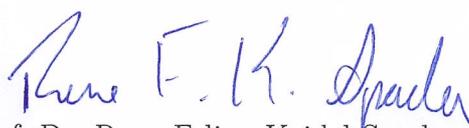


Dissertação apresentada à Pró-Reitoria de Pós-Graduação do Instituto Tecnológico de Aeronáutica, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Pós-Graduação em Física, Área de Física Atômica e Molecular.

Augusto Ribeiro Rodrigues

**ESTUDO TERMOQUÍMICO E CINÉTICO DO
COMPLEXO HIDRAZINA BORANO COMO
ALTERNATIVA À HIDRAZINA: O SISTEMA
REACIONAL $N_2H_4BH_3 + H$**

Dissertação aprovada em sua versão final pelos abaixo assinados:



Prof. Dr. Rene Felipe Keidel Spada

Orientador

Prof. Dr. André Valdetaro Gomes Cavalieri

Pró-Reitor de Pós-Graduação

Campo Montenegro
São José dos Campos, SP - Brasil
2024

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Divisão de Informação e Documentação

Rodrigues, Augusto Ribeiro

Estudo Termoquímico e Cinético do Complexo Hidrazina Borano como Alternativa à Hidrazina: o Sistema Reacional $N_2H_4BH_3 + H$ / Augusto Ribeiro Rodrigues.
São José dos Campos, 2024.
114f.

Dissertação de Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Física. Área de Física Atômica e Molecular – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2024. Orientador: Prof. Dr. Rene Felipe Keidel Spada.

1. Tratamentos termoquímicos. 2. Hidrazina. 3. Estrutura molecular. 4. Espectros vibracionais. 5. Cinética das reações. 6. Propriedades termodinâmica. 7. Física atômica. 8. Física. I. Instituto Tecnológico de Aeronáutica. II. Título.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

RODRIGUES, Augusto Ribeiro. **Estudo Termoquímico e Cinético do Complexo Hidrazina Borano como Alternativa à Hidrazina: o Sistema Reacional $N_2H_4BH_3 + H$** . 2024. 114f. Dissertação de Mestrado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Augusto Ribeiro Rodrigues

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo Termoquímico e Cinético do Complexo Hidrazina Borano como Alternativa à Hidrazina: o Sistema Reacional $N_2H_4BH_3 + H$.

TIPO DO TRABALHO/ANO: Dissertação / 2024

É concedida ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica permissão para reproduzir cópias desta dissertação e para emprestar ou vender cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação pode ser reproduzida sem a autorização do autor.



Augusto Ribeiro Rodrigues
Praça Marechal Eduardo Gomes, 50
12.228-900 – São José dos Campos-SP

**ESTUDO TERMOQUÍMICO E CINÉTICO DO
COMPLEXO HIDRAZINA BORANO COMO
ALTERNATIVA À HIDRAZINA: O SISTEMA
REACIONAL $N_2H_4BH_3 + H$**

Augusto Ribeiro Rodrigues

Composição da Banca Examinadora:

Prof. Dr.	Fausto Batista Mendonça, Ten Cel	Presidente	-	ITA
Prof. Dr.	Rene Felipe Keidel Spada	Orientador	-	ITA
Prof ^a . Dr ^a .	Camila Maria Lapa, Maj	Membro Interno	-	IAE
Dr ^a .	Marina Pelegrini	Membro Externo	-	AFA

Agradecimentos

Agradeço a minha família pelo suporte e incentivo. À Força Aérea Brasileira, sou grato pela oportunidade concedida de cursar este mestrado e pelo apoio institucional que tornou isso possível. Aos meus estimados colegas do PPGAIO e do PG-FIS, meu obrigado pela parceria e colaboração.

Expresso minha sincera gratidão a todos os professores que compartilharam seu conhecimento comigo durante este período. De maneira especial, quero estender meus agradecimentos ao meu orientador, o Prof. Dr. Rene Spada, pela sua paciência incansável e disponibilidade constante em me ajudar e apoiar. Suas orientações e ensinamentos foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Nature uses only the longest threads to weave her patterns, so that each small piece of her fabric reveals the organization of the entire tapestry.

Richard Feynman

Resumo

Este estudo investigou a viabilidade do complexo hidrazina borano ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$) como uma possível alternativa mais segura e eficiente à hidrazina (N_2H_4) para aplicações em missões espaciais como propelente. A hidrazina, embora seja notória por sua densidade energética e boas características propulsivas, enfrenta problemas relacionados à segurança de operação e toxicidade. Para superar essas limitações, a exploração da molécula $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ ganha relevância devido ao seu potencial energético, uma vez que armazena energia em ligações de hidrogênio e contém uma alta concentração de hidrogênio, além de ser derivada da hidrazina e com um fragmento comum. Ao unir princípios de física teórica e ciência da computação através de simulações, a pesquisa se concentrou na análise das propriedades termodinâmicas e cinéticas do $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ com hidrogênio atômico, exploradas por meio de três etapas elementares diferentes. Foram adotadas metodologias atuais da física computacional implementadas nos programas ORCA, Pilgrim e Q2DTor, como cálculos *ab initio* e teoria do funcional da densidade (DFT). Entre as reações examinadas, a abstração de hidrogênio do grupo borano (BH_3) apresentou a menor barreira adiabática, destacando-se como a reação mais favorável, corroborada por uma análise das frequências vibracionais, confirmação dos pontos estacionários através da coordenada de reação intrínseca, avaliação dos deslocamentos de cargas, comparação com outras propriedades energéticas e consideração de aproximações não harmônicas. Os coeficientes de velocidade foram calculados para um intervalo de temperaturas de 200 K a 2000 K e ajustados em uma equação de Arrhenius modificada, evidenciando que o $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ apresenta uma estabilidade cinética superior à da molécula N_2H_4 em temperaturas abaixo de 650 K. Esse é um estudo exploratório inicial, mas com resultados promissores das propriedades termoquímicas e cinéticas de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, indicando seu potencial como substituto viável e possivelmente mais seguro para a hidrazina.

Abstract

This study investigated the molecule hydrazine borane ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$) as a possible safe and efficient alternative to hydrazine (N_2H_4) for applications in space missions, such as propellants. Although hydrazine is known for its high energy density and efficient propulsive characteristics, it faces issues related to safety and toxicity. To overcome these limitations, the exploration of the $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ molecule gains relevance due to its energetic potential. It stores chemical energy in hydrogen bonds, contains a high hydrogen concentration, and is derived from hydrazine with a common fragment. By combining principles of theoretical physics and computer science through simulations, the research focused on analyzing the thermodynamic and kinetic properties of $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ in atomic hydrogen abstractions through three different elementary steps. Current methodologies in computational physics, such as *ab initio* calculations and density functional theory (DFT), were employed. These approaches were implemented using the software ORCA, Pilgrim, and Q2DTor. Among the examined reactions, the hydrogen abstraction from the borane group (BH_3) exhibited the lowest adiabatic barrier, standing out as the most favorable reaction. This was supported by an analysis of vibrational frequencies, confirmation of stationary points through the intrinsic reaction coordinate, assessment of charge displacements, comparison with other energetic properties, and consideration of anharmonic approximations. Rate coefficients were calculated over a temperature range of 200 K to 2000 K and fitted into a modified Arrhenius equation, indicating that $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ demonstrates higher kinetic stability than the N_2H_4 molecule at temperatures below 650 K. While this is an initial exploratory study, it shows promising results regarding the thermochemical and kinetic properties of $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, suggesting its potential as a viable and potentially safer substitute for hydrazine.

Lista de Figuras

- FIGURA 1.1 – A-DARTER: míssil ar-ar de curto alcance desenvolvido em uma parceria entre o Brasil e a África do Sul. Fonte: Compilação do autor. Montagem a partir de imagens coletadas no site da Força Aérea Brasileira (FAB). Disponíveis em <https://www.fab.mil.br/fotos>. 19
- FIGURA 1.2 – Satélites Amazônia 1 (a) e SGDC-1 (b). Fonte: Compilação do autor. Montagem a partir de imagens coletadas no site da FAB e do INPE. Disponíveis em <https://www.fab.mil.br/fotos> e <http://www.inpe.br/amazonia1/>. 23
- FIGURA 1.3 – Moléculas do complexo hidrazina borano ($N_2H_4BH_3$) e da hidrazina (N_2H_4). 27
- FIGURA 1.4 – Representação das abstrações de hidrogênio das reações Ra–Rc nas diferentes posições na molécula $N_2H_4BH_3$ 31
- FIGURA 2.1 – Sistema de coordenadas moleculares. 35
- FIGURA 2.2 – Na metodologia CI a promoção de elétrons de spin α e/ou β dos orbitais moleculares ocupados, correspondente ao determinante de Hartree-Fock, fornece determinantes que representam estados excitados. 46
- FIGURA 2.3 – Exemplo de uma superfície de energia potencial para a molécula de $N_2H_4BH_3$ variando dois diedros: $NNBH$ (ϕ_1) e $BNNH$ (ϕ_2). 62
- FIGURA 2.4 – Representação de uma reação química em uma PES. 63
- FIGURA 2.5 – Representação das superfícies de energia: comparação entre TST e CVT. 68

- FIGURA 2.6 – Representação da anarmonicidade na vibração molecular: visão comparativa entre a curva de energia do modelo do oscilador harmônico (HO) e uma molécula real. 69
- FIGURA 2.7 – Representação gráfica de algumas propriedades energéticas de interesse. 74
- FIGURA 2.8 – Diagrama dos programas computacionais utilizadas e resultados obtidos. 75
- FIGURA 3.1 – Varredura relaxada utilizando a metodologia M06-2X/VDZ para a rotação do grupo NH₂ da extremidade da molécula, com estruturas selecionadas exibidas. 77
- FIGURA 3.2 – Reações elementares Ra, Rb e Rc com os comprimentos de ligação (Å). 79
- FIGURA 3.3 – Perfis de energia adiabática para os caminhos reacionais Ra, Rb e Rc, calculados com CCSD(T)/CBS// ω B97X-D3/def2-TZVP. 81
- FIGURA 3.4 – Deslocamento de cargas atômicas em átomos selecionados ao longo da IRC das reações, conforme dados da Tabela 3.5. N_o representa o nitrogênio no final da molécula (externo) e N_i o nitrogênio do meio (interno). 87
- FIGURA 3.5 – Múltiplos isômeros encontrados para as moléculas estudadas nas reações Ra–Rc. 88
- FIGURA 3.6 – V_{mep} e V_a^G para Ra, Rb e Rc. Calculadas utilizando o funcional ω B97X-D3 e considerando múltiplos confôrmeros. 89
- FIGURA 3.7 – Gráficos dos coeficientes de velocidade das reações Ra – Rd. Valores calculados pelo método MP-CVT/SCT e ajustados pelos parâmetros de Arrhenius (equação 2.86). 92

Lista de Tabelas

TABELA 3.1 – Frequências vibracionais harmônicas (cm^{-1}) para os reagentes, pontos de sela e produtos, calculadas usando os métodos $\omega\text{B97X-D3}$ (primeira coluna) e M06-2X (segunda coluna, valores entre parênteses) com os conjuntos base def2-TZVP e cc-pVDZ , respectivamente.	80
TABELA 3.2 – Diagnóstico T_1 para as geometrias moleculares obtidas com a metodologia $\text{CCSD(T)/aVDZ//M06-2X/VDZ}$	80
TABELA 3.3 – Propriedades termoquímicas ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) para os sistemas reacionais Ra, Rb e Rc.	82
TABELA 3.4 – Magnitudes do momento de dipolo (μ)	84
TABELA 3.5 – Cargas atômicas (e) das moléculas ao longo da IRC em cada caminho reacional usando a metodologia $\omega\text{B97X-D3/def2-TZVP}$	86
TABELA 3.6 – Coeficientes de velocidade ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) para a reação Ra.	89
TABELA 3.7 – Coeficientes de velocidade ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) para a reação Rb	90
TABELA 3.8 – Coeficientes de velocidade ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) para a reação Rc	90
TABELA 3.9 – Parâmetros para a equação de Arrhenius modificada $k(T) = A \cdot T^b \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$, em que a unidade para k é $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e $R = 1,98 \times 10^{-3} \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	91

Lista de Abreviaturas e Siglas

2D-NS	Torção bidimensional não separável
aug-cc-pVDZ	Conjunto base com funções difusas, correlação consistente e valência polarizada dupla zeta
aug-cc-pVTZ	Conjunto base com funções difusas, correlação consistente e valência polarizada tripla zeta
aug-cc-pVQZ	Conjunto base com funções difusas, correlação consistente e valência polarizada quadrupla zeta
ADN	Dinitramida de amônio
AEB	Agência Espacial Brasileira
CBS	Conjunto base completo
CC	Método <i>Coupled-Cluster</i>
CCSD	<i>Coupled-Cluster</i> com excitações simples e duplas
CCSD(T)	<i>Coupled-Cluster</i> com excitações simples, duplas e triplas conectadas
CI	Método de interação de configurações
CVT	Teoria variacional canônica
def2-SVP	Conjunto base com valência única e polarização eletrônica
def2-TZVP	Conjunto base com valência tripla e polarização eletrônica
DFT	Teoria do funcional da densidade
DLPNO	Aproximação baseada em orbitais naturais localizados
E2DT	Torção bidimensional estendida
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
FAB	Força Aérea Brasileira
GGA	Aproximação de gradiente generalizado

HF	Método de Hartree-Fock
HNH	Nitroformato hidrazínico
HO	Oscilador harmônico
ICBM	Míssil balístico intercontinental
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IRC	Coordenada intrínseca de reação
LDA	Aproximação de densidade local
LOX	Oxigênio líquido
M06-2X	Funcional DFT híbrido meta-GGA
MP	Teoria perturbativa de Møller-Plesset
MP-CVT	Teoria de estado de transição variacional convencional multi-caminho
MS-HO	Oscilador harmônico multi-estrutural
MS-TST	Teoria de estado de transição multi-estrutural
NAO	Orbital atômico natural
NPA	Análise de população natural
OMS	Organização Mundial da Saúde
PBLH	Polibutadieno líquido hidroxilado
PES	Superfície de energia potencial
PESE	Programa Estratégico de Sistemas Espaciais
PS	Ponto de Sela
RHF	Hartree-Fock restrito
ROHF	Hartree-Fock restrito para camada aberta
RR	Rotor Rígido
SCF	Campo auto-consistente
SCT	Tunelamento de baixa curvatura
SGDC	Satélite Geoestacionário de Defesa e Comunicações Estratégicas
TS	Estado de transição
TST	Teoria do estado de transição
UE	União Europeia
UHF	Hartree-Fock não restrito
VLS	Veículo Lançador de Satélites

VTST	Teoria do Estado de Transição Variacional
ω B97X	Funcional DFT híbrido GGA
ω B97X-D3	Funcional DFT híbrido GGA
ZCT	Tunelamento de curvatura zero
ZPE	Energia de ponto zero

Lista de Símbolos

ΔE	Energia eletrônica da reação
ΔG	Energia livre de Gibbs
ΔG^\ddagger	Diferença na energia livre de Gibbs entre TS e reagentes
ΔH_0°	Entalpia da reação a 0 K
$\Delta V_a^{G,\ddagger}$	Barreira adiabática vibracional
μ	Multiplicador de Lagrange
∇^2	Operador de Laplace
ϕ	Ângulo de diedro
Ψ	Função de onda
ρ	Densidade eletrônica
σ_{rot}	Número de simetria de rotação
a_0	Raio de Bohr
A	Constante pré-exponencial na equação de Arrhenius
E_a	Energia de ativação
E_h	Energia na unidade atômica hartree
h	Constante de Planck
\hbar	h dividido por 2π
\hat{H}	Operador hamiltoniano
\hat{H}_e	Operador hamiltoniano eletrônico
\hat{H}_n	Operador hamiltoniano nuclear
J_b	Operador de Coulomb
k	Coefficiente de velocidade da reação
k_B	Constante de Boltzmann
K_b	Operador de Troca
\hat{K}_e	Energia cinética dos elétrons

\hat{K}_N	Energia cinética dos núcleos
m_e	Massa do elétron
M	Número de núcleos no sistema
N_v	Número de elétrons na camada de valência
N_A	Número de Avogadro
q	Parâmetro geométrico
Q	Função de partição
T^b	Fator pré-exponencial na equação de Arrhenius
V^\ddagger	Barreira clássica da reação
V_a^G	Caminho de energia adiabático
\hat{V}_e	Energia devido a repulsão entre elétrons
V_{mep}	Caminho de mínima energia
\hat{V}_N	Energia devido a repulsão entre núcleos
Z	Número atômico

Sumário

1	INTRODUÇÃO	18
2	METODOLOGIA	33
2.1	Revisão Metodológica	33
2.1.1	A equação de Schrödinger	33
2.1.2	O método Hartree-Fock	36
2.1.3	Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MP2)	44
2.1.4	O método <i>Coupled-Cluster</i>	45
2.1.5	A Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	48
2.1.6	Conjuntos base	59
2.1.7	Conceitos da física computacional	60
2.1.8	Cinética química	63
2.1.9	Considerações não harmônicas	68
2.2	Detalhes Computacionais	72
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4	CONCLUSÃO	94
	REFERÊNCIAS	97

APÊNDICE A – COORDENADAS CARTESIANAS DAS GEOMETRIAS OTIMIZADAS	109
---	-----

1 Introdução

Ciências básicas, como a física, têm sido historicamente responsáveis por avanços tecnológicos significativos que moldaram o mundo atual. Desde os tempos de Galileu, cujas observações telescópicas revolucionaram a visão do cosmos, passando por Descartes, que usou fórmulas algébricas para descrever figuras geométricas e também estabeleceu as bases do método científico; até Newton, que formulou as leis fundamentais do movimento e gravitação, e Einstein, que transformou a concepção de tempo e espaço com a teoria da relatividade, a história da física tem sido uma jornada através de descobertas que moldaram o entendimento do universo. A mecânica quântica, criada no início do século XX, tornou-se a espinha dorsal da maioria das pesquisas em física, levando a aplicações como o transistor e o laser, provocando uma revolução na filosofia da ciência. Seu alcance e precisão têm aumentado constantemente e na perspectiva atual estão computadores mais poderosos, criptografia mais segura e dispositivos de detecção mais sofisticados [1,2]. Nesse sentido, pesquisas voltadas para os conflitos armados sempre acompanharam as evoluções tecnológicas, por vezes até as provocando, para manter a vantagem estratégica e garantir a defesa nacional.

A compreensão dos princípios físicos relacionados aos sistemas de armas desempenhou e continua desempenhando um papel fundamental nos conflitos bélicos. O desenvolvimento da pólvora negra pelos chineses no século VII, produzida por uma mistura de carvão, enxofre e nitrato de potássio, foi o primeiro registro de um material explosivo [3]. Substâncias como essas são conhecidas como materiais energéticos e têm uma ampla gama de aplicações, sendo as mais proeminentes em armamentos, que demandam características operacionais específicas como precisão, grande velocidade e a capacidade de cobrir longas distâncias. Destacando a necessidade de uma busca contínua por melhorias nos diferentes sistemas envolvidos em um projeto. Um míssil convencional é uma boa amos-

tra disso, como esquematizado na parte inferior da Fig. 1.1 com o desenho em corte do míssil A-DARTER. Seus subsistemas, como a ogiva (ou cabeça de guerra), o detonador e o motor foguete estão diretamente relacionados à presença de espécies envolvidas na liberação de energia como meio de obtenção de poder destrutivo, propulsivo ou mesmo em subprocessos de mesmo fim. Isso também pode ser extrapolado para outros artefatos militares, como foguetes lançadores de cargas úteis e satélites, nos quais o foco do uso de materiais energéticos é principalmente no sistema de propulsão.

