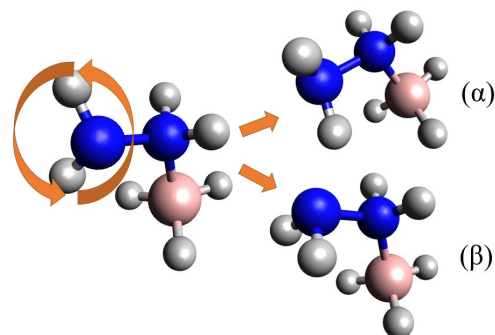


Fig. 3. Rotação do grupo amina ( $NH_2$ ) para encontrar os isômeros  $\alpha$  e  $\beta$ . As geometrias ilustradas foram otimizadas com o método M06-2X/VDZ.

As geometrias dos isômeros  $\alpha$  e  $\beta$  foram novamente otimizadas, utilizando diferentes metodologias. O uso de diferentes métodos visa à encontrar um resultado de menor custo computacional que melhor se aproxime de um resultado de alto custo computacional. Embora nesse momento da caracterização os custos computacionais envolvidos não sejam tão altos para a molécula considerada, a partir de cálculos mais complexos, como a determinação de mecanismos de reação, é importante saber qual o melhor método de baixo custo a ser utilizado. Foram usados os cálculos com os funcionais M06-2X e  $\omega B97$ , a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (MP2) e o método *Coupled-Cluster* (CCSD). Os três primeiros com o conjunto base cc-pVDZ e o último com cc-pVTZ e cc-pVQZ. Os resultados estão expostos na Tabela II, que traz os valores da energia eletrônica para o isômero  $\beta$  em relação ao  $\alpha$ . Fisicamente essa propriedade representa a energia do sistema molecular com seus núcleos fixados em locais particulares no espaço.

Os dados da Tabela II indicam que o isômero  $\beta$  é o mais estável por ter apresentado menores valores de energia eletrônica em todas metodologias utilizadas. O resultado considerado de melhor acurácia é o obtido com CCSD(T)/VQZ, e os valores

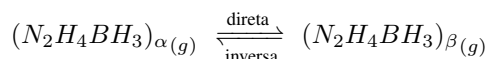
TABELA II

DIFERENÇA ENTRE AS ENERGIAS ELETRÔNICAS (EE) EM KJ·MOL<sup>-1</sup> DO ISÔMERO  $\beta$  EM RELAÇÃO AO ISÔMERO  $\alpha$  COM DIVERSOS MÉTODOS

Metodologia	EE ( $\beta$ ) - EE ( $\alpha$ )
M06-2X/VDZ	-8,0729
$\omega$ B97/VDZ	-7,4955
MP2/VDZ	-9,2999
CCSD(T)/VTZ	-5,7137
CCSD(T)/VQZ	-5,0616

encontrados com a metodologia  $\omega$ B97/VDZ foram os que mais se aproximaram dos calculados com CCSD(T)/VQZ. Importante observar que o isômero mais estável é diferente do encontrado no primeiro processo de otimização da estrutura por métodos de mecânica molecular, mostrando que a investigação dos isômeros por métodos de estrutura eletrônica resultou em uma geometria considerada mais próxima da realidade para o prosseguimento da investigação.

A reação em equilíbrio dos isômeros é



e utilizando (3), com os coeficientes estequiométricos iguais a 1, tem-se

$$K_c = [\beta]/[\alpha] \quad (6)$$

Como  $\Delta n = 1 - 1 = 0$ , então em (4)

$$K_p = K_c \cdot (R \cdot T)^0 \Rightarrow K_p = K_c \quad (7)$$

Finalmente, (6) e (7) aplicados em (5)

$$K_c = [\beta]/[\alpha] = \exp[-(G(\beta) - G(\alpha))/(R \cdot T)] \quad (8)$$

Utilizando o funcional de densidade  $\omega$ B97 com o conjunto base cc-pVDZ foram realizados os cálculos da energia livre de Gibbs para os isômeros  $\alpha$  e  $\beta$  em variadas temperaturas, sendo possível assim calcular  $\Delta G$ . Consequentemente, a constante de equilíbrio  $K_c$  foi encontrada a partir de (8), utilizando  $R = 8,3145 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Esses resultados são apresentados na Tabela III.