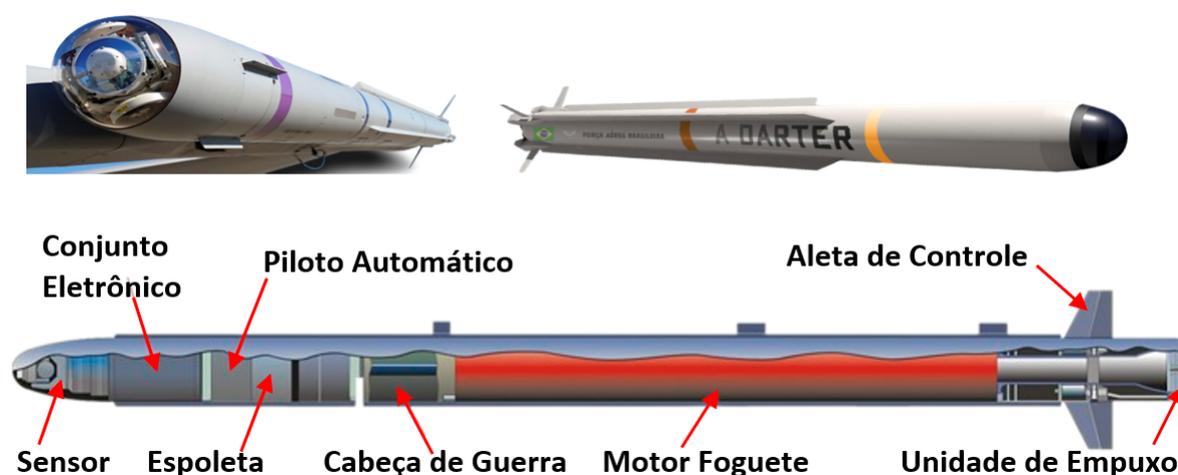


FIGURA 1.1 – A-DARTER: míssil ar-ar de curto alcance desenvolvido em uma parceria entre o Brasil e a África do Sul. Fonte: Compilação do autor. Montagem a partir de imagens coletadas no site da Força Aérea Brasileira (FAB). Disponíveis em <<https://www.fab.mil.br/fotos>>.

Materiais energéticos são substâncias capazes de armazenar grandes quantidades de energia na forma de ligações químicas, que podem ser liberadas rapidamente ou em uma taxa controlada. Geralmente, os materiais energéticos possuem espécies oxidantes em sua estrutura, de forma que a mistura com ar não é necessária. Esses materiais incluem propelentes, explosivos e pirotécnicos. Propelentes e pirotécnicos liberam energia através de processos de queima relativamente lentos (deflagração) e de maneira controlada e/ou até mesmo mais elaboradas. Explosivos, por outro lado, liberam energia em uma escala de tempo na ordem de microssegundos. Apesar dessas diferenças, explosivos, propelentes e pirotécnicos compartilham muitas similaridades químicas. Por vezes, misturas explosivas e propelentes têm os mesmos ingredientes, mas em diferentes quantidades [4].

Os explosivos podem ser sensíveis a estímulos físicos, não sendo seguros para armazenamento ou manuseio em grandes quantidades devido ao risco de iniciação acidental. Caso

sejam insensíveis, podem ser armazenados e carregados com mais segurança. No entanto, devido a essa insensibilidade, eles devem ser detonados por um dispositivo de iniciação, geralmente uma pequena quantidade de um outro explosivo com energia suficiente para desencadear o início da explosão. Logo, explosivos possuem diferentes características e, conseqüentemente, uma variedade de aplicações como em demolições, construção civil, componentes de ogivas e detonadores. Os diferentes requisitos para cada tipo de operação levam a altos graus de sofisticação na engenharia das formulações de suas substâncias constituintes [5].

Pirotécnicos são uma mistura 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 e controlada por um tempo definido desde que sua mistura seja comprimida em colunas cercadas por um material não reativo, para que a combustão prossiga de uma extremidade à outra, camada por camada, por um maior período de tempo. As formulações destinadas a produzir gases são geralmente baseadas em um combustível rico em carbono e um oxidante, que geram monóxido de carbono durante a combustão. Formulações compostas por pós metálicos ou óxidos metálicos apresentam uma taxa de queima praticamente inalterada por mudanças de pressão e são adequadas para uso em grandes altitudes ou em confinamento [6].

Os propelentes são substâncias usadas para gerar impulso, mas, ao contrário dos explosivos, a energia liberada não é usada para destruição, mas sim para impulsionar com precisão artefatos por longas distâncias em direção a um alvo terrestre ou aeroespacial específico e, portanto, devem queimar em um nível controlado. Para a exploração espacial e em aplicações militares são usados tanto propelentes sólidos quanto líquidos. No entanto, do ponto de vista da segurança, confiabilidade, simplicidade e vida útil prolongada de armazenamento, os propelentes sólidos são priorizados [7]. Os propelentes líquidos podem ser monopropelentes ou bipropelentes. Os monopropelentes passam por reações de decomposição ou combustão controladas, sendo usados em mísseis que requerem baixo empuxo. Exemplos de monopropelentes líquidos incluem peróxido de hidrogênio, nitrato de metila e óxido de etileno; mas é a hidrazina que atualmente é o monopropelente mais utilizado [5]. Os propelentes líquidos mais comuns são os bipropelentes, que consistem em dois componentes: um combustível líquido e um oxidante líquido, que são armazenados

em tanques separados e injetados em uma câmara de combustão onde entram em contato ocasionando a queima.

Os propelentes sólidos geralmente usados em foguetes e mísseis são classificados quanto à sua natureza: homogênea ou heterogênea. Os homogêneos, também chamados de propelentes coloidais ou de base dupla, têm nitrocelulose e nitroglicerina como ingredientes principais. Alguns ingredientes também podem ser adicionados em pequenas porções para servir como estabilizador, plastificante não explosivo, refrigerante, lubrificante, opacificante e modificador de taxa de queima. Os heterogêneos consistem em propelentes compostos, propelentes de base dupla modificados por compostos e propelentes ricos em combustível. Os compostos são essencialmente constituídos por um combustível (ou ligante) e um oxidante. O combustível compõe a matriz que retém o oxidante sólido, como nitrato de amônio, perclorato de amônio, dinitramida de amônio (ADN) ou nitroformato hidrazínico (HNF), e em grande parte governa suas propriedades físicas. O oxidante preenche essa matriz. Nos modificados, quantidades significativas de oxidante cristalino (perclorato de amônio) e combustível metálico (pó de alumínio) são incorporados em uma matriz de propelente de base dupla, resultando em propelentes altamente energéticos. Os propelentes ricos em combustível com alto teor de metal são usados em foguetes do tipo ramjet, tendo como principal benefício uma redução substancial no peso do artefato, pois o oxidante não precisa ser transportado junto com o combustível, uma vez que é o ar atmosférico. Propelentes híbridos são uma combinação de armazenamento de propelentes, um na fase líquida e o outro em fase sólida. Logo, uma composição química dual, onde o propelente líquido, muitas vezes o oxidante, é combinado com um combustível sólido. Um sistema de propelente híbrido prático, embora com menor energia, utiliza peróxido de hidrogênio como oxidante líquido combinado com polibutadieno líquido hidroxilado (PBLH). Em motores de propelentes sólidos, por exemplo, o PBLH é usado como aglutinante para consolidar o combustível com uma matriz oxidante de perclorato de amônio. Enquanto nos híbridos, o PBLH se torna o único componente do combustível. Outra combinação para propelente híbrido é o oxigênio líquido (LOX) como oxidante e o PBLH com combustível [4, 8].

As definições mencionadas acima são de relevância uma vez que, conforme detalhado nesta seção, o foco deste trabalho reside em um potencial novo propelente. No entanto, devido às afinidades entre os materiais energéticos e os possíveis resultados a serem al-

cançados em pesquisas futuras, uma molécula inicialmente descartada como propelente poderá encontrar aplicação em explosivos/pirotécnicos, continuando a servir como substância energética.

A avaliação do potencial de um novo material começa com a comparação de suas características energéticas com os materiais atualmente em uso. Uma das propriedades mais importantes é a densidade do material combinada com uma alta energia de formação. Outros parâmetros relevantes são a estabilidade térmica, cinética e química, velocidade de queima, sensibilidade, impulso específico e entalpia de decomposição. Todos esses aspectos dependem de uma boa caracterização das propriedades termoquímicas do material [9].

O domínio da tecnologia de produção, juntamente com dados confiáveis, são passos cruciais para garantir autonomia na operação e na substituição de sistemas espaciais conforme planejado pelo Programa Estratégico de Sistemas Espaciais (PESE) [10]. À medida que a demanda por sistemas espaciais aumenta, crescem também as preocupações com a segurança ambiental e operacional, tornando necessário o desenvolvimento não apenas de materiais mais poderosos, mas também mais seguros.

No âmbito do PESE, o sistema de Satélites Geoestacionários de Defesa e Comunicações Estratégicas (SGDC) é um projeto governamental destinado a conferir autonomia ao país no que se refere ao controle e transporte de informações estratégicas do governo. Lançado em 2017, o SGDC-1 é o primeiro satélite brasileiro desenvolvido exclusivamente para a transmissão de dados em alta velocidade e qualidade na banda Ka , abrangendo integralmente o território nacional, inclusive o marítimo (Amazônia Azul). Ademais, opera na banda X em 30% de sua capacidade, a qual é de uso exclusivo das Forças Armadas. O plano de transferência e assimilação de tecnologia espacial para o setor industrial nacional, no contexto do contrato de aquisição e desenvolvimento desse satélite, proporcionou às empresas brasileiras a oportunidade de aprimorar suas competências em tecnologias avançadas. Como exemplo, a empresa Fibraforte Indústria e Comércio concluiu, em junho de 2020, o ciclo completo de concepção, desenvolvimento, produção e entrega de um sistema de propulsão monopelente para satélites [11, 12].

Na esfera civil, o Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) desenvolveu em parceria com a Agência Espacial Brasileira (AEB) o Amazônia 1, um satélite de sensoria-mento remoto. Lançado em fevereiro de 2021, o satélite tem como objetivo principal forne-

cer informações para o monitoramento e controle do desmatamento na floresta amazônica brasileira, bem como para a agricultura, recursos hídricos, planejamento urbano, entre outras áreas [13, 14].

Ambos esses importantes satélites brasileiros, representados na Figura 1.2 (fora de escala), têm uma característica em comum: utilizam a hidrazina (N_2H_4) como propelente. No SGDC-1 a hidrazina é usada em seu sistema de propulsão, que é responsável por manter o satélite em órbita e fazer correções de posição ao longo de sua vida útil. Já no caso do Amazônia 1, a hidrazina é utilizada em seu sistema de controle de atitude, que tem a responsabilidade de garantir que o satélite permaneça apontado para a Terra.



FIGURA 1.2 – Satélites Amazônia 1 (a) e SGDC-1 (b). Fonte: Compilação do autor. Montagem a partir de imagens coletadas no site da FAB e do INPE. Disponíveis em <<https://www.fab.mil.br/fotos>> e <<http://www.inpe.br/amazonia1/>>.

A molécula de hidrazina foi isolada em 1887 e, desde então, tem sido utilizada em diversas aplicações. Inicialmente, foi fabricada para fins agrícolas, servindo como pesticida. Suas propriedades como forte agente redutor levaram ao seu uso como aditivo anticorrosivo e, ao longo do último século, teve utilidade em diversas indústrias, sendo empregada nos processos de fabricação de ativadores de airbags, copos de isopor e até mesmo na produção de fármacos. No entanto, destaca-se seu amplo uso na indústria aeroespacial desde

a Segunda Guerra Mundial como um eficiente propelente de foguetes. Devido à sua boa estabilidade em forma líquida, a molécula de N_2H_4 foi usada para controle de rolamento no Veículo Lançador de Satélites (VLS), extinto projeto brasileiro, e continua sendo um propelente para mísseis balísticos intercontinentais (ICBMs), assim como para foguetes espaciais de lançamento na Rússia, China e Índia [15–18]. Por possuir a tendência de se decompor rapidamente e de forma exotérmica, quando na forma gasosa e na presença de um catalisador, a hidrazina também tem sido usada como um monopropelente para manobras espaciais e propulsores de descida, como os do programa Viking nos anos 70 e mais recentemente no pouso do *rover* planetário Perseverance em Marte [19, 20], bem como nos satélites brasileiros já mencionados.

A utilização da hidrazina como propelente em satélites é um dos muitos desafios técnicos enfrentados pela indústria espacial e exige um alto nível de expertise e segurança. Apesar de seu uso bem-sucedido ao longo dos séculos XX e XXI, sabe-se que a hidrazina apresenta riscos à saúde dos seres humanos e de outros animais. A exposição a pequenas quantidades pode causar irritação na pele, nos olhos e no trato respiratório, enquanto a exposição a quantidades maiores pode causar problemas no sistema nervoso central, no fígado e nos rins [21–23]. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) listou a hidrazina como um provável carcinógeno aos seres humanos [24] e a Organização Mundial da Saúde (OMS) publicou que ela é cancerígena em animais [21]. Em 2011, a Comissão Europeia incluiu a hidrazina na lista de substâncias de alta preocupação [25]. Recentemente, a quantidade de hidrazina liberada no meio ambiente tem se tornado um problema. Estima-se que 8.000 quilos sejam liberados no meio ambiente anualmente devido ao seu uso como propelente aeroespacial e durante o manuseio normal, cuja totalidade de efeitos nocivos ainda é desconhecida [26].

Ao mesmo tempo em que as preocupações com o risco à saúde estão aumentando, o século XXI apresentou um aumento na demanda por voos espaciais. Desde objetivos de fins cotidianos, como o da empresa americana Starlink de fornecer acesso à internet global, até os mais ambiciosos, como o objetivo da missão Artemis de retornar à lua, a necessidade de propelentes aeroespaciais só aumentará. Essa dualidade entre a demanda e risco à saúde está levando muitos governos e indústrias a buscarem um propelente mais seguro para substituir a hidrazina [27, 28]. A União Europeia (UE) está atualmente considerando restrições mais rígidas em relação ao uso da hidrazina, com o objetivo de

eventualmente proibi-la. Embora a indústria espacial na UE possa receber uma isenção temporária, é notável que o preço da hidrazina aumentará, indicando que o seu tempo de utilização está se tornando limitado. Isso ressalta a importância de buscar e desenvolver propelentes alternativos, sustentáveis e seguros para as futuras necessidades da indústria espacial [29].

A exploração espacial sempre enfrentou um desafio significativo conhecido como a “tirania da equação do foguete”: à medida que a carga útil aumenta, a quantidade de propelente necessária para o foguete se livrar da influência gravitacional da Terra também aumenta. Isso cria um dilema, pois o aumento do peso do propelente necessário para transportar a carga resulta em uma carga total ainda maior para o foguete, demandando ainda mais propelente. Esse ciclo se repete, gerando uma proporção desfavorável entre a quantidade de propelente e a carga útil [30]. Portanto, a necessidade de combustíveis mais energéticos deve ser parte da discussão.

Ao longo da história, a busca por materiais cada vez mais aprimorados e eficientes tem sido uma constante e desafiadora empreitada. No entanto, durante muito tempo isso dependia exclusivamente de experimentações em laboratórios, o que envolvia custos elevados e riscos consideráveis. Mesmo assim, dada a necessidade desses materiais, esses esforços foram justificados. Hoje em dia, graças ao avanço das tecnologias, é possível utilizar métodos sofisticados e seguros nessa busca. O surgimento dos computadores eletrônicos revolucionou a área ao permitir o desenvolvimento da física computacional, que utiliza conceitos de ciência da computação para obter resultados válidos para problemas físico-químicos [31]. A física computacional é uma alternativa econômica e ecologicamente correta em relação aos experimentos. Com a crescente confiabilidade dos métodos computacionais os cientistas têm utilizado cada vez mais esses métodos antes de iniciar projetos experimentais. Dependendo do método utilizado e do processo estudado, é possível obter informações úteis e precisas para sistemas contendo até várias milhares de partículas [32, 33]. De fato, a experiência prática ainda é necessária para determinar completamente o comportamento das moléculas na natureza. Porém, ao embasar-se nas simulações realizadas pode-se direcionar e otimizar esses experimentos, tornando-os mais eficientes e focados. Especificamente no campo dos materiais energéticos, a exploração computacional das características termoquímicas e cinéticas das moléculas pode ajudar a identificar limitações, sugerir melhorias, economizar recursos e minimizar riscos.

Uma das ideias chave da física computacional nos métodos de estruturação eletrônica é a resolução da equação de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(\vec{r}, t) + V(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t). \quad (1.1)$$

A equação 1.1 é usada para descrever como varia no tempo um sistema físico caracterizado pela a função de onda $\Psi(\vec{r}, t)$ e sob a influência de um campo de força descrito por um potencial $V(\vec{r}, t)$, onde i é a unidade imaginária, \hbar é a constante de Planck dividida por 2π , ∇^2 é o Laplaciano e m é a massa da partícula. A resolução da equação torna-se cada vez mais complexa a medida que o número de variáveis e o acoplamento entre elas aumentam. Portanto, uma série de aproximações são necessárias para obter soluções. A aproximação de Born-Oppenheimer é uma das mais importantes, pois separa o movimento dos núcleos do movimento dos elétrons, permitindo que se concentre primeiro na energia eletrônica e posteriormente sejam adicionadas as energias referentes aos núcleos [34].

Cálculos computacionais nessa área deram origem a várias metodologias que buscam encontrar soluções válidas para os sistemas estudados. Existem cinco principais classes de métodos: a mecânica molecular, os cálculos *ab initio* baseados em função de onda, cálculos *ab initio* baseados na teoria do funcional da densidade (DFT), cálculos semi-empíricos e a dinâmica molecular. A mecânica molecular considera as moléculas como uma coleção de esferas (átomos) mantidos juntos por molas (ligações químicas), enquanto os cálculos *ab initio* e semi-empíricos são baseados na equação de Schrödinger. DFT é um tipo de cálculo *ab initio* que não calcula a função de onda, mas deriva diretamente a distribuição eletrônica por um conjunto de equações equivalente à equação de Schrödinger. A dinâmica molecular aplica as leis do movimento às moléculas, as quais mudam de forma ou se movem sob a influência de um campo de força [35].

Portanto, de um lado surge a necessidade de substituir a hidrazina por uma substância mais eficiente e segura. Por outro, para auxiliar nesse desafio, a física computacional se destaca como uma ferramenta promissora, que permite a caracterização de novas moléculas por meio de simulações confiáveis, inicialmente reduzindo a dependência de experimentos dispendiosos e potencialmente arriscados. Contudo, antes de iniciar um estudo que harmonize esses elementos, a identificação prévia de uma molécula com potencial energético, obtida através de pesquisa bibliográfica, se apresenta como uma etapa fundamental,

que orientará os esforços na busca das alternativas viáveis.

Nesse contexto, o complexo hidrazina borano ($N_2H_4BH_3$), derivado da hidrazina com um fragmento comum em sua composição, conforme mostrado na Figura 1.3, surge como um bom candidato por ter energia armazenada quimicamente em ligações de hidrogênio e também apresentar grande concentração de átomos de hidrogênio (15,4% em massa). Armazenar hidrogênio é problemático devido à sua baixa densidade de energia volumétrica, o que significa que uma grande quantidade de espaço físico é necessária para armazenar uma quantidade significativa de hidrogênio gasoso. A armazenagem de hidrogênio em outra molécula é uma forma mais segura e eficiente em comparação com as tecnologias criogênicas (hidrogênio mantido em temperaturas extremamente baixas) e de compressão (hidrogênio comprimido para redução de seu volume), além de eliminar alguns dos riscos associados ao armazenamento de hidrogênio gasoso comprimido, que pode ser inflamável e apresentar vazamentos [36–38].

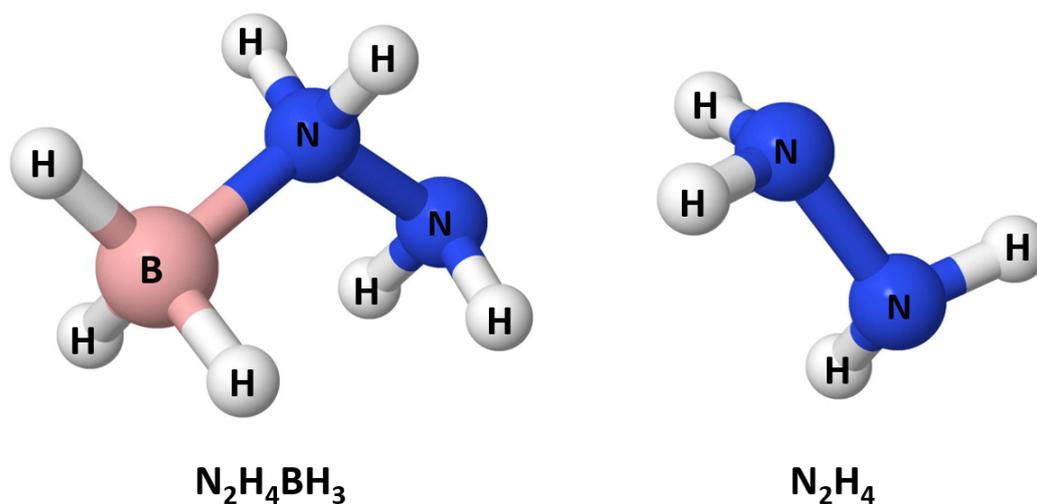


FIGURA 1.3 – Moléculas do complexo hidrazina borano ($N_2H_4BH_3$) e da hidrazina (N_2H_4).

O complexo hidrazina borano é um sólido cristalino branco e um aduto ácido-base de Lewis que foi relatado pela primeira vez por Goubeau e Ricker [39] em 1961, que forneceram detalhes experimentais sobre a síntese e dados sobre a sua estrutura. Em 1968, Gunderloy [40] escreveu em uma patente que o complexo hidrazina borano era altamente estável à temperatura ambiente (25 °C) e insensível a impacto e a fricção. Além disso, outras patentes trouxeram compostos do complexo hidrazina borano como potenciais monopropelentes sólidos para motores foguete [41, 42] e para sistemas de geração rápida

de hidrogênio [43, 44].

Nos anos que se seguiram poucos avanços foram feitos na caracterização da molécula, com destaque para a investigação sobre a cinética da reação de decomposição térmica de soluções da molécula em hidrazina no ano 1975 [45], a determinação da entalpia padrão em 1993 [46], o seu uso em 1997 como precursor do nitreto de boro poroso

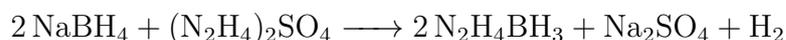


obtido por síntese em alta temperatura [47] e o cálculo de sua estrutura e de seu análogo protonado por um método DFT em 1999 [48]. Ou seja, no âmbito acadêmico pouca pesquisa foi realizada sobre a molécula entre 1961 e 2009. O que mudou foi que em 2009 houve um esforço em trabalhos de revisão bibliográfica para encontrar materiais com esse potencial de armazenamento químico de hidrogênio. A amônia borano (NH_3BH_3) foi um dos únicos materiais à base de boro e nitrogênio estudados para esse tipo de armazenagem [49] e uma das estratégias foi desestabilizá-la por meio de modificações químicas através da síntese de derivados [50], dentre os quais a molécula do complexo hidrazina borano [51]. Ao contrário do grupo NH_3 da amônia borano, o grupo N_2H_4 do complexo pode ser desidrogenado na presença de um catalisador seletivo e esse potencial de desidrogenação torna a molécula $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ mais relevante do que a de amônia borano [52] nesse âmbito de estudos energéticos. Sabe-se ainda que o boro tem um octeto incompleto e isso faz com que o BH_3 reaja facilmente com átomos que possuem um par não compartilhado de elétrons através de uma ligação covalente coordenada [53], como o nitrogênio.

A toxicidade dos compostos de boro varia de acordo com a concentração [54]. Porém, o boro e seus derivados são amplamente utilizados em mais de trezentas indústrias diferentes, como vidro, energia, eletrônicos, semicondutores, farmacêuticos, inseticidas, catalisadores, combustíveis, fertilizantes e tratamento de câncer. Desempenhando um papel essencial não apenas na produção industrial, mas também em setores como o de defesa, a indústria nuclear, a ciência e a tecnologia [55]. Dentre todos os elementos da tabela periódica, o boro é superado em variedade de aplicações apenas pelo carbono [56]. O boro ainda contribui para fontes de energia sustentáveis e altamente eficientes para o futuro, aumentando o valor da tecnologia energética com o borohidreto de sódio devido à sua estrutura renovável, um produto amplamente preferido em dispositivos eletrônicos,

veículos, usinas de produção de eletricidade e células de combustível para fins militares ou civis. Apesar de ser tóxico, o boro é um elemento essencial para plantas, animais e humanos, participando em diversos processos biológicos. A população em geral está exposta à ingestão de boro por meio da alimentação e da água potável, tornando-se tóxico quando consumido em grandes quantidades. A toxicidade do boro no solo pode ser mitigada por técnicas de imobilização e fitorremediação. Além disso, o boro na água pode ser eliminado por adsorção, osmose reversa, eletrodialise e técnicas de fitorremediação. A demanda por boro está aumentando, e como suas reservas são limitadas, as indústrias dependem da sua recuperação a partir de soluções contendo boro para atender às suas necessidades, de forma a estar ocasionando um esforço em técnicas de recuperação e conseqüente remoção de boro onde pode causar contaminação para seres vivos [57,58]. Ademais, compreender como o grupo BH_3 interage com a molécula de N_2H_4 pode abrir caminho para futuras pesquisas em busca de substâncias não tóxicas que possam ser incorporadas para reduzir a toxicidade, sem prejudicar o potencial energético.

O procedimento de síntese original do complexo hidrazina borano é baseado na reação do borohidreto de sódio $NaBH_4$ com sulfato de dihidrazina $(N_2H_4)_2SO_4$ em dioxano



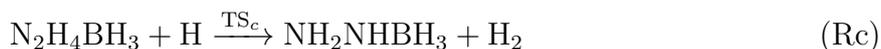
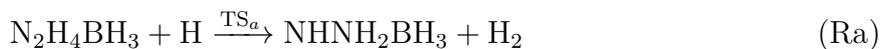
a 30 °C por cerca de cinco a quinze horas [39]. Podendo esse ser considerado o procedimento clássico, reutilizado por Hugle *et al.* [59] em 2009 e depois revisado e aprimorado em termos de rendimento, pureza e custo por Moury *et al.* [60] em 2012.

A semelhança estrutural entre o complexo hidrazina borano e a hidrazina pode conferir viabilidade à preservação dos sistemas e procedimentos já estabelecidos para a utilização da hidrazina, potencialmente garantindo a continuidade da infraestrutura existente. Isso, por sua vez, pode simplificar a transição para a nova substância, evitando rupturas significativas nos sistemas e projetos em vigor. Conseqüentemente, ao simplificar a integração, também oferece a perspectiva de diminuição dos custos e obstáculos associados à modificação de sistemas e equipamentos para acomodar uma alternativa de material energético.

O objetivo desse trabalho foi estudar em detalhes as propriedades termoquímicas e cinéticas de três reações a fim de obter um entendimento inicial sobre a possibilidade do complexo hidrazina borano substituir a hidrazina como um propelente de maior densi-

dade energética. A análise das propriedades termoquímicas permite a investigação das mudanças de energia envolvidas nas reações, a compreensão da estabilidade das espécies químicas em questão e a avaliação do potencial de liberação de energia, essa última de grande valia para um possível material energético. Paralelamente, o estudo da cinética viabiliza a exploração dos condicionantes da velocidade das reações, que posteriormente podem incluir fatores sob controle experimental, como pressão, temperatura e a presença de catalisadores, apresentando assim a capacidade de otimizar esses aspectos para atingir níveis ótimos de reatividade exigidos nos projetos de Defesa. No entanto, para obter conclusões definitivas sobre a toxicidade e viabilidade de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ como propelente, é necessário investigar o mecanismo completo de decomposição dessa molécula em um determinado ambiente [61], através de estudos subsequentes e tendo por base os resultados dessa pesquisa.

Até onde se sabe, considerando o ano de 2023, existem alguns estudos experimentais envolvendo síntese, caracterização e hidrólise catalítica do complexo hidrazina borano [62–67]. No entanto, não há estudos teóricos buscando uma melhor compreensão da molécula do ponto de vista da estrutura eletrônica. Neste trabalho, utilizando métodos *ab initio* altamente correlacionados e DFT, seguindo protocolos atuais para o estudo de abstração de hidrogênio [68], foi realizada uma investigação na molécula do complexo hidrazina borano através de três reações elementares para o sistema reacional $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3 + \text{H}$, nomeadas Ra, Rb e Rc, em que os símbolos sobre as setas são os estados de transição (TS) que ligam os reagentes aos produtos:



A abstração de hidrogênio é uma reação elementar que desempenha um papel significativo na previsão das propriedades de combustão. No caso da hidrazina, a modelagem da abstração de hidrogênio por tetróxido de nitrogênio (N_2O_4) pôde prever a ignição hipergólica devido ao baixo valor de energia de ativação e à alta exotermicidade do processo de captura [69]. Embora a decomposição da hidrazina também desempenhe um papel importante na previsão das características de combustão [70], foi decidido investigar inici-

almente as reações elementares de abstração de hidrogênio do complexo hidrazina borano com base no trabalho de Davis e Yilmaz [69]. Além disso, já foram realizados estudos teóricos sobre a abstração de hidrogênio da molécula de hidrazina por oxigênio e nitrogênio atômico no âmbito das pesquisas no ITA [71–74]. Todos os caminhos reacionais neste trabalho ocorrem por meio de abstração de hidrogênio em diferentes posições da molécula. Na reação Ra, o hidrogênio foi abstraído do grupo amina final (NH_2), do grupo amina central na reação Rc e do borano (BH_3) em Rb, conforme ilustrado na Figura 1.4.

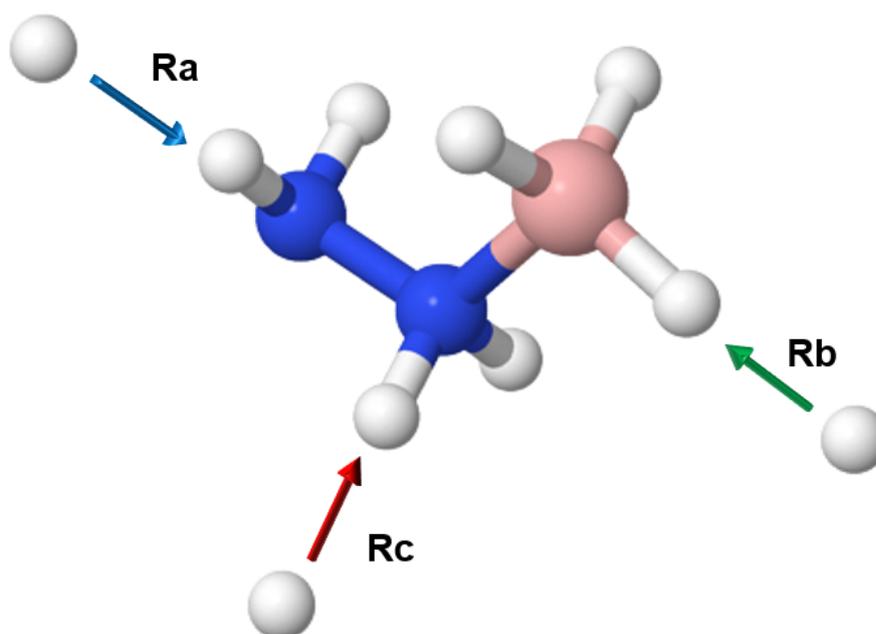


FIGURA 1.4 – Representação das abstrações de hidrogênio das reações Ra–Rc nas diferentes posições na molécula $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$.

Metodologias atuais da física computacional, como cálculos *ab initio*, TST e DFT, foram adotadas conforme implementadas nos programas ORCA, Pilgrim e Q2DTor. Todos esses programas são gratuitos e dispensam a compra de licenças, garantindo acessibilidade e evitando interrupções por restrições financeiras. Além disso, tanto o Pilgrim quanto o Q2DTor são de código aberto, proporcionando uma compreensão mais profunda da lógica na metodologia implementada, melhor rastreamento de erros, transparência e facilidade de colaboração entre pesquisadores.

Para caracterizar os pontos estacionários (reagentes, pontos de sela e produtos) e construir os caminhos da reação, foi importante encontrar uma abordagem capaz de descrever os processos de formação e quebra de ligações químicas. A metodologia DFT, respeitando a precisão química, foi utilizada para construir o caminho reacional que, além de descrever

satisfatoriamente o sistema, também reduz o esforço computacional. Foram incorporadas múltiplas conformações nos caminhos reacionais e calculados os coeficientes de velocidade para cada reação elementar usando as abordagens multi-estrutural e multi-caminho da teoria do estado de transição. Essas metodologias permitiram considerar efeitos não clássicos e obter uma representação mais detalhada da reação. Ao incluir múltiplas conformações, foi possível capturar os efeitos de diferentes estruturas no mecanismo de reação, o que pode ter importantes implicações para entender e prever o comportamento em sistemas químicos mais complexos. Considerando os múltiplos isômeros e a anarmonicidade, foi possível aumentar de três reações elementares para um total de sete no estudo da cinética química. A investigação das cargas atômicas também foi conduzida para entender melhor o comportamento químico da molécula e fornecer informações sobre sua reatividade e estabilidade.

A estabilidade cinética do complexo hidrazina borano foi comparada com a da hidrazina em termos de abstrações de hidrogênio atômico em fase gasosa, sendo analisada pelo coeficiente de velocidade da (potencial) reação elementar predominante, que indica a taxa de consumo.

Os resultados alcançados deram origem à publicação de um artigo no periódico internacional *Chemical Physics Letters* [75].

2 Metodologia

2.1 Revisão Metodológica

Esta seção apresenta os princípios fundamentais dos métodos teóricos utilizados neste trabalho. As fontes das informações incluem principalmente os livros Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular [76], Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos [77], Físico-Química [78], *Computational Chemistry* [35] e *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* [79], a dissertação de mestrado de Pelegrini [80], a tese de doutorado de Spada [81], bem como outros artigos relevantes referenciados ao longo do texto. A última subseção fornece os detalhes computacionais, especificando as metodologias usadas na obtenção dos resultados da seção 3.

2.1.1 A equação de Schrödinger

A equação de Schrödinger descreve como um estado quântico de um sistema varia com o tempo. Representada pela equação 1.1 em uma expressão dependente do tempo, a equação de Schrödinger pode ser escrita na sua forma independente do tempo por

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o operador hamiltoniano que descreve a energia total do sistema, E , que é a energia associada a função de onda $|\Psi\rangle$ referente ao estado do sistema. O estado $|\Psi\rangle$ é a descrição mais completa que pode ser dada a um sistema físico, pois contém todas as informações físicas sobre ele.

Ao resolver a equação 2.1 para os estados estacionários é possível obter as propriedades

atômicas e moleculares. Os estados estacionários são aqueles em que a densidade de probabilidade não varia com o tempo, permitindo que as propriedades da molécula, como a energia e a distribuição de carga eletrônica, sejam calculadas e analisadas.