TABELA III

RESULTADOS DOS CÁLCULOS DE EQUILÍBRIO QUÍMICO

Temperatura [K]	$\Delta G$ [kJ · mol <sup>-1</sup> ]	$K_c$
100	-6,45	2322,61
125	-6,40	469,56
150	-6,35	161,70
175	-6,30	75,55
200	-6,25	42,72
225	-6,20	27,44
250	-6,15	19,26
275	-6,11	14,43
297	-6,07	11,65
300	-6,06	11,34
325	-6,02	9,26
350	-5,97	7,78
375	-5,93	6,69
400	-5,88	5,86
500	-5,71	3,95
750	-5,29	2,34
1000	-4,89	1,80
1500	-4,22	1,41
2000	-3,69	1,25
2500	-3,28	1,18
3000	-2,97	1,13
3500	-2,75	1,10
4000	-2,60	1,09

O isômero  $\beta$  é mais estável, logo era esperado que ele predominasse sobre o isômero  $\alpha$ , conforme pode ser verificado pelos valores da constante de equilíbrio  $K_c$  apresentados na Tabela III. A medida que a temperatura vai aumentando essa predominância diminui, mesmo assim  $\beta$  continua prevalente, por exemplo a 297 K o valor de  $K_c$  é 11,6, o que significa que em uma amostra do complexo hidrazina borano há 92,09% do isômero  $\beta$ , enquanto que em temperaturas mais altas, como em 1500 K, essa porcentagem é de 58,36%. Os valores indicam que utilizar esse isômero para avançar nos cálculos termoquímicos é uma escolha que trará resultados mais acurados.

#### IV. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A elevação das complexidades envolvendo sistemas de defesa levam à procura por melhores materiais energéticos capazes de fornecer condições mais eficientes em propulsão, destruição e demais parâmetros relacionados com a liberação de energia. Porém, os elevados custos e riscos envolvidos direcionam também por uma busca mais viável, acessível e segura. Assim, os métodos computacionais de estrutura eletrônica aparecem como uma boa opção, dado que estão cada vez mais confiáveis e indicam um bom caminho a ser percorrido previamente à experimentação.

A investigação de novos materiais energéticos pode ser realizada desde moléculas que ainda não existam ou mesmo encontrando casos na literatura. A molécula do complexo hidrazina borano ( $N_2H_4BH_3$ ) surgiu nos estudos como um bom candidato a material energético. Esse trabalho realizou uma caracterização inicial dessa molécula evidenciando, através de otimização de geometrias de interesse e cálculos de equilíbrio químico, como as metodologias computacionais são aplicadas na busca de dados termodinâmicos.

Foram encontrados dois isômeros do complexo ( $\alpha$  e  $\beta$ ) e feita uma previsão da quantidade de cada tipo em uma amostra da substância. O isômero  $\beta$  é o mais estável e predominante de uma amostra, de tal forma que a sua estrutura deve ser priorizada nos estudos subsequentes de aplicações em artefatos bélicos, pois as características desse isômero, como a densidade, determinarão critérios de projeto. A pesquisa teórica das propriedades termoquímicas do complexo hidrazina borano segue em curso.

#### REFERÊNCIAS

- [1] F. D. Botelho, E. B. F. Galante, and I. J. B. M. Mendes, "Characteristics and manufacture of spherical smokeless powders," *J. Aerosp. Technol. Manag.*, vol. 7, pp. 398–403, 2015, iSSN 2175-9146.
- [2] Brasil, *Portaria Normativa n° 41 de 20 de julho de 2018. Aprova o Programa Estratégico de Sistemas Espaciais - MID20-S-01*, 1st ed., Ministério da Defesa, Estado-Maior Conjunto das Forças Armadas, Brasília, 2018, publicado no D.O.U. n° 149, de 3 de agosto de 2018, seção 1, pág 18.
- [3] G. Wiggins, "Chemistry on the internet: The library on your computer," *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, vol. 38, no. 6, pp. 956–965, 1998.
- [4] S. Fantacci, A. Amat, and A. Sgamellotti, "Computational chemistry meets cultural heritage: challenges and