Neste caso, o operador hamiltoniano para uma molécula poliatômica composta por N elétrons e M núcleos é descrito como

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} \\ & - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde as distâncias entre os elétrons i e j ($|r_i - r_j|$), entre o elétron i e o núcleo A ($|r_i - r_A|$) e entre os núcleos A e B ($|r_A - r_B|$) são denotadas, respectivamente, por r_{ij} , r_{iA} e r_{AB} , conforme exemplificado na Figura 2.1. O número atômico do núcleo $A(B)$ é representado por $Z_{A(B)}$, enquanto a massa do elétron e a massa do núcleo A são representadas por m_e e m_A . Os dois primeiros termos do lado direito da equação referem-se à energia cinética dos núcleos \hat{K}_N e à repulsão entre os núcleos \hat{V}_N . O terceiro e o quarto termo são a energia cinética \hat{K}_e e a repulsão entre os elétrons \hat{V}_e . O último termo, \hat{V}_{Ne} , é a energia de atração entre elétrons e núcleos que acopla os movimentos entre eles. Reescrevendo

$$\hat{H} = \hat{K}_N + \hat{V}_N + \hat{K}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{Ne}. \quad (2.3)$$

Devido à grande diferença de massa entre elétrons e núcleos, os movimentos nucleares são muito mais lentos do que o movimento eletrônico. Usa-se então a aproximação de Born-Oppenheimer, considerando que os elétrons em uma molécula se movem em um campo de núcleos fixos. Essa diferença de comportamento (energia) entre elétrons e núcleos pode ser observada experimentalmente, uma vez que as excitações eletrônicas absorvem (ou emitem) luz predominantemente na faixa visível do espectro e as excitações nucleares absorvem (ou emitem) usualmente na faixa do infravermelho. Assim, utilizando essa aproximação e desconsiderando quaisquer efeitos relativísticos é possível simplificar a equação 2.3, pois a energia cinética dos núcleos \hat{K}_N é desprezada e considera-se constante a repulsão entre os núcleos \hat{V}_N . O hamiltoniano \hat{H} pode ser escrito como a soma do hamiltoniano nuclear e eletrônico, $\hat{H}_n + \hat{H}_e$. A função de onda do sistema é então descrita

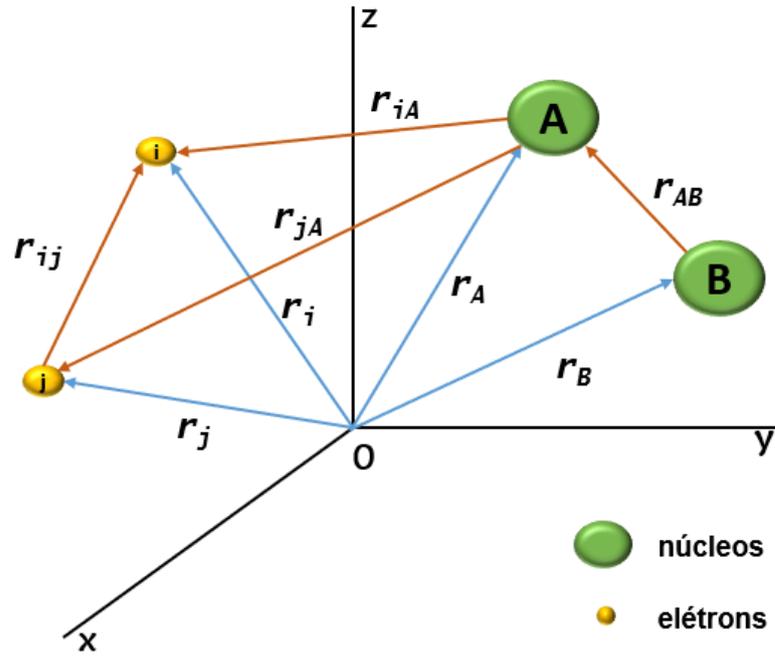


FIGURA 2.1 – Sistema de coordenadas moleculares.

pelo produto das funções de onda eletrônica e nucleares, $|\Psi_e \Psi_n\rangle$, causando a separação da equação de Schrödinger em duas partes, uma eletrônica

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_e &= \hat{K}_e + \hat{V}_e + \hat{V}_{Ne} \\
 &= -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}}
 \end{aligned} \quad (2.4)$$

e outra nuclear

$$\begin{aligned}
 \hat{H}_n &= \hat{K}_N + \hat{V}_N + V_{ele} \\
 &= -\sum_{A=1}^M \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{AB}} + V_{ele}.
 \end{aligned} \quad (2.5)$$

Deve-se observar que o termo \hat{V}_{Ne} , responsável pelo acoplamento entre os movimentos nucleares e eletrônicos, pode ser resolvido para posições nucleares fixas. A resolução da parte eletrônica para diferentes posições nucleares gera uma superfície de potencial eletrônico, V_{ele} , que deve ser utilizada como potencial adicional em \hat{H}_n (equação 2.5) para levar em consideração como a distribuição dos elétrons afeta o comportamento dos núcleos.

Torna-se conveniente simplificar a notação, \hat{H}_e abreviado para \hat{H} e $|\Psi_e\rangle$ como $|\Psi\rangle$, pois

a resolução de 2.1 nas próximas seções considerará o hamiltoniano da equação 2.4. Além disso, normalizações permitem trabalhar com unidades mais convenientes e facilitam a interpretação física dos resultados. No sistema de unidades atômicas, as unidades de massa, comprimento e carga são normalizadas à unidade com base na massa do elétron em repouso, no raio de Bohr (a_0) e na carga do elétron, respectivamente. A constante de Planck dividida por 2π , \hbar , também é normalizada à unidade e a energia é medida em hartree (E_h). Logo, $\hbar = 2\pi$, $m_e = 1$, $e = 1$ e $\epsilon_0 = 1/4\pi$, nesse caso $E_h = \hbar^2/(m_e \cdot a_0^2)$. Finalmente, reescrevendo o hamiltoniano tem-se a expressão 2.6, que será resolvida de diferentes maneiras como discutido nas próximas seções.

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.6)$$

2.1.2 O método Hartree-Fock

O método Hartree-Fock (HF) é nomeado em homenagem aos físicos Douglas Rayner Hartree e Vladimir Aleksandrovich Fock, que foram pioneiros no desenvolvimento da teoria da aproximação de campo auto-consistente para a solução do problema da estrutura eletrônica. Hartree introduziu o conceito de campo auto-consistente em 1928, enquanto Fock melhorou a aproximação em 1930. A teoria combinada de Hartree-Fock, que incorporou os avanços de ambos os físicos e também de Pauling (1928) e Slater (1929), tornou-se uma das abordagens mais usuais para o cálculo de estrutura eletrônica em sistemas atômicos/moleculares por oferecer uma boa solução aproximada para o problema de muitos elétrons. Além disso, é um procedimento inicial para outros métodos altamente relacionados que são adicionadas correções à solução HF para se aproximar da solução exata.

O objetivo do método Hartree-Fock é encontrar um conjunto de funções de onda para os elétrons que minimizem a energia total do sistema, sujeito à restrição de que as funções de onda devem ser ortogonais entre si. Isso é alcançado por meio de uma abordagem iterativa de campo auto-consistente (SCF).

O problema primeiramente abordado por Hartree vem do fato de que, para qualquer átomo (ou molécula) com mais de um elétron, não é possível obter uma solução analítica exata para a equação de Schrödinger devido ao termo de repulsão elétron-elétron \hat{V}_e .

Inicialmente, Hartree propôs uma aproximação desse termo para um campo médio, onde a interação elétron-elétron da equação de Schrödinger é substituída por um potencial médio, a média do potencial produzido pelos elétrons em suas posições instantâneas. É possível obter as funções de onda de cada elétron separadamente em um sistema de N elétrons através do chamado produto de Hartree,

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \Psi_3(r_3) \dots = \prod_i^N \Psi_i(r_i), \quad (2.7)$$

ou seja, a função de onda separada em N equações independentes.

Posteriormente, Slater e Fock demonstraram que a abordagem proposta por Hartree não respeitava o princípio da anti-simetria da função de onda e que o operador hamiltoniano dado pela equação 2.6 não considera o princípio da indistinguibilidade para sistemas de férmions. Esse princípio é uma propriedade da mecânica quântica e afirma que os estados dinâmicos que apenas se diferenciam pela permutação de partículas idênticas não podem ser discernidos por meio de qualquer processo observacional. Para os elétrons (férmions), isso é ainda mais restritivo, pois implica que a função de onda do sistema deve ser anti-simétrica em relação à troca de quaisquer dois elétrons, ou seja, se a posição de dois elétrons for trocada, a função de onda do sistema deve mudar de sinal. A anti-simetria é necessária para evitar a possibilidade de dois elétrons ocuparem o mesmo estado quântico, o que violaria o princípio da exclusão de Pauli. Uma maneira conveniente de considerar essas propriedades na equação 2.1 é por meio da expansão da função de onda eletrônica em um conjunto de funções de uma partícula, o determinante de Slater,

$$\Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \times \begin{vmatrix} \langle x_1 | \varphi_1 \rangle & \langle x_2 | \varphi_1 \rangle & \cdots & \langle x_N | \varphi_1 \rangle \\ \langle x_1 | \varphi_2 \rangle & \langle x_2 | \varphi_2 \rangle & \cdots & \langle x_N | \varphi_2 \rangle \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \langle x_1 | \varphi_N \rangle & \langle x_2 | \varphi_N \rangle & \cdots & \langle x_N | \varphi_N \rangle \end{vmatrix} \quad (2.8)$$

onde $|\varphi_i\rangle$ são os autoestados, $1/\sqrt{N!}$ a constante de normalização, sendo as variáveis espaciais e de spin representadas por $\langle x_i |$. Para facilitar, $|\varphi_j(i)\rangle$ será a abreviação para a projeção de $|\varphi_j\rangle$ em $\langle x_i |$. O uso do determinante de Slater simplifica a resolução, substituindo o problema de encontrar uma função de onda dependente das coordenadas

dos N elétrons pelo de encontrar N funções de onda que dependem das variáveis de um único elétron, as funções spin-orbitais moleculares: expressões matemáticas que descrevem a probabilidade de encontrar um elétron considerando as coordenadas espaciais e o spin, configurando assim uma generalização das funções orbitais tradicionais, que descrevem a distribuição eletrônica com base apenas nas coordenadas espaciais.

A energia total do sistema é expressa como a soma da energia cinética dos elétrons e da energia potencial resultante das interações entre os elétrons e os núcleos atômicos. Essas duas interações podem ser identificadas no hamiltoniano eletrônico (equação 2.6) nos dois primeiros termos do lado direito da igualdade, que são contribuições de apenas um elétron, e o terceiro termo com os operadores de dois elétrons. Separando para simplificar o cálculo

$$\hat{H} = H_1 + H_2. \quad (2.9)$$

Reescrevendo o H_1 , que corresponde aos dois primeiros termos do operador hamiltoniano (equação 2.6) como

$$H_1 = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (2.10)$$

e sendo H_2 , o terceiro termo do lado direito da equação 2.6 que depende de dois elétrons, ou seja,

$$H_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.11)$$

Sabendo que o valor médio de energia para cada partícula é dada por

$$\langle \Psi_0 | h(i) | \Psi_0 \rangle = - \left\langle \Psi_0 \left| \frac{1}{2} \nabla_i^2 \right| \Psi_0 \right\rangle - \left\langle \Psi_0 \left| \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \right| \Psi_0 \right\rangle \quad (2.12)$$

e que a interação de um elétron qualquer com o potencial efetivo gerado pelo núcleo e pelos outros elétrons da molécula é a mesma para qualquer elétron da molécula devido ao princípio da indistinguibilidade, tem-se que

$$\langle \Psi_0 | h(1) | \Psi_0 \rangle = \langle \Psi_0 | h(2) | \Psi_0 \rangle = \dots = \langle \Psi_0 | h(N) | \Psi_0 \rangle. \quad (2.13)$$

O fato de $h(i)$ da equação 2.10 atuar somente no elétron i , faz com que

$$\langle \Psi_0 | h(i) | \Psi_0 \rangle = \frac{(N-1)!}{N!} \sum_{a=1}^N \langle \varphi_a(i) | h(i) | \varphi_a(i) \rangle, \quad (2.14)$$

onde os $N-1$ elétrons remanescentes podem ser arranjados nos $N-1$ orbitais $|\varphi_a(i)\rangle$ de $(N-1)!$ formas distintas.

Encontrando o valor esperado do operador H_1

$$\begin{aligned} \langle \Psi_0 | H_1 | \Psi_0 \rangle &= \frac{(N-1)!}{N!} \sum_{i=1}^N \sum_{a=1}^N \langle \varphi_a(i) | h(i) | \varphi_a(i) \rangle \\ &= \sum_{a=1}^N \langle \varphi_a(i) | h(i) | \varphi_a(i) \rangle. \end{aligned} \quad (2.15)$$

Foi considerada a expressão 2.13 para se realizar o somatório em i (no lado direito da equação 2.15, i pode ser um elétron qualquer), de forma que o resultado do numerador passa a ser $N!$. Esse cálculo resulta em uma expressão que contém apenas um índice a , que é a soma de todos os valores esperados do operador $h(i)$ (o hamiltoniano para o elétron i) nos orbitais moleculares ocupados, fornecendo o valor esperado do operador H_1 no estado eletrônico fundamental. A expressão foi simplificada considerando que cada elétron contribui da mesma forma para a soma, resultando em uma soma sobre todos os elétrons ocupando os orbitais moleculares e multiplicando a soma pelo fator $(N-1)!/N!$, que é igual a $1/N$ e levando em conta o princípio da indistinguibilidade (equação 2.13).

Definindo agora a notação

$$\langle \varphi_a(i) | h(i) | \varphi_a(i) \rangle = \langle \varphi_a | h | \varphi_a \rangle = \langle a | h | a \rangle, \quad (2.16)$$

tem-se que

$$\langle \Psi_0 | H_1 | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle. \quad (2.17)$$

Para a expressão de H_2 (equação 2.11) e novamente pela indistinguibilidade,

$$\left\langle \Psi_0 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_0 \right\rangle = \left\langle \Psi_0 \left| \frac{1}{r_{13}} \right| \Psi_0 \right\rangle = \left\langle \Psi_0 \left| \frac{1}{r_{14}} \right| \Psi_0 \right\rangle = \dots, \quad (2.18)$$

então

$$\langle \Psi_0 | H_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{N(N-1)}{2} \left\langle \Psi_0 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_0 \right\rangle. \quad (2.19)$$

O cálculo de H_2 fica

$$\begin{aligned} \left\langle \Psi_0 \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \Psi_0 \right\rangle &= \frac{(N-2)!}{N!} \left[\left\langle \varphi_a(1)\varphi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_a(1)\varphi_b(2) \right\rangle \right. \\ &\quad \left. - \left\langle \varphi_a(1)\varphi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_a(2)\varphi_b(1) \right\rangle \right], \end{aligned} \quad (2.20)$$

que envolve a soma sobre todas as possíveis permutações dos dois elétrons, sendo que o fator $(N-2)!/N!$ contabiliza o número de maneiras de escolher os pares de elétrons para efetuar essas permutações.

Definindo a notação

$$\langle ab | cd \rangle = \left\langle \varphi_a(1)\varphi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_c(1)\varphi_d(2) \right\rangle, \quad (2.21)$$

escreve-se

$$\langle \Psi_0 | H_2 | \Psi_0 \rangle = \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle]. \quad (2.22)$$

Finalmente, o valor esperado do operador \hat{H}

$$E = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle = \sum_{a=1}^N \langle a | h | a \rangle + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle. \quad (2.23)$$

A equação dos autovalores e autovetores para os spin-orbitais moleculares descreve as soluções da equação de Schrödinger não relativística, importante para entender a estrutura eletrônica e as propriedades químicas de moléculas complexas. Para obter essa equação, utiliza-se o teorema variacional, estabelecendo que para um sistema quântico o valor esperado da energia é sempre maior ou igual ao menor autovalor correspondente a esse observável. Ou seja, a melhor função de onda é aquela que conduz ao mínimo valor esperado do operador hamiltoniano

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \geq E_{\text{exata}}, \quad (2.24)$$

em que a igualdade só é alcançada se a função de onda do sistema, denotada por $|\Psi\rangle$, for a solução exata da equação de Schrödinger do sistema molecular, indicando que essa função de onda representa o estado fundamental do sistema com a menor energia possível.

Para encontrar as funções de onda que minimizem a energia total do sistema é necessário impor o vínculo de ortonormalização dos spin-orbitais, $\langle\varphi_i|\varphi_j\rangle = \delta_{ij}$, e para isso utiliza-se o método dos multiplicadores de Lagrange, que consiste em adicionar um termo à função a ser minimizada, considerando essa restrição de ortonormalização dos spin-orbitais.

O operador a ser minimizado, $L[\varphi]$, pode ser escrito como a diferença entre a energia total do sistema, $E[\varphi]$, e uma soma ponderada dos desvios da ortonormalização dos spin-orbitais em relação ao valor de δ_{ij} . A soma é ponderada pelo multiplicador de Lagrange ϵ_{ba} .

$$L[\varphi] = E[\varphi] - \sum_{a,b} \epsilon_{ba} (\langle\varphi_a|\varphi_b\rangle - \delta_{ab}), \quad (2.25)$$

Pode ser demonstrado que o operador $L[\varphi]$ é real. Realizando o cálculo de variações em relação a um spin-orbital específico, $\langle\varphi_a(1)|$, leva à equação

$$\frac{dL[\varphi]}{d\langle\varphi_a|} = 0, \quad (2.26)$$

Substituindo a equação 2.25 em 2.26 reconhece-se os operadores de Coulomb e Troca. O operador de Coulomb, J_b , descreve a interação eletrostática entre dois elétrons (equação 2.27), enquanto o operador de Troca, K_b , descreve o efeito quântico de intercâmbio de posições entre dois elétrons (equação 2.28).

$$J_b |\varphi_a(1)\rangle = \left\langle \varphi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_b(2) \varphi_a(1) \right\rangle, \quad (2.27)$$

$$K_b |\varphi_a(1)\rangle = \left\langle \varphi_b(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_a(2) \varphi_b(1) \right\rangle. \quad (2.28)$$

Chega-se assim na equação de Hartree-Fock,

$$\left\{ h(1) + \sum_b^N [J_b - K_b] \right\} |\varphi_a(1)\rangle = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} |\varphi_a(1)\rangle. \quad (2.29)$$

A equação 2.29 é uma equação matricial que deve ser resolvida iterativamente. Primeiro, escolhe-se uma aproximação para os spin-orbitais $|\varphi_a\rangle$ e, com isso, são calculados os operadores de Coulomb e Troca. Substituindo esses operadores na equação de Hartree-Fock, obtém-se uma equação matricial que pode ser diagonalizada para fornecer uma nova aproximação para os spin-orbitais e as suas respectivas energias. Sendo esse o processo que é repetido até que a energia total do sistema convirja para um valor mínimo, reconhecido através do monitoramento da mudança dos spin-órbitas entre iterações.

O termo entre chaves da equação 2.29 é conhecido como o operador de Fock,

$$F(1) = h(1) + \sum_b^N [J_b - K_b], \quad (2.30)$$

uma combinação do hamiltoniano $h(1)$ e dos operadores de Coulomb e Troca.

A equação

$$F(1) |\varphi_a(1)\rangle = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba} |\varphi_b(1)\rangle = \epsilon_a |\varphi_a(1)\rangle \quad (2.31)$$

mostra que o operador de Fock age sobre os spin-orbitais $|\varphi_a\rangle$ para produzir as energias dos elétrons ϵ_a .

Projetando em $\langle\varphi_a(1)|$, tem-se que

$$\epsilon_a = \langle a|h|a\rangle + \sum_{b=1}^N \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle, \quad (2.32)$$

fornecendo uma expressão para a energia dos elétrons ϵ_a .

Por fim, comparando as equações 2.23 e 2.32, a equação 2.33 mostra que a energia total do sistema pode ser calculada como a soma das energias dos elétrons e uma correção devido à interação entre elétrons.

$$E_{HF} = \sum_{a=1}^N \epsilon_a - \frac{1}{2} \sum_{a,b=1}^N \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle. \quad (2.33)$$

Conforme explicado no início da seção, a energia Hartree-Fock é uma aproximação para a energia total de um sistema eletrônico baseada em um modelo de campo médio. Isso significa que a energia obtida por este método não é exata, e a diferença entre a

energia Hartree-Fock e a energia exata é chamada de energia de correlação eletrônica.

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{HF}} - E_{\text{exata}}. \quad (2.34)$$

A energia de correlação eletrônica é uma medida da correção que deve ser adicionada à energia Hartree-Fock para obter a energia total exata do sistema. Embora seja geralmente pequena em relação à energia total eletrônica, da ordem de 1% [82], é importante para estudos de processos químicos que envolvem variações de energia dessa ordem de grandeza.

O método HF pode ser convenientemente escrito para cálculos em diferentes situações eletrônicas, dada à necessidade de tratar sistemas como moléculas com elétrons desemparelhados ou com camada fechada. Isso é feito com o uso de diferentes tipos de orbitais e/ou restrições nas configurações eletrônicas. O método RHF (Hartree-Fock restrito) restringe os elétrons de spin α e β a ocupar orbitais espaciais idênticos descrevendo uma camada fechada. Por outro lado, o método UHF (Hartree-Fock não restrito) é empregado em moléculas com elétrons desemparelhados, utilizando orbitais espaciais separados para elétrons α e β devido às suas interações distintas. Essa abordagem oferece uma representação mais precisa para sistemas de camada aberta, embora possa resultar em uma função de onda contaminada por estados de multiplicidade de spin mais alta. O método ROHF (Hartree-Fock restrito para camada aberta), menos frequente, trata moléculas com elétrons desemparelhados combinando elétrons em orbitais moleculares, semelhante ao RHF, exceto pelos elétrons desemparelhados, que são distribuídos em orbitais espaciais separados. Nessa pesquisa foi usado o método RHF para sistemas com multiplicidade singleto e UHF para sistemas com multiplicidade diferente de singleto..

Existem métodos computacionais que utilizam a energia Hartree-Fock como ponto de partida e incluem correções de energia de correlação eletrônica (métodos pós-Hartree-Fock). Outros métodos usam aproximações para a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para calcular a energia total do sistema, incluindo a energia de correlação eletrônica. A seguir serão apresentados brevemente alguns desses métodos que também foram utilizados nesse trabalho.

2.1.3 Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (MP2)

Esse tratamento da correlação eletrônica baseada na teoria de perturbação foi desenvolvido por Møller e Plesset em 1934 e computacionalmente implementado por Binkley e Pople em 1975. A ideia é que, sabendo como lidar com um sistema simples e geralmente idealizado, pode-se usar esse conhecimento com uma versão um pouco mais complexa e realista desse sistema, tratando-o matematicamente como uma perturbação do modelo simples. Existe uma hierarquia de níveis de energia: MP0, MP1 (essas duas primeiras designações não são realmente usadas), MP2 e sucessivamente, que consideram a repulsão entre elétrons com mais detalhes.

O MP0 corresponderia ao primeiro nível da teoria e é obtido simplesmente somando os autovalores calculados pelo método HF, ignorando a repulsão eletrônica e considerando que não mais do que dois elétrons no mesmo orbital molecular espacial. O MP1 é uma melhoria em relação ao MP0, onde as interações eletrônicas negligenciadas anteriormente são consideradas ao incluir as integrais de Coulomb e de Troca (J_b e K_b). Logo, o MP1 corresponde à energia de Hartree-Fock. Pode-se escrever $E_{\text{MP1}} = E_{\text{HF}}^{\text{total}} = E_{\text{MP0}} + E_0^{(1)}$, onde E_{MP0} é a soma das energias de um elétron e das repulsões internucleares, e $E_0^{(1)}$ é um tipo de correção perturbativa ao incorporar J_b e K_b na soma das energias de um elétron.

MP2 é o primeiro nível MP que vai além do tratamento HF ao obter correções de energia de alta ordem, com o objetivo de melhorar a precisão das energias eletrônicas calculadas. A energia MP2 é a energia HF mais um termo de correção que representa uma diminuição de energia ao trabalhar melhor a interação dos elétrons do que no tratamento HF:

$$E_{\text{MP2}} = E_{\text{HF}}^{\text{total}} + E_0^{(2)}. \quad (2.35)$$

O termo HF inclui repulsões internucleares, e a correção de perturbação $E_0^{(2)}$ é um termo puramente eletrônico que representa uma soma de termos, cada um para modelar a mudança de pares de elétrons,

$$E_0^{(2)} = \sum_{a < b} \sum_{r < s} \frac{|\langle ab || rs \rangle|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s}. \quad (2.36)$$

A soma é realizada sobre todos os pares de orbitais virtuais a e b e todos os pares de

orbitas ocupados r e s . O termo $|\langle ab||rs\rangle|$ é o elemento de matriz da interação eletrônica entre esses orbitais. Enquanto ϵ_a , ϵ_b , ϵ_r e ϵ_s são as energias correspondentes desses orbitais.

Ao somar todas as contribuições das interações eletrônicas entre os pares de orbitais virtuais e ocupados, obtém-se a correção de energia MP2, que ajusta o valor da energia total calculada e melhora a descrição das propriedades eletrônicas do sistema.

As extensões do MP2, como o MP3, MP4 e assim por diante, incorporam correções de energia de ordens ainda mais altas para obter resultados mais precisos. Porém, demandam mais capacidade computacional e não foram usadas nesse estudo, pois para melhor precisão foi usado o método *Coupled-Cluster*.

2.1.4 O método *Coupled-Cluster*

O método *Coupled-Cluster* (CC) é fundamentado no conceito de agrupar elétrons em pequenos “*clusters*”, ou aglomerados, para capturar suas interações complexas e não triviais. Esses grupos são compostos por um número limitado de elétrons, os quais interagem de maneira altamente correlacionada. Essa abordagem seleciona grupos que desempenham um papel significativo nas interações eletrônicas do sistema, permitindo maior precisão nessas interações em comparação a outros métodos, como o HF e o MP2, que podem ser insuficientes nesse contexto.

Uma melhor compreensão do método CC passa pelo entendimento breve do método de Interação de Configurações (CI). Na CI existe a possibilidade de aprimorar a função de onda do HF e, conseqüentemente, a energia, ao ir adicionando à função de onda do HF termos que representam a excitação de elétrons de orbitais ocupados para orbitais virtuais. Uma função de onda total melhor e, a partir disso, uma melhor energia, podem ser obtidas se os elétrons não forem confinados apenas em alguns orbitais, mas sim percorrendo todos, ou pelo menos alguns, spin orbitais virtuais. Tem-se assim uma melhor chance de um elétron evitar o outro e diminuir a repulsão. Para isso, pode-se expressar Ψ como uma combinação linear de determinantes

$$\Psi = c_0 D_0 + c_1 D_1 + c_2 D_2 + \cdots + c_i D_i, \quad (2.37)$$

com D_0 sendo o determinante HF e os D_i representando os determinantes construídos

pelas promoções de elétrons para os orbitais virtuais. Um exemplo pode ser visualizado na Figura 2.2. O método gera uma série de funções de onda e energias, sendo que a menor energia e sua respectiva função de onda correspondem ao estado fundamental, enquanto as outras aos estados excitados.

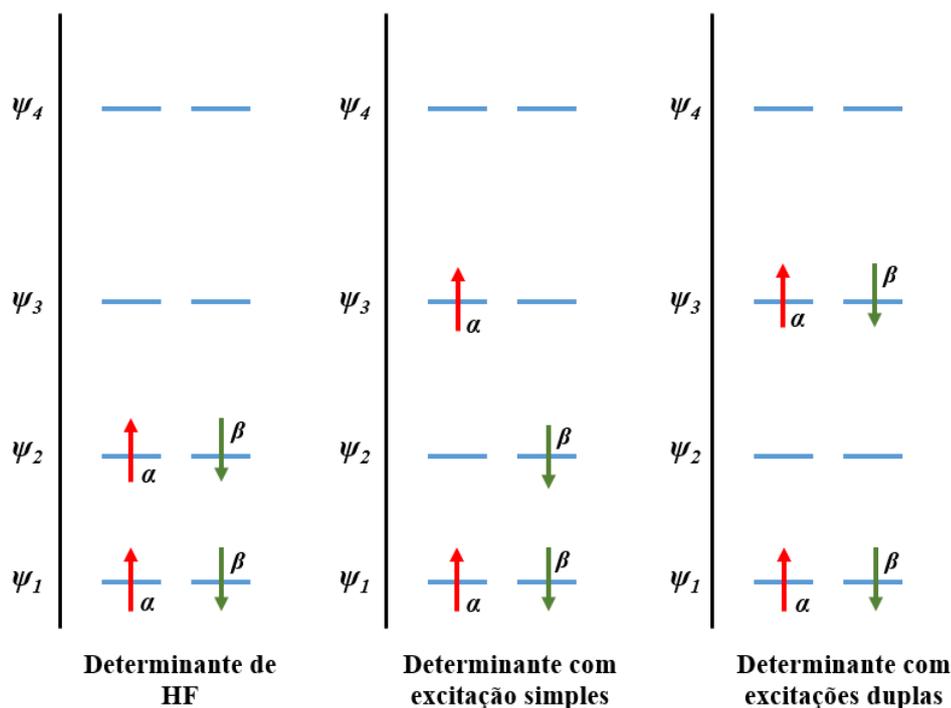


FIGURA 2.2 – Na metodologia CI a promoção de elétrons de spin α e/ou β dos orbitais moleculares ocupados, correspondente ao determinante de Hartree-Fock, fornece determinantes que representam estados excitados.

O termo HF e os termos adicionais representam individualmente uma configuração eletrônica específica, sendo a estrutura eletrônica real e a função de onda do sistema resultado da interação entre essas configurações. Essa promoção de elétrons, que facilita o afastamento entre eles, é também a ideia física por trás do método Møller-Plesset, sendo que os métodos MP e CI diferem em suas formulações matemáticas, sendo aquele perturbativo e esse variacional.

O CC está relacionado tanto com a metodologia de Møller-Plesset quanto a de CI. Pois, como a teoria de perturbação, o CC está conectado ao teorema de grupo ligado (do inglês *linked-cluster*) proposto por Goldstone [83], que prova que os cálculos MP possuem consistência em tamanho, não importando a ordem. Isso significa que o método CC fornece a energia de uma coleção de n átomos ou moléculas amplamente separados como sendo n vezes a energia de um deles. E assim como o cálculo CI, o CC expressa a função

de onda correlacionada como uma soma do determinante do estado fundamental do HF e determinantes que representam a promoção de elétrons para orbitais moleculares virtuais. O objetivo é novamente expressar a função de onda correlacionada Ψ como uma soma de determinantes, permitindo que uma série de operadores \hat{T}_i atuem na função de onda do HF:

$$\Psi = \left(1 + \hat{T} + \frac{\hat{T}^2}{2!} + \frac{\hat{T}^3}{3!} + \dots \right) \Psi_{\text{HF}} = e^{\hat{T}} \Psi_{\text{HF}}, \quad (2.38)$$

onde $\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_i$. Os \hat{T}_i são operadores de excitação e têm o efeito de promover i elétrons para orbitais moleculares virtuais. Dependendo de quantos termos são incluídos na soma para \hat{T} obtém-se o método CC com excitações duplas (CCD), simples e duplas (CCSD) ou de simples, duplas e triplas (CCSDT):

$$\begin{aligned} \hat{T}_{\text{CCD}} &= e^{\hat{T}_2} \Psi_{\text{HF}} \\ \hat{T}_{\text{CCSD}} &= e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2)} \Psi_{\text{HF}} \\ \hat{T}_{\text{CCSDT}} &= e^{(\hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3)} \Psi_{\text{HF}} \end{aligned} \quad (2.39)$$

Além da consistência em tamanho, relacionada à separabilidade em subsistemas, o *Coupled-Cluster* possui extensividade em tamanho, que está intrinsecamente ligada à separabilidade aditiva, ou seja, a capacidade de uma propriedade, como a energia, ser aditivamente separável em sistemas moleculares, o que implica que a energia total do sistema pode ser vista como a soma das energias individuais de seus fragmentos que não interagem entre si. Garante-se assim que o método CC possa ser aplicado em conjuntos de diferentes tamanhos, incluindo sistemas gasosos, uma vez que a energia calculada deve escalar de maneira apropriada com o número de moléculas no sistema, assegurando que seja proporcional à quantidade de moléculas presentes. A extensividade em tamanho ainda se relaciona com a localização dos rótulos orbitais em um fragmento, de modo que apenas as quantidades aditivamente separáveis consistem em diagramas conectados, sendo fundamental para a descrição de sistemas moleculares de diferentes escalas [84, 85]. Dessa forma, o método *Coupled-Cluster* é reconhecido como uma referência confiável na modelagem de propriedades eletrônicas pela combinação de precisão, versatilidade e aproximações controláveis, que resultam em um custo computacional manobrável [86].

2.1.5 A Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

O método da DFT descreve a estrutura eletrônica de um sistema químico em termos da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, em vez de tratar individualmente cada elétron. Isso é feito por meio da minimização da energia total do sistema em relação à densidade eletrônica, utilizando um funcional que relaciona a densidade com a energia. A simplicidade decorre do fato da função de onda eletrônica para um sistema com N elétrons ser descrita por $4N$ variáveis: três coordenadas espaciais e uma coordenada de spin, para cada elétron. Enquanto $\rho(\vec{r})$ é representada por apenas 3 variáveis, uma para cada ponto no espaço real (x, y, z) .

O quadrado de uma função de onda de um elétron φ em qualquer ponto é a densidade de probabilidade (com unidades de volume^{-1}) para a função de onda naquele ponto, segundo a interpretação de Born. Sendo $|\varphi|^2 d\vec{r}$ a probabilidade de encontrar o elétron em um volume infinitesimal $d\vec{r}$ ao redor desse ponto em um instante de tempo. Para uma função de onda de múltiplos elétrons ψ , a relação entre a função de onda e a densidade eletrônica é mais elaborada, envolvendo o produto do número de elétrons na molécula pela integral do quadrado da função de onda molecular, levando em consideração todos os elétrons e seus spins. Essa integral é calculada sobre as coordenadas de todos os elétrons, exceto um [87]. De forma que $\rho(\vec{r})$ está relacionada com os spin orbitais ψ_i , seguindo a mesma ideia da subseção 2.1.2, onde a ψ de Hartree-Fock pode ser aproximada como um determinante de Slater dos spin orbitais $\psi_i\alpha$ e $\psi_i\beta$, então

$$\rho = \sum_{i=1}^N N_i |\psi_i|^2. \quad (2.40)$$

A DFT busca calcular as propriedades de átomos, moléculas e sólidos a partir da densidade eletrônica e é resultado de um trabalho contínuo ao longo do tempo com a contribuição de inúmeros cientistas. Desde os primeiros avanços de Thomas, Fermi e Dirac a teoria passou por um processo de aprimoramento. Dado o surgimento de funcionais de troca e correlação mais precisos, de eficientes algoritmos de integração numérica e da incorporação de contribuições provenientes de diversas áreas, como física, matemática e química, a DFT evoluiu para se tornar uma ferramenta muito versátil no estudo da estrutura eletrônica.

O modelo de Thomas-Fermi é uma abordagem teórica utilizada para descrever a estrutura eletrônica de átomos, moléculas e sólidos, sendo de importância histórica por ser a ideia precursora do que posteriormente seria a DFT. Foi desenvolvido independentemente por Llewellyn Hilleth Thomas e Enrico Fermi no final da década de 1920 e início da de 1930 e parte da idealização de tratar os elétrons do material como um gás homogêneo, aplicando a teoria dos gases ao estudo dos metais. Essa simplificação permite estudar a densidade eletrônica como a variável básica para descrever as propriedades eletrônicas e térmicas dos materiais.

O modelo tem hipóteses fundamentais. A primeira delas é a aproximação de Thomas, que assume a densidade eletrônica em um sistema como localmente homogênea. Essa hipótese descreve a distribuição eletrônica em termos de uma única função de densidade, ao invés de considerar a distribuição completa de elétrons em diferentes níveis de energia.

Uma das formulações mais relevante do modelo de Thomas-Fermi é a distribuição de Fermi-Dirac, que fornece a probabilidade do estado de energia específico ε estar ocupado,

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{1}{k_B T}(\varepsilon - \mu)\right)}, \quad (2.41)$$

onde μ é o potencial químico, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura. A distribuição de Fermi-Dirac é uma generalização da distribuição de Maxwell-Boltzmann, que descreve o arranjo de velocidades das partículas em um gás clássico. Para determinar a energia total dos elétrons presentes em uma célula, é necessário realizar a soma das contribuições provenientes dos diversos níveis de energia. Em seguida, o valor obtido deve ser multiplicado por dois, devido à ocupação simultânea e em pares dos estados de energia por elétrons com os spins α e β .

O funcional de energia cinética de Thomas-Fermi, denotado por T_{TF} , traz a energia cinética dos elétrons do sistema em unidades atômicas

$$T_{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r}. \quad (2.42)$$

Essa fórmula captura a dependência geral da energia cinética em relação à densidade eletrônica e é derivada da aproximação local de Thomas, que considera a densidade eletrônica como uma função contínua e diferenciável no espaço. É uma aproximação que não

leva em conta os detalhes da estrutura eletrônica, pois não respeita o princípio de exclusão de Pauli, mas fornece uma estimativa qualitativa da contribuição da energia cinética para a energia total do sistema E_{TF} ,

$$E_{TF}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r} - Z \int \frac{\rho(\vec{r})}{r} d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2. \quad (2.43)$$

A equação 2.43 inclui a contribuição da energia cinética, energia eletrostática elétron-núcleo e uma energia de interação elétron-elétron. Z é a carga nuclear, \vec{r}_1 e \vec{r}_2 os vetores de posição.

Uma das principais limitações desse modelo é não levar em conta efeitos quânticos e de interação eletrônica de forma precisa, o que resulta em previsões inadequadas para propriedades de sistemas complexos, como a estrutura eletrônica de átomos pesados e moléculas. Porém, abriu caminho para o desenvolvimento da DFT, sendo posteriormente melhorado ao incorporar a energia de troca proposta por Dirac para um gás de elétrons. O funcional de energia resultante é conhecido como funcional de Thomas-Fermi-Dirac e é representado por

$$E_{TFD}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(\vec{r})^{5/3} d\vec{r} + \int \rho(\vec{r}) \vartheta(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{4/3} d\vec{r}. \quad (2.44)$$

Na equação 2.44, os termos à direita da igualdade representam respectivamente, a energia cinética, o potencial externo, a energia de interação e a energia de troca. No entanto, esses termos são simplificados demais para descrever adequadamente a estrutura quântica de camadas dos átomos ou das ligações químicas.

Sendo a densidade eletrônica

$$\rho(\vec{r}) = \int \dots \int \Psi^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N, \quad (2.45)$$

na qual $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ é a solução do estado fundamental do hamiltoniano (equação

2.6). A energia total do sistema é

$$\begin{aligned} E_T &= \int \Psi^* (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \hat{H} \Psi (\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \\ &= \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Se o potencial externo for decomposto em um funcional simples da densidade eletrônica, então a energia total é dada por

$$E_T = \langle \Psi | \hat{K}_N + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \int \rho(\vec{r}) \vartheta(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.47)$$

Logo, a energia total é obtida através da soma da contribuição da energia cinética e do potencial eletrônico interno, representados pelos operadores \hat{K}_N e \hat{V}_e (apresentados na equação 2.3), respectivamente. Além disso, é adicionado um termo correspondente à interação da densidade eletrônica com o potencial externo, representado pela integral $\int \rho(\vec{r}) \vartheta(\vec{r}) d\vec{r}$.

O uso da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ como variável básica foi legitimado pelos teoremas de Hohenberg-Kohn em 1964 [88], estabelecendo os fundamentos da DFT. No ano seguinte, Kohn e Sham [89] propuseram uma abordagem para contornar a dificuldade de obter o funcional exato da energia cinética, permitindo assim a aplicação prática da DFT. Esses teoremas mostraram que a determinação do estado fundamental de um sistema com um potencial externo conhecido pode ser realizada utilizando a densidade eletrônica tridimensional como variável fundamental, simplificando a análise em relação à função de onda mais complexa de N -elétrons.