- perspectives,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, no. 6, pp. 802–813, 2010.
- [5] F. B. Mendonça, R. F. Gonçalves, G. S. Urgessa, K. Iha, M. Domingues, and J. A. Rocco, “Emprego de química computacional na verificação e validação da pressão de detonação de explosivo plástico - PBX,” *Quím. Nova*, vol. 41, pp. 310–314, 2018.
- [6] J. F. L. Monteiro Júnior, “Estudo da influência do campo elétrico na ignição incidental de propelente sólido composto aluminizado via descarga eletrostática,” Master’s thesis, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, 2019, DCTA/ITA/DM-028/2019.
- [7] Y. Cao, J. Romero, J. P. Olson, M. Degroote, P. D. Johnson, M. Kieferová, I. D. Kivlichan, T. Menke, B. Peropadre, N. P. Sawaya *et al.*, “Quantum chemistry in the age of quantum computing,” *Chem. Rev.*, vol. 119, no. 19, pp. 10856–10915, 2019.
- [8] J. P. Agrawal, *High energy materials: propellants, explosives and pyrotechnics*, 1st ed. Great Britain: John Wiley & Sons, 2010.
- [9] V. Zarko, A. Kiskin, and A. Cheremisin, “Contemporary methods to measure regression rate of energetic materials: A review,” *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 91, p. 100980, 2022.
- [10] L. E. Fried, M. R. Manaa, P. F. Pagoria, and R. L. Simpson, “Design and synthesis of energetic materials,” *Annual Review of Materials Research*, vol. 31, no. 1, pp. 291–321, 2001.
- [11] D. Badgujar, M. Talawar, S. Asthana, and P. Mahulikar, “Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 151, no. 2, pp. 289–305, 2008.
- [12] G. Gadiot, J. Mul, J. Meulenbrugge, P. Korting, A. Schnorkh, and H. Schöyer, “New solid propellants based on energetic binders and hnf,” *Acta Astronautica*, vol. 29, no. 10, pp. 771–779, 1993, world Space Congress.
- [13] B. Berger, “Parameters influencing the pyrotechnic reaction,” *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, vol. 30, no. 1, pp. 27–35, 2005.
- [14] U. Teipel, *New Energetic Materials*. Germany: John Wiley & Sons, 2006, pp. 11–22.
- [15] T. Hugle, M. F. Kuhnel, and D. Lentz, “Hydrazine borane: a promising hydrogen storage material,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 21, pp. 7444–7446, 2009.
- [16] R. Moury and U. B. Demirci, “Hydrazine borane and hydrazinidoboranes as chemical hydrogen storage materials,” *Energies*, vol. 8, no. 4, pp. 3118–3141, 2015.
- [17] J. Goubeau and E. Ricker, “Borinhydrazin und seine pyrolyseprodukte,” *Z Anorg Allg Chem*, vol. 310, no. 3, pp. 123–142, 1961.
- [18] S. Karahan, M. Zahmakiran, and S. İzkar, “Catalytic hydrolysis of hydrazine borane for chemical hydrogen storage: highly efficient and fast hydrogen generation system at room temperature,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, no. 8, pp. 4958–4966, 2011.
- [19] W. B. Aziza, J. Petit, U. Demirci, Q. Xu, and P. Miele, “Bimetallic nickel-based nanocatalysts for hydrogen generation from aqueous hydrazine borane: Investigation of iron, cobalt and palladium as the second metal,” *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, no. 30, pp. 16919–16926, 2014.
- [20] W. Huang and X. Liu, “The “on-off” switch for on-demand H<sub>2</sub> evolution from hydrous hydrazine over Ni<sub>3</sub>Pt<sub>1</sub>/C nano-catalyst,” *Fuel*, vol. 315, p. 123210, 2022.
- [21] U.S. Environmental Protection Agency, “Integrated risk information system (IRIS) on hydrazine/hydrazine sulfate,” United States of America, July 1999.
- [22] K. Patil and T. M. Rattan, *Inorganic hydrazine derivatives: synthesis, properties and applications*, 1st ed. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2014.
- [23] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur quantentheorie der molekeln,” *Annalen der physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [24] C. J. Cramer, *Foundations of Molecular Orbital Theory*. England: John Wiley & Sons, 2013, pp. 105–111.
- [25] E. G. Lewars, *The Tools of Computational Chemistry*. Peterborough, ON, Canada: Springer, 2011, pp. 2–4.
- [26] M. E. Tuckerman, “Ab initio molecular dynamics: basic concepts, current trends and novel applications,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 50, pp. R1297–R1355, dec 2002. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/50/202>
- [27] F. Neese, “The orca program system,” *WIREs Computational Molecular Science*, vol. 2, no. 1, pp. 73–78, 2012.
- [28] —, “Software update: The orca program system—version 5.0,” *WIREs Comp. Mol. Sci.*, vol. n/a, no. n/a, p. e1606, 2022.
- [29] C. Møller and M. S. Plesset, “Note on an approximation treatment for many-electron systems,” *Phys. Rev.*, vol. 46, no. 7, Oct 1934.
- [30] J. A. Pople, J. S. Binkley, and R. Seeger, “Theoretical models incorporating electron correlation,” *Int. J. Quantum Chem.*, vol. 10, no. S10, pp. 1–19, 1976.
- [31] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, and M. Head-Gordon, “A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 157, no. 6, pp. 479–483, 1989.
- [32] Y. Zhao and D. G. Truhlar, “Density functionals with broad applicability in chemistry,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 41, pp. 157–167, 2008.
- [33] J.-D. Chai and M. Head-Gordon, “Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 44, pp. 6615–6620, 2008.
- [34] F. Jensen, *The basis set approximation*. Chichester, UK: John wiley & sons, 2017, pp. 101–105.
- [35] T. H. Dunning Jr, “Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen,” *J. Chem. Phys.*, vol. 90, pp. 1007–1023, 1989.
- [36] P. Atkins and J. de Paula, *Chemical Equilibrium*. New York, US: Oxford University Press, 2014, pp. 200–209.
- [37] “Avogadro: an open-source molecular builder and visualization tool.” [Online]. Available: <http://avogadro.cc/>
- [38] M. D. Hanwell, D. E. Curtis, D. C. Lonie, T. Vandermeersch, E. Zurek, and G. R. Hutchison, “Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform,” *J. Cheminform.*, vol. 4, no. 1, pp. 1–17, 2012.