Pelo primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ determina o potencial externo e o número de elétrons N , conseqüentemente, o hamiltoniano \hat{H} . Isso significa que a energia de um sistema eletrônico, calculada através da resolução da equação 2.1, é determinada pela densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ como um funcional, denotado por $E_\vartheta[\rho]$, com o índice ϑ indicando a dependência em relação ao potencial externo $\vartheta(\vec{r})$:

$$E = E_\vartheta[\rho]. \quad (2.48)$$

O segundo teorema estabelece que qualquer aproximação da densidade eletrônica $\tilde{\rho}(\vec{r})$,

que satisfaça $\tilde{\rho}(\vec{r}) \geq 0$ e $\int \tilde{\rho}(\vec{r}) d\vec{r} = N$, resultará em uma energia total maior ou igual à energia exata do sistema, ou seja, $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_T$.

Reescrevendo a equação 2.43 considerando as energias como funcionais de densidade, tem-se

$$E_T = T[\rho] + V_e[\rho] + V_{Ne}[\rho], \quad (2.49)$$

na qual $T[\rho]$ é referente a energia cinética, $V_{Ne}[\rho]$ é o potencial devido aos núcleos e $V_e[\rho]$ o potencial das interações clássica e de correlação e troca dos elétrons. Agrupando os funcionais desconhecidos,

$$F[\rho] = T[\rho] + V_e[\rho]. \quad (2.50)$$

O potencial devido aos núcleos é dado por

$$V_{ne}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \vartheta(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.51)$$

Logo, a energia do sistema pode ser escrita como

$$E_T = \int \rho(\vec{r}) \vartheta(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho]. \quad (2.52)$$

O termo $F[\rho]$ é considerado um funcional universal por sua independência em relação ao potencial $\vartheta(\vec{r})$. Isso implica que, se $F[\rho]$ for conhecido, a equação 2.52 se torna exata. Contudo, até a data deste trabalho, um funcional universal exato ainda não foi identificado. Caso seja possível encontrar uma representação para esse funcional, seja ela exata ou aproximada, essa abordagem tem a vantagem de ser aplicável a uma ampla gama de sistemas eletrônicos. Devido à ausência de um funcional universal exato, a prática se vale de uma variedade de funcionais aproximados. No âmbito deste estudo, os funcionais utilizados são detalhados na subseção 2.1.5.1. Essas formulações aproximadas derivam de diversas abordagens, incluindo resultados experimentais e cálculos mais precisos. Uma estrutura sistemática foi estabelecida por Kohn e Sham em seus estudos, conforme será exposto nesta seção.

A densidade eletrônica aproximada $\tilde{\rho}(\vec{r})$, pode ser definida como uma estimativa simplificada da distribuição de densidade de elétrons em um sistema, diferindo da densidade

real $\rho(\vec{r})$. Pelo primeiro teorema de Hohenberg-Kohn, $\tilde{\rho}(\vec{r})$ define seu próprio potencial externo aproximado $\tilde{\vartheta}(\vec{r})$. Isso significa que $\tilde{\rho}(\vec{r})$ determina completamente o hamiltoniano aproximado \tilde{H} e a função de onda aproximada $\tilde{\Psi}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$ do sistema. $\tilde{\Psi}$ pode ser tratada como uma função teste para descrever o sistema com o potencial externo exato $\vartheta(\vec{r})$. Utilizando essa função de onda é possível calcular uma aproximação para a energia total do sistema, que será denotada como $E[\tilde{\rho}]$. No entanto, essa energia aproximada sempre será maior ou igual à energia exata do sistema, $E[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_T$, como estabelecido pelo segundo teorema de Hohenberg-Kohn. Assim, ao minimizar essa energia aproximada em relação à densidade eletrônica, obtém-se uma estimativa cada vez melhor da densidade eletrônica real do sistema e, conseqüentemente, uma melhor descrição de suas propriedades. Tem-se então

$$E_T = E_\vartheta[\rho] = F[\rho] + \int \rho(\vec{r})\vartheta(\vec{r})d\vec{r} \leq E_\vartheta[\tilde{\rho}] = F[\tilde{\rho}] + \int \tilde{\rho}(\vec{r})\vartheta(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.53)$$

Para resolver problemas químicos que envolvem o cálculo da estrutura eletrônica, é necessário conhecer ou aproximar o potencial externo do sistema. O que pode ser feito utilizando o princípio variacional pelo segundo teorema de Hohenberg-Kohn. No entanto, deve-se garantir que a densidade eletrônica teste seja representável tanto pelo potencial externo $\vartheta(\vec{r})$ como pelo número de elétrons. Para isso, essa densidade deve ser obtida a partir de uma função de onda antissimétrica de muitos corpos $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$, de forma a se obter todas as condições para assegurar a representabilidade da densidade eletrônica: $\rho(\vec{r}) \geq 0$, $\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$ e $\int |\nabla\rho(\vec{r})|^{1/2}d\vec{r} < \infty$.

Em aplicações práticas, é possível determinar a densidade eletrônica do estado fundamental sem a necessidade de calcular a função de onda correspondente. Embora a teoria do funcional da densidade não inclua explicitamente a função de onda, uma função de onda relacionada pode ser usada para interpretação qualitativa [90].

A densidade eletrônica do estado fundamental obedece ao princípio variacional, conforme expresso na equação 2.53, e

$$\delta \left(E_\vartheta[\rho] - \mu \left[\int \rho(\vec{r})d\vec{r} - N \right] \right) = 0. \quad (2.54)$$

O multiplicador de Lagrange μ é o potencial químico dos elétrons, que mede a ten-

dência dos elétrons de escaparem de um sistema em equilíbrio [91].

Kohn e Sham reformularam a equação 2.47, incorporando explicitamente a repulsão Coulombiana entre elétrons e introduziram uma nova função universal $G[\rho]$,

$$E_{\vartheta}[\rho] = G[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + \int \rho(\vec{r})\vartheta(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.55)$$

onde

$$G[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho], \quad (2.56)$$

com $T_s[\rho]$ sendo energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem, porém com a mesma densidade eletrônica do sistema real que apresenta interações. Enquanto $E_{xc}[\rho]$ é a energia de correlação e troca dos elétrons mais a correção da energia cinética.

A ideia de Kohn e Sham em 1965 foi utilizar o sistema hipotético para descrever o sistema real. Definiu-se um hamiltoniano efetivo com um potencial local, $\vartheta_{ef}(\vec{r})$.

$$H^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + \vartheta_{ef}(\vec{r}). \quad (2.57)$$

O hamiltoniano H^{KS} do sistema de referência proposto por Kohn e Sham é formulado de modo a não incluir as interações elétron-elétron explicitamente, simplificando o problema e permitindo tratá-lo computacionalmente. A função de onda do estado fundamental desse sistema, Ψ^{KS} , é aproximada e expressa como um determinante de Slater,

$$\Psi^{KS} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1^{KS}(\vec{r}_1) & \psi_2^{KS}(\vec{r}_1) & \cdots & \psi_N^{KS}(\vec{r}_1) \\ \psi_1^{KS}(\vec{r}_2) & \psi_2^{KS}(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N^{KS}(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1^{KS}(\vec{r}_N) & \psi_2^{KS}(\vec{r}_N) & \cdots & \psi_N^{KS}(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.58)$$

Os orbitais Kohn-Sham (KS), ψ_i^{KS} , são soluções da equação de Schrödinger para um único elétron descritas por

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \vartheta_{ef}\right)\psi_i^{KS} = \varepsilon_i\psi_i^{KS}. \quad (2.59)$$

O potencial efetivo $\vartheta_{ef}(\vec{r})$ é escolhido de forma que a densidade eletrônica calculada a

partir da densidade obtida pelos orbitais KS, $\rho_s(\vec{r})$, seja igual à densidade eletrônica real $\rho_o(\vec{r})$:

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_i^N 2 \left| \psi_i^{KS}(\vec{r}) \right|^2 = \rho_o(\vec{r}). \quad (2.60)$$

A energia cinética total $T_s[\rho]$ é calculada através do procedimento auto-consistente:

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \int \psi_i^{KS*}(\vec{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 \right) \psi_i^{KS}(\vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.61)$$

O potencial efetivo $\vartheta_{ef}(\vec{r})$ é obtido minimizando a expressão de energia dada por 2.55, com a restrição de ortonormalidade dos orbitais KS:

$$\vartheta_{ef}(\vec{r}) = \vartheta(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}_1)}{|\vec{r} - \vec{r}_1|} d\vec{r}_1 + \vartheta_{xc}(\vec{r}), \quad (2.62)$$

onde $\vartheta(\vec{r})$ é o potencial externo, o segundo termo é a contribuição das interações elétron-elétron de Coulomb, e o terceiro termo $\vartheta_{xc}(\vec{r})$ é o potencial de troca e correlação. $\vartheta_{xc}(\vec{r})$ é determinado pela variação da energia de troca e correlação total $E_{xc}[\rho]$ em relação à densidade eletrônica

$$\vartheta_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (2.63)$$

As equações 2.59–2.63 representam o esquema Kohn-Sham auto-consistente, introduzido como uma abordagem para contornar a complexidade de descrever interações eletrônicas no contexto da densidade eletrônica. Nesse método, a equação de Schrödinger representada pela expressão 2.59, é resolvida para obter os orbitais Kohn-Sham, ψ_i^{KS} . Esses orbitais são soluções de um sistema hipotético de elétrons que não interagem, mas que reproduzem a mesma densidade eletrônica do sistema real. O potencial efetivo $\vartheta_{ef}(\vec{r})$, definido na equação 2.62, é ajustado iterativamente para garantir que a densidade eletrônica gerada pelos orbitais Kohn-Sham seja igual à densidade eletrônica real do sistema. A parte não local do potencial, representada por $\vartheta_{xc}(\vec{r})$ na equação 2.63, captura os efeitos de troca e correlação eletrônica. Esse esquema permite obter soluções aproximadas para sistemas de muitos elétrons, incorporando os efeitos de interações eletrônicas complexas por meio de uma abordagem mais acessível e computacionalmente viável.

Ajustando então a equação 2.55 no contexto do esquema Kohn-Sham

$$E = \sum \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\vec{r})\vartheta_{xc}(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.64)$$

na qual o primeiro termo contém a energia cinética,

$$\sum \varepsilon_i = \sum_i^N \left\langle \psi_i^{KS} \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \vartheta_{ef}(\vec{r}) \right| \psi_i^{KS} \right\rangle = T_s[\rho] + \int \vartheta_{ef}(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r}. \quad (2.65)$$

Embora esta seção tenha focado no detalhamento do esquema Kohn-Sham e não abranja todos os aspectos da DFT, a compreensão e clareza desse esquema proporcionam uma base sólida para a aplicação efetiva dessa abordagem em estudos de física computacional.

2.1.5.1 Funcionais utilizados

No presente estudo foram empregados quatro funcionais de densidade: M06-2X, ω B97, ω B97X e ω B97X-D3. Cada um deles apresenta características específicas, contribuindo para a obtenção das informações sobre a estrutura eletrônica e as propriedades moleculares das reações estudadas. Todos esse funcionais são híbridos, implementados dentro do esquema Kohn-Sham generalizado, de forma que a energia total é minimizada em relação aos orbitais ao invés da densidade eletrônica, o que significa que a troca HF leva a um operador não local [92] e não há toda a simplicidade discutida no primeiro parágrafo da seção 2.1.5. Porém, o custo computacional maior reflete em uma melhor descrição da estrutura eletrônica dos sistemas estudados.

Os funcionais ω B97, ω B97X e ω B97X-D3 são exemplos de funcionais de densidade híbridos com aproximação de gradiente generalizado (GGA, do inglês *generalized gradient approximation*). O ω B97 foi desenvolvido para superar limitações de outros funcionais híbridos; o ω B97X incorpora melhorias adicionais ao ω B97, incluindo o uso de parâmetros para descrever a dispersão de van der Waals e um termo de correção empírica para a energia de troca. O ω B97X-D3 é uma extensão do ω B97X que inclui um termo de correção de dispersão de terceira ordem (D3) em seus cálculos. Essa adição aprimora a descrição das interações de van der Waals em sistemas moleculares, especialmente aqueles com ligações fracas ou interações não covalentes significativas, como empilhamento de moléculas e

relações entre biomoléculas. Além disso, esses funcionais adicionam uma quantidade de troca exata conforme se aumentam as distâncias intereletrônicas (do inglês *range-separated*) e, enquanto funcionais híbridos convencionais usam frações fixas de troca de Hartree-Fock e troca de DFT, os com *range-separated* misturam essas contribuições com base na distância espacial entre dois pontos usando uma função suave. Isso envolve dividir o núcleo de interação de Coulomb em duas partes: uma parte de curto alcance tratada pela troca de um funcional local e a parte de longo alcance que é tratada pela troca de HF. Pode-se usar diferentes funções, como a do erro complementar ou a de Slater, que podem ser ajustadas para obter valores melhores em relação a resultados de referência [93].

Os funcionais de Minnesota constituem um grupo de funcionais de energia de troca-correlação e parametrizados a partir de bancos de dados de referência de qualidade. São versáteis e aplicáveis em cálculos de física molecular e física do estado sólido, buscando fornecer uma descrição equilibrada tanto da química de grupos principais quanto da química de metais de transição.

O histórico desses funcionais inclui diferentes famílias, oferecendo capacidades e características de desempenho únicas. A primeira família, introduzida em 2005, englobando o M05 e o M05-2X, cada um com diferentes níveis de troca HF e parâmetros empíricos adicionais. Essa família fornece uma capacidade híbrida global adequada para uma variedade de aplicações. A família 06 subsequente apresenta melhorias em relação à família 05 com os funcionais M06, M06-2X, revM06 e outros, projetados para atender propriedades específicas. A família 08 foca no refinamento da forma funcional do M06-2X e mantém o desempenho em termoquímica, cinética e interações não covalentes [94, 95].

Este trabalho utilizou o funcional M06-2X, que incorpora correções que melhoram a caracterização de fenômenos químicos. M06 é parametrizado incluindo tanto metais de transição quanto não metais, enquanto o M06-2X é um funcional de alta não-localidade com o dobro da quantidade de troca não local (por isso 2X), tendo parâmetros apenas para não metais.

O funcional M06-2X pode ser definido pela seguinte expressão do funcional híbrido

$$E_{xc}^{hib} = \frac{X}{100} E_x^{HF} + \left(1 - \frac{X}{100}\right) E_x^{DFT} + E_C^{DFT}, \quad (2.66)$$

onde E_x^{HF} é a energia de troca não-local, E_x^{DFT} a energia de troca local DFT e E_C^{DFT} a energia de correlação local. O parâmetro X é a porcentagem de troca Hartree-Fock no funcional híbrido, otimizado simultaneamente com os parâmetros dos novos funcionais de troca e correlação, sendo determinado por meio do ajuste aos dados contidos no conjunto de treinamento, que para o caso do M06-2X tem o valor de 54 [94].

Foi sugerido por Perdew e Schmidt [96] uma escada representando a hierarquia entre os funcionais, a escada de Jacó, onde cada degrau representa uma classe, com o primeiro degrau sendo a aproximação de densidade local (LDA, do inglês *local density approximation*), o segundo o GGA, o terceiro o meta-GGA e sucessivamente até a acurácia química. Nessa categorização, propriedades moleculares estáticas podem ser calculadas por derivadas de energia. O LDA é uma abordagem que assume o tratamento local da densidade como um gás uniforme de elétrons, com o funcional de troca e correlação E_{xc} dependendo apenas do valor da densidade em cada ponto no espaço. Os funcionais GGA levam em conta a não-uniformidade do gás de elétrons e o gradiente da densidade eletrônica adicionalmente a densidade localmente constante. É uma abordagem intermediária entre a LDA e os funcionais mais avançados, como os meta-GGA. Esses últimos vão além do GGA, incorporando outras informações, como a derivada do gradiente da densidade eletrônica, sendo capazes de fornecer uma boa curvatura dessa densidade eletrônica e permitindo uma representação mais adequada de sistemas com grande correlação eletrônica [95, 97].

Os funcionais DFT frequentemente enfrentam o desafio da auto-interação, que se manifesta na aproximação do potencial de troca-correlação. Uma abordagem proposta para contornar essa limitação é a utilização de funcionais duplo-híbridos. Nessa metodologia é realizado um cálculo híbrido DFT, seguido da inclusão de uma contribuição de segunda ordem à energia. Essa contribuição é determinada pela interação de configuração simples, utilizando um método de correção perturbativa de segunda ordem. Embora esses funcionais duplo-híbridos incorram em custos computacionais adicionais em comparação com os métodos híbridos convencionais, eles se destacam principalmente pela precisão e eficiência alcançadas no tratamento de estados excitados de valência em relação aos resultados obtidos por funcionais DFT convencionais [98].

2.1.6 Conjuntos base

No contexto de cálculos de estrutura eletrônica, um conjunto base representa funções matemáticas utilizadas para expandir os orbitais moleculares através de combinações lineares. São funções usadas para aproximar as funções de onda eletrônicas e escolhidas de acordo com a precisão desejada e o poder computacional disponível.

Existem diferentes conjuntos base, cada um possui características específicas, equilibrando a representação precisa das interações eletrônicas com a eficiência computacional. Oferecem abordagens variadas para descrever a distribuição de elétrons ao redor dos átomos e moléculas. Neste trabalho, foram usados os conjuntos def2-SVP, def2-TZVP, aug-cc-pVDZ, aug-cc-pVTZ, cc-pVDZ, cc-pVTZ e cc-pVQZ.

Os conjuntos base def2-SVP e def2-TZVP são a segunda versão da família de funções desenvolvida por Weigend e Ahlrichs [99]. A sigla SVP representa a valência única mais polarização (do inglês *single valence plus polarization*) e inclui mais funções nos conjuntos base para os orbitais de valência como, por exemplo, a polarização eletrônica. A sigla TZVP é a valência tripla mais polarização (do inglês *triple zeta valence plus polarization*), ou seja, o def2-TZVP é mais completo em relação ao def2-SVP por conter três funções para cada orbital de valência. E, assim como o def2-SVP, também inclui funções para a polarização eletrônica.

Os conjuntos bases cc-pVXZ (X=D,T e Q, correspondendo às bases de valência polarizada dupla, tripla e quadrupla zeta, respectivamente) são funções gaussianas desenvolvidas por Dunning [100]. Foram projetados para cálculos pós-Hartree-Fock, métodos nos quais a correlação eletrônica é levada em consideração de forma mais precisa do que no nível HF. Como se destinam a fornecer resultados aprimorados em consonância com esses cálculos à medida que aumentam de tamanho, são chamados de conjuntos bases consistentes com a correlação (cc, do inglês *correlation-consistent*). Essas bases melhoram sistematicamente os resultados com o aumento do tamanho do conjunto base e permitem a extrapolação para o limite do conjunto base infinito (ou completo, CBS). Os conjuntos cc são designados cc-pVXZ, onde p representa funções de polarização, V representa valência, X representa o número de camadas em que as funções de valência são divididas e Z representa zeta. O termo “zeta” se origina do fato do expoente desse tipo de função de base ser frequentemente representado pela letra grega zeta (ζ). cc-pVDZ consiste em

duas funções para cada orbital de valência e uma função adicional para orbitais difusos. O conjunto cc-pVTZ inclui três funções para cada orbital de valência, enquanto o cc-pVQZ possui quatro funções. Sucessivamente também implicando em um custo computacional mais elevado.

O conjuntos de Dunning podem ser aprimorados por meio da inclusão de funções difusas, resultando nos aug-cc-pVXZ ou, na forma abreviada, aVXZ ($X = D, T$ e Q). O prefixo “aug” (abreviação do inglês para *augmented*) indica que esses conjuntos possuem uma maior correlação e permite capturar interações eletrônicas mais complexas.

2.1.7 Conceitos da física computacional

A superfície de energia potencial (PES) é uma representação matemática ou gráfica da relação entre a energia de uma molécula, ou de uma coleção de moléculas, e sua geometria. Essa geometria refere-se à posição de seus átomos em relação uns aos outros. A PES é uma hiper-superfície: para uma molécula não-linear, o número de graus de liberdade é $3n - 6$, onde n é o número de átomos na molécula, excluindo nessa fórmula os três graus de liberdade de translação e os três graus de liberdade de rotação, considerando apenas os graus de liberdade vibracionais (movimentos de estiramento, flexão e torção) para cada átomo. Para uma molécula linear, o número de graus de liberdade de rotação é reduzido para dois, porque a rotação em torno do eixo molecular não altera a geometria da molécula, aumentando o número total de graus de liberdade para $3n - 5$.

A aproximação de Born-Oppenheimer é o que torna a geometria molecular significativa, permitindo a criação de uma PES e sendo possível focar na energia eletrônica e posteriormente adicionar a energia de repulsão nuclear, o que facilita significativamente o estudo das propriedades moleculares, conforme explicado em 2.1.1.

As estruturas de interesse são os chamados pontos estacionários, que em uma PES são aqueles em que a primeira derivada da energia potencial E em relação a cada parâmetro geométrico q é zero ($\partial E/\partial q = 0$). Os pontos estacionários de importância físico-química são os mínimos ($\partial^2 E/\partial q_i \partial q_j > 0$ para todo q) e os estados de transição ou pontos de sela de primeira ordem, onde $\partial^2 E/\partial q_i \partial q_j < 0$ para um q ao longo da coordenada intrínseca de reação (IRC) e maior que 0 para todos os outros parâmetros q . A IRC é a trajetória de menor energia que conecta dois mínimos, ou seja, é o caminho mais provável que

seria seguido por uma molécula ao ir de um mínimo para outro, caso adquirisse energia suficiente para superar a barreira energética, passar pelo estado de transição e alcançar o outro mínimo. Nem todos os reagentes seguem a IRC exatamente: uma molécula com energia suficiente pode se afastar da IRC em certa medida.

O processo de encontrar um ponto estacionário na PES, a partir de uma suposição de uma estrutura molecular inicial, é conhecido como otimização de geometria. No entanto, o ponto estacionário encontrado é geralmente aquele mais próximo da estrutura de entrada, um mínimo local, e não necessariamente o mínimo global. Em contraste, realizar uma otimização de um estado de transição é mais complexo e requer um algoritmo mais elaborado para caracterizar o ponto estacionário que conecta dois mínimos locais. Para ambos processos, são utilizadas as derivadas parciais da energia em relação às coordenadas atômicas, através da análise do gradiente e da matriz hessiana da energia potencial.

Para exemplificar, a Figura 2.3 traz uma representação visual em duas dimensões de uma PES da molécula $N_2H_4BH_3$ com pontos de interesse, obtida através do programa Q2DTor [101] e ajustada por meio de uma série de Fourier. Nesse caso, a visualização corresponde a dois ângulos de diedro (ϕ). Embora a PES seja uma hiper-superfície n-dimensional, a visualização em duas dimensões é utilizada para facilitar a análise e interpretação dos dados, especialmente quando se trata de moléculas complexas.

Para garantir que o ponto estacionário seja um mínimo ou um estado de transição calcula-se as suas vibrações de modo normal, através das frequências e modos vibracionais moleculares associados a cada ponto estacionário.

Nos cálculos das vibrações moleculares é necessário primeiro encontrar a matriz hessiana: matriz quadrada simétrica das segundas derivadas parciais da energia potencial em relação às coordenadas atômicas. Essa matriz é calculada e, em seguida, é diagonalizada para obter uma matriz diagonal com as constantes de força dos modos normais e uma matriz com os vetores de direção desses modos. Os vetores de direção são os deslocamentos atômicos que ocorrem durante a vibração da molécula. A matriz diagonal resultante contém as constantes de força para cada modo normal.

Se todas as frequências calculadas forem positivas, o ponto estacionário é um mínimo na PES. Para um estado de transição, no entanto, o movimento dos átomos correspondentes a um modo específico leva o estado de transição em direção ao produto ou ao

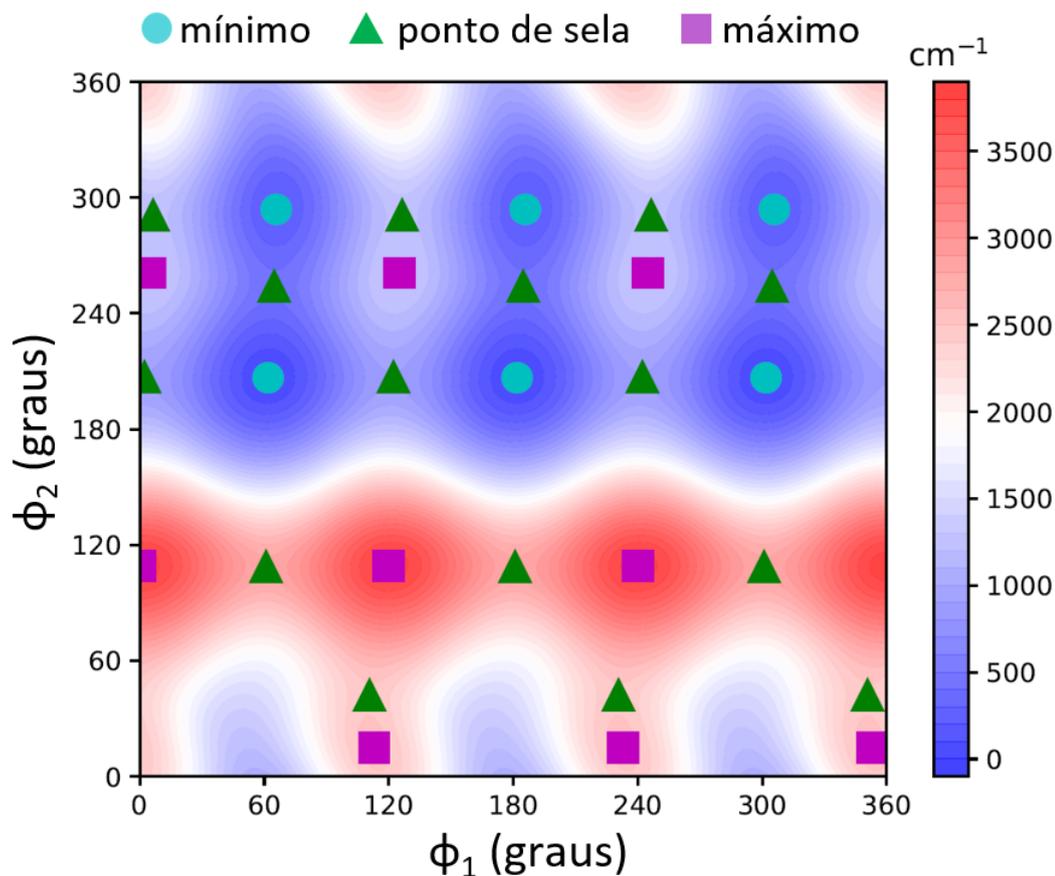


FIGURA 2.3 – Exemplo de uma superfície de energia potencial para a molécula de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ variando dois diedros: NNBH (ϕ_1) e BNNH (ϕ_2).

reagente. Essa vibração em particular não é um movimento periódico, o que configura o aparecimento de uma constante negativa de força (um autovalor negativo da matriz hessiana). Como a formulação matemática envolve a raiz quadrada de uma constante de força, um estado de transição possui uma frequência imaginária, correspondente à coordenada da reação. O cálculo das frequências vibracionais não apenas caracteriza o ponto estacionário, mas também prevê o espectro IR e fornece a energia de ponto zero (ZPE).

Além disso, quando uma reação química ocorre, a PES representa a relação entre a energia potencial do sistema e a geometria das moléculas envolvidas ao longo do processo reacional, facilitando o entendimento da transformação dos reagentes em produtos. Durante a reação, a energia potencial do sistema aumenta gradualmente, atingindo um ponto de sela (Figura 2.4). Esse ponto representa a barreira energética que deve ser superada para que a reação aconteça. Depois que os reagentes ultrapassam esse ponto, a energia potencial começa a diminuir e, eventualmente, os produtos se tornam estáveis e a reação é concluída.

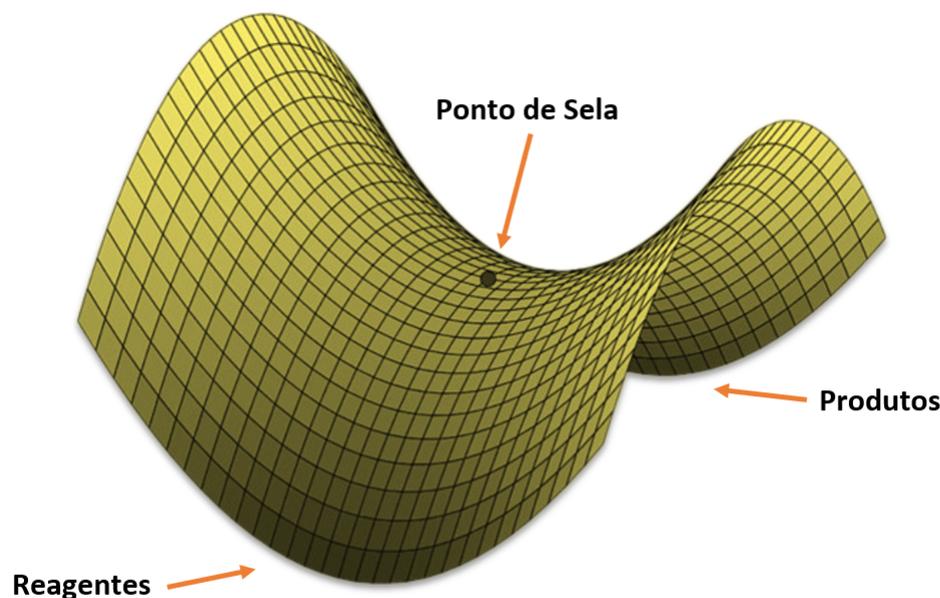


FIGURA 2.4 – Representação de uma reação química em uma PES.

2.1.8 Cinética química

A teoria do estado de transição (TST) é um método estatístico para calcular o coeficiente de velocidade de reações químicas. Segundo essa teoria, durante a transformação dos reagentes em produtos, há uma configuração chamada estado de transição (TS). A diferença de energia entre o TS e os reagentes forma uma barreira que o sistema deve atravessar para se tornar produto, sem a possibilidade de retorno. Dessa forma, a determinação do coeficiente de velocidade depende da taxa em que os reagentes passam pelo estado de transição, sendo esse o ponto crítico onde ocorre a conversão dos reagentes em produtos. Consequentemente, a definição do estado de transição influencia diretamente os resultados.

A conversão é considerada irreversível para reações cujas barreiras são muito maiores do que a energia térmica dos reagentes. Pois, uma vez que a barreira é ultrapassada, o sistema avança em direção aos produtos. No entanto, quando a energia térmica do reagente é maior e a barreira não é um obstáculo significativo, o sistema pode atravessar o estado de transição sem se tornar produtos, e a TST ainda considera esses casos como reativos. Portanto, o valor obtido para o coeficiente pela TST pode ser uma estimativa superior à realidade, usualmente referido como um limite máximo para a velocidade da reação.

Partindo do equilíbrio rápido entre os reagentes A e B e o estado de transição C^\ddagger , $A + B \rightleftharpoons C^\ddagger$, a constante de equilíbrio é dada por

$$K^\ddagger = \frac{[C^\ddagger]}{[A][B]} \frac{p^\ominus}{RT}, \quad (2.67)$$

onde p^\ominus é a pressão padrão, T a temperatura e R a constante dos gases ideais.

A decomposição do estado de transição em produtos P ($C^\ddagger \rightarrow P$) ocorre com um coeficiente de velocidade k^\ddagger . A velocidade total da reação v pode ser escrita em função de k^\ddagger e também expressa em relação a concentração dos reagentes e do coeficiente de velocidade da reação k_r ,

$$v = k^\ddagger[C^\ddagger] = k_r[A][B]. \quad (2.68)$$

Trabalhando essa igualdade

$$k_r = \frac{[C^\ddagger]}{[A][B]} k^\ddagger, \quad (2.69)$$

onde reconhece-se a equação 2.67, logo

$$k_r = \frac{RT}{p^\ominus} K^\ddagger k^\ddagger. \quad (2.70)$$

Assim, para determinar o coeficiente de velocidade da reação, é necessário calcular os valores de K^\ddagger (constante de equilíbrio) e k^\ddagger (coeficiente de velocidade do estado de transição).

A constante de equilíbrio (K^\ddagger) de uma reação depende da diferença de energia entre o estado de transição e os reagentes (V^\ddagger), bem como das funções de partição (\mathcal{Q}_j), sendo N_A o número de Avogadro,

$$K^\ddagger = \frac{N_A \mathcal{Q}_{C^\ddagger}}{\mathcal{Q}_A \mathcal{Q}_B} e^{-\frac{V^\ddagger}{RT}}. \quad (2.71)$$

A função de partição do estado de transição pode ser expressa por

$$\mathcal{Q}_{C^\ddagger} = \mathcal{Q}_{\nu^\ddagger} \cdot \bar{\mathcal{Q}}_{C^\ddagger}, \quad (2.72)$$

onde $\bar{\mathcal{Q}}_{C^\ddagger}$ a função de partição dos outros modos e $\mathcal{Q}_{\nu^\ddagger}$ representa a função de partição

somente no modo vibracional ν^\ddagger ,

$$Q_{\nu^\ddagger} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu^\ddagger}{k_B T}}}, \quad (2.73)$$

com ν^\ddagger sendo a frequência dessa vibração e k_B a constante de Boltzmann. Essa frequência ν^\ddagger é significativamente menor do que a de uma vibração molecular comum, pois a oscilação corresponde a decomposição do complexo e a constante de força é baixa. Logo, $-h\nu^\ddagger/k_B T \ll 1$ e pode-se expandir a exponencial do denominador em uma série, desprezando os termos com ordens maiores que um. Assim, Q_{ν^\ddagger} é aproximada para

$$Q_{\nu^\ddagger} = \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{h\nu^\ddagger}{k_B T} + \dots\right)} \approx \frac{k_B T}{h\nu^\ddagger}. \quad (2.74)$$

Reescrevendo a equação 2.71 da constante de equilíbrio

$$K^\ddagger = \frac{N_A \bar{Q}_{C^\ddagger} k_B T}{Q_A Q_B h\nu^\ddagger} e^{-\frac{v^\ddagger}{RT}}, \quad (2.75)$$

e a equação 2.70 do coeficiente de velocidade,

$$k_r = k^\ddagger \frac{RT}{p^\ominus} \frac{N_A \bar{Q}_{C^\ddagger} k_B T}{Q_A Q_B h\nu^\ddagger} e^{-\frac{v^\ddagger}{RT}}. \quad (2.76)$$

Uma variação da expressão 2.76 é a equação de Eyring, que incorpora o coeficiente de transmissão κ (expressão 2.78),

$$k_r = \kappa \frac{RT}{p^\ominus} \frac{N_A \bar{Q}_{C^\ddagger} k_B T}{Q_A Q_B h} e^{-\frac{v^\ddagger}{RT}}, \quad (2.77)$$

esse coeficiente de transmissão é uma medida da eficiência com que os reagentes conseguem ultrapassar a barreira energética do estado de transição, levando em conta a probabilidade de sucesso na ocorrência da reação e influenciado por fatores como a correta orientação das moléculas e a superação de interações repulsivas entre elas. Pois, ao longo da coordenada de reação ocorre um movimento semelhante a uma vibração dos átomos no complexo ativado e, se esse movimento ocorre com uma frequência ν^\ddagger , então a frequência com que o grupo de átomos que forma o complexo se aproxima do estado de transição também é ν^\ddagger , configurando uma correção da consideração inicial de que se o sistema atravessar o

TS, os produtos serão obrigatoriamente formados. Uma vez que não é garantido que cada oscilação ao longo da coordenada de reação leve o complexo ao TS, a taxa de passagem do complexo pelo estado de transição é proporcional à frequência vibracional,

$$k^\ddagger = \kappa \cdot \nu^\ddagger. \quad (2.78)$$

Da expressão 2.75, escreve-se \bar{K}^\ddagger como

$$\bar{K}^\ddagger = \frac{N_A \bar{Q}_{C^\ddagger}}{Q_A Q_B} e^{-\frac{V^\ddagger}{RT}}, \quad (2.79)$$

logo

$$\bar{K}^\ddagger = K^\ddagger \frac{h\nu^\ddagger}{k_B T}. \quad (2.80)$$

Desconsiderando o modo vibracional, pode-se utilizar \bar{K}^\ddagger como constante de equilíbrio em uma abordagem mais geral e empírica, valorizando termodinamicamente o coeficiente de velocidade. E sendo \bar{K}^\ddagger uma constante de equilíbrio, apesar de um modo de C^\ddagger ter sido descartado, usa-se a definição para expressá-lo em termos de ΔG^\ddagger ,

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln(\bar{K}^\ddagger). \quad (2.81)$$

Assim, substituindo 2.80 e 2.81 em 2.70 o coeficiente da expressão é reescrito como

$$k_r = k^\ddagger \frac{RT}{p^\ominus} \frac{k_B T}{h\nu^\ddagger} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (2.82)$$

e substituindo a equação 2.78, tem-se finalmente

$$k_r = \kappa \frac{RT}{p^\ominus} \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}, \quad (2.83)$$

a chamada equação de Eyring em função da energia livre de Gibbs. Esta abordagem para calcular o coeficiente de velocidade ganha destaque sobretudo quando se leva em conta que a energia livre de Gibbs é determinada com base na temperatura e pressão, parâmetros frequentemente controlados em ambientes de laboratório. É relevante observar que dois aspectos, a localização do estado de transição e o coeficiente de transmissão, não serão

tratados em profundidade neste estudo, pois excedem o escopo desta pesquisa.

De acordo com a TST, o estado de transição ocorre no ponto de sela eletrônico da superfície de energia eletrônica. No entanto, essa suposição nem sempre reflete a realidade, pois o estado de transição real está localizado em um ponto ao longo do caminho reacional que minimiza a taxa de cruzamentos efetivos. Para uma abordagem mais precisa, a teoria do estado de transição variacional (VTST) foi desenvolvida, buscando encontrar o ponto de transição que minimiza essa taxa de cruzamentos. Uma possibilidade prática é a teoria variacional canônica (CVT), que maximiza a energia livre de Gibbs (ΔG^\ddagger) da equação 2.83 ao longo do caminho reacional.

A Figura 2.5 apresenta em duas dimensões as superfícies de energia relacionadas com uma reação química. Essas superfícies incluem a superfície eletrônica, a superfície adiabática V_a^G (eletrônica + ZPE) e a superfície de energia livre de Gibbs. Na ilustração, destacam-se duas retas verticais que representam o TST e o CVT. A reta vertical associada ao TST chama a atenção para o ponto de energia mais alto na superfície eletrônica. Por outro lado, o CVT considera o ponto de energia mais alto na superfície de Gibbs. A figura exemplifica como o CVT amplia a compreensão da cinética química, considerando a superfície de Gibbs como ponto de referência em contraste com o TST, que se baseia no ponto de sela da superfície de energia eletrônica. Essa visualização evidencia que os estados de transição nos dois modelos teóricos podem diferir, reforçando a importância do CVT na obtenção de estimativas mais precisas dos coeficientes de velocidade e no aprofundamento dos fenômenos químicos em escala molecular.

Além disso, ainda é possível levar em consideração dois efeitos não clássicos, o tunelamento e a reflexão não clássica. Esses efeitos podem ser tratados de duas maneiras: de curvatura zero (ZCT) ou de baixa curvatura (SCT). Na aproximação ZCT, mais simples, é pressuposto uma curvatura negligenciável ao longo do caminho reacional. Na SCT, a curvatura do caminho da reação é considerada pelo cálculo de uma massa reduzida, que é então usada no cálculo da probabilidade de tunelamento [102].

O tunelamento aumenta a probabilidade de conversão em produtos, mesmo quando o sistema não possui energia suficiente para atingir o estado de transição, resultando em um aumento no coeficiente de velocidade. Por outro lado, a reflexão não clássica considera a possibilidade de que, mesmo com energia suficiente para atravessar termicamente o estado

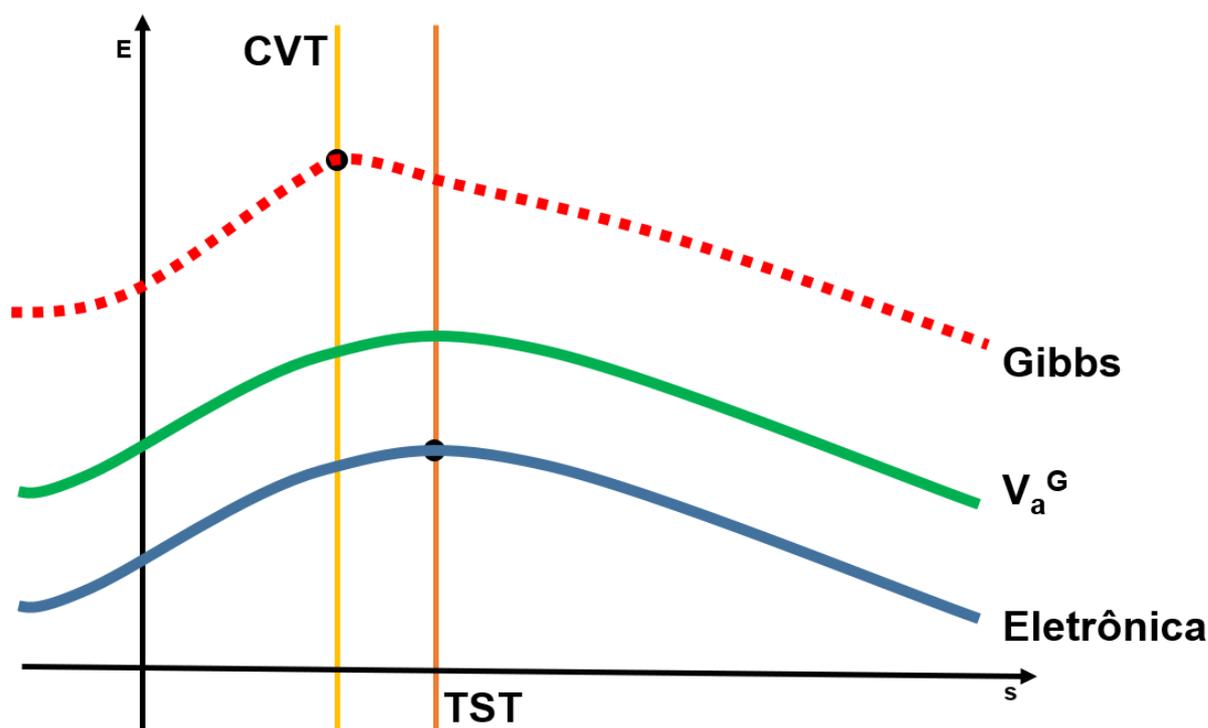


FIGURA 2.5 – Representação das superfícies de energia: comparação entre TST e CVT.

de transição, o sistema não se torne produtos, o que diminui o coeficiente de velocidade.

2.1.9 Considerações não harmônicas

As vibrações moleculares em sistemas reais não seguem um comportamento harmônico, no qual as ligações químicas oscilam como em um sistema massa-mola. Moléculas reais vibram incessantemente em torno do comprimento de ligação de equilíbrio (q_e), conforme esperado pelo princípio da incerteza de Heisenberg. Uma molécula nunca está realmente estacionária com energia cinética zero, sempre possui energia de ponto zero (ZPE), isso é normalmente representado em diagramas de energia desenhando uma série de linhas horizontais ao longo da curva, ilustradas na Figura 2.6. Essa figura também mostra que próximo a q_e a curva de energia potencial em um modelo baseado no oscilador harmônico para uma molécula real é bem descrita pela equação quadrática. No entanto, a energia potencial se desvia dessa curva a medida que se afasta de q_e .

Na realidade, as forças entre os átomos envolvidos nas ligações não são perfeitamente proporcionais ao deslocamento, as vibrações moleculares são influenciadas por forças anarmônicas e, conseqüentemente, os potenciais de vibração não são adequadamente

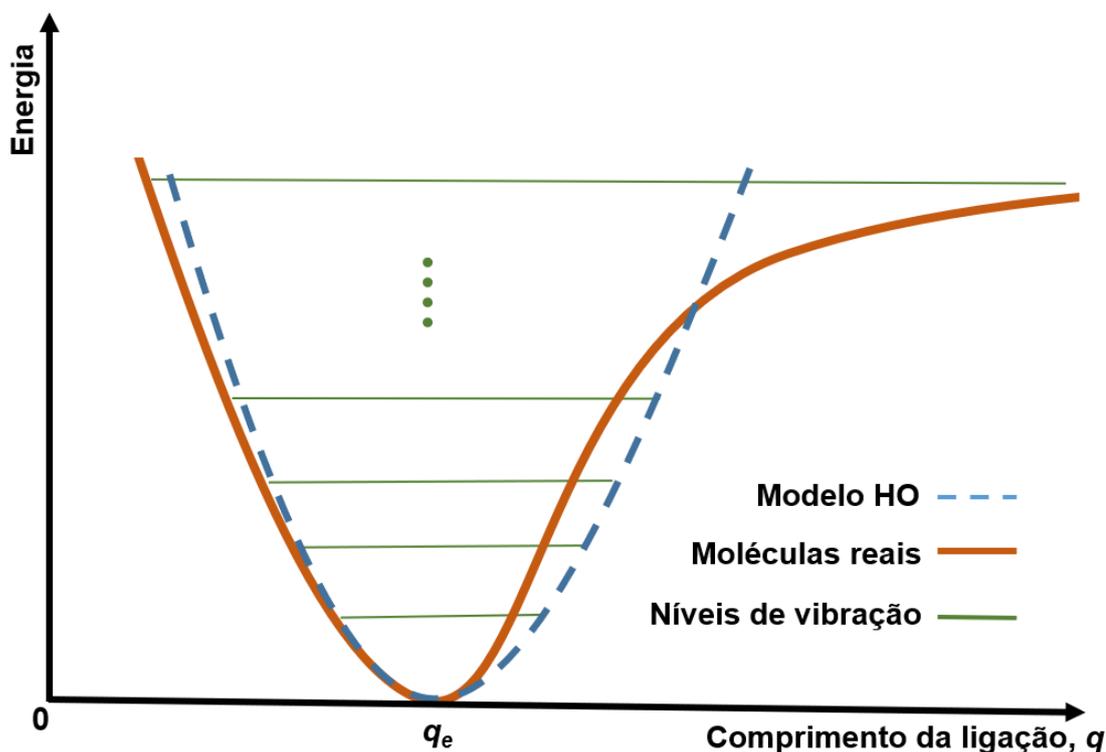


FIGURA 2.6 – Representação da anarmonicidade na vibração molecular: visão comparativa entre a curva de energia do modelo do oscilador harmônico (HO) e uma molécula real.

descritos pela aproximação harmônica. A anarmonicidade refere-se às contribuições dos termos de energia superiores ao termo harmônico, permitindo representar melhor os sistemas moleculares ao agregar as contribuições adicionais aos potenciais de torção, que surgem das interações não lineares entre os átomos durante os seus movimentos. Nesses modos de torção, aparecem variações não lineares na energia potencial a medida que ocorrem rotações em torno das ligações químicas dentro de uma molécula, representando os diferentes movimentos rotacionais internos possíveis, nos quais grupos ou fragmentos moleculares giram em torno de um eixo específico.

Por exemplo, na molécula de hidrazina (N_2H_4) existem dois átomos de hidrogênio ligados em cada átomo de nitrogênio. Cada par de átomos de hidrogênio pode girar de forma independente em torno do eixo que os conecta ao átomo de nitrogênio correspondente. Esses modos de torção na hidrazina são caracterizados pelas rotações dos átomos de hidrogênio em torno dos eixos de ligação N–N.

Para capturar esses tipos de interações não lineares e considerar devidamente os efeitos da anarmonicidade, diferentes abordagens têm sido desenvolvidas. Entre elas, destacam-

se os métodos do oscilador harmônico multi-estrutural (MS-HO), da torção bidimensional estendida (E2DT) e da torção bidimensional não separável (2D-NS).

A teoria dos métodos discutida a seguir baseia-se principalmente no artigo de Ferro-Costas *et al.* [101].

A função de partição rovibracional é comumente tratada usando a aproximação do rotor rígido (RR) e do oscilador harmônico (HO). Essa aproximação permite separar a função de partição em duas contribuições distintas: a contribuição rotacional, representada por Q_{rot} , e a contribuição vibracional, representada por Q^{HO} . A função de partição rovibracional total, denotada por $Q_{\text{rv}}^{\text{RRHO}}$, é obtida multiplicando essas duas contribuições:

$$Q_{\text{rv}}^{\text{RRHO}} = Q_{\text{rot}} \cdot Q^{\text{HO}}. \quad (2.84)$$

A contribuição rotacional Q_{rot} leva em conta a simetria de rotação, ou seja, o número de vezes que uma molécula pode ser rotacionada em torno de um eixo sem alterar sua estrutura inicial. Considera também os momentos de inércia ao longo dos três eixos da molécula. Por outro lado, a contribuição vibracional Q^{HO} é calculada aproximando o comportamento vibracional da molécula como o de um oscilador harmônico se baseando no número total de átomos e nas frequências de vibração dos modos normais. Além disso, Q^{HO} também pode ser escrita considerando a ZPE e uma função de partição vibracional modificada.

As aproximações RR e HO não são adequadas para moléculas flexíveis devido aos movimentos de torções presentes. Para considerar todas as conformações de torção é necessário utilizar a função de partição do oscilador harmônico multi-estrutural (MS-HO), definida para um sistema com mínimos conformacionais, existindo uma energia relativa de cada confôrmero em relação ao mínimo energético. Embora essa função de partição inclua todos os confôrmeros, a utilização da aproximação HO para tratar os modos de torção ainda não é adequada na maioria dos casos. Uma abordagem mais precisa envolve dois passos principais: realizar um melhor tratamento dos movimentos de torção e considerar os graus de liberdade restantes além dessas torções. Esses graus de liberdade adicionais são incluídos de forma prática com métodos como o 2D-NS e o E2DT.

Na abordagem 2D-NS é inicialmente assumido que as contribuições da energia ciné-

tica rotacional e da energia potencial de torção podem ser separadas no hamiltoniano do sistema. Com isso, o operador de energia cinética é expresso como uma soma de termos que envolvem derivadas parciais de segunda ordem em relação aos ângulos de torção. Em seguida, a energia potencial de torção é decomposta em três contribuições: um termo constante, dois potenciais unidimensionais e um potencial bidimensional. Essas contribuições são ajustadas com parâmetros em séries de Fourier.

Usando a expressão para o operador de energia cinética e a inversa da matriz de momentos de inércia reduzidos, obtém-se a forma final do operador de energia cinética para o sistema de duas torções, que agora envolve, além das derivadas parciais de segunda ordem, as derivadas parciais de primeira ordem com relação aos ângulos de torção.

A equação de Schrödinger bidimensional resultante é resolvida usando o método variacional, onde uma função específica de prova é escolhida. Nesse caso, a função de prova consiste em uma combinação linear do produto de duas autofunções unidimensionais para uma partícula em um anel. Finalmente, após obter os autovalores por meio do método variacional, a função de partição torsional 2D-NS é calculada somando a exponencial negativa dos autovalores ponderados pelo fator $\beta = (k_B T)^{-1}$, realizada sobre todos os autovalores permitidos.

Pode-se estender as discussões anteriores para incorporar os graus de liberdade não torsionais. Especificamente, considerando as vibrações não torsionais utilizando a função de partição do HO e incluindo os efeitos quânticos, que resultará na expressão da função de partição E2DT, que agrega os efeitos quânticos das torsões, os momentos de inércia reduzidos para as duas rotações internas (bem como seus acoplamentos) e o fator de simetria das vibrações torsionais.

Esse é um descritivo de uma parte da metodologia implementada no programa Q2DTor e que pode ser usada para qualquer molécula estável que tenha dois modos de torção. Sistemas com mais de duas torções também podem ser estudados, mas as torções são tratadas aos pares. O programa busca todos os isômeros torsionais e calcula a função de partição rovibracional Q_{rv}^{RRHO} .

2.2 Detalhes Computacionais

A caracterização inicial dos isômeros da molécula $N_2H_4BH_3$ foi realizada utilizando a DFT com o funcional M06-2X [94, 95] e os conjuntos base dupla zeta de Dunning (cc-pVDZ) [100]. Os cálculos das propriedades termoquímicas dos caminhos reacionais $N_2H_4BH_3 + H$ foram obtidos com a teoria de perturbação de segunda ordem de Møller-Plesset (MP2) [103, 104] e os funcionais de densidade M06-2X, ω B97, ω B97X e ω B97X-D3 [105]. Os conjuntos base empregados foram cc-pVDZ, cc-pVTZ [100], def2-SVP e def2-TZVP [99]. Esses resultados foram calculados por meio da otimização da geometria dos pontos estacionários (reagentes, produtos e pontos de sela (PS)), identificados pela análise de frequência. A partir dessas frequências harmônicas foram obtidas as energias do ponto zero (ZPE).

Levando em consideração as geometrias estacionárias otimizadas com o funcional ω B97X-D3, foram realizados cálculos de energia usando o método *Coupled-Cluster* com excitações simples, duplas e triplas conectadas (CCSD(T)) [106] com os conjuntos base aug-cc-pVXZ (X=D,T) [100]. Os resultados foram extrapolados para o limite do conjunto base completo (CBS) [107]. Essa extrapolação considera cálculos com conjuntos base de diferentes tamanhos levando em conta os erros de truncamento. Utilizando modelos matemáticos, estima-se o valor das propriedades moleculares para o limite teórico de um conjunto base infinitamente grande, incluindo correções para os erros inerentes ao método numérico [108]. A hierarquia dos conjuntos base utilizados para a extrapolação CBS é indicada entre parênteses após o acrônimo CBS, ou seja, aVDZ=2, aVTZ=3 e aVQZ=4.

Para verificar a confiabilidade dos resultados de CCSD(T) o diagnóstico T_1 [109] foi coletado para cada geometria. O T_1 é estabelecido como a média do vetor amplitude t_1 , que é a magnitude dos coeficientes que representam a contribuição de cada termo de excitações simples na formação do estado excitado, dividida pela raiz quadrada do número de elétrons de valência (N_v), pois nessa situação somente os elétrons de valência são considerados relevantes para os efeitos de correlação:

$$T_1 = \frac{\|t_1\|}{\sqrt{N_v}}. \quad (2.85)$$

De acordo com Lee e Taylor [109], um valor de T_1 menor que 0,02 para sistemas de camada fechada (todos os orbitais eletrônicos estão preenchidos com elétrons em pares, seguindo o princípio da exclusão de Pauli) indica que os métodos de referência única devem apresentar resultados confiáveis. Rienstra-Kiracofe *et al.* [110] propuseram um limite igual a 0,044 para sistemas de camada aberta (há elétrons desemparelhados em orbitais eletrônicos).

Para obter resultados ainda mais precisos para extrapolações CBS foi aplicada a aproximação DLPNO (do inglês *Domain-Based Local Pair Natural Orbital*) junto ao CCSD(T), permitindo o uso da extrapolação CBS com os conjuntos base aug-cc-pVYZ (Y=T, Q). O método DLPNO-CCSD(T) é uma técnica de correlação localizada, que envolve a subdivisão do sistema em domínios menores para selecionar os termos com contribuições mais importantes [111]. Goerigk *et al.* [112] utilizaram os cálculos DLPNO-CCSD(T)/CBS para construir o banco de dados GMTKN55, uma referência para avaliar o desempenho de métodos de cálculo em química computacional, demonstrando a relevância dessa abordagem. Além disso, a aproximação DLPNO tornou possível a inclusão dos elétrons do caroço nos cálculos de correlação.

As propriedades energéticas calculadas foram:

- ΔE – energia eletrônica da reação: diferença de energia eletrônica entre os produtos e reagentes;
- V^\ddagger – altura da barreira clássica: diferença de energia eletrônica entre o estado de transição (TS) e os reagentes;
- $\Delta V_a^{G,\ddagger}$ – altura da barreira adiabática vibracional: $V^\ddagger + \Delta^\ddagger ZPE$;
- ΔH_0° – entalpia da reação a 0 K: $\Delta E + \Delta ZPE$;
- ΔG – energia livre de Gibbs: $G_{produtos} - G_{reagentes}$, calculada a 298,15 K; e
- ΔG^\ddagger – energia livre de Gibbs associada ao TS da reação: $G_{TS} - G_{reagentes}$, calculada a 298,15 K.

Graficamente, as propriedades energéticas podem ser visualizadas na Figura 2.7 com exemplos de curvas de caminho de mínima energia (V_{mep}) e de caminho de energia adiabático (V_a^G). O V_{mep} representa a trajetória com a menor quantidade de energia necessária

para a reação ocorrer, refletindo as barreiras de energia potencial ao longo do processo, incluindo estados de transição e intermediários envolvidos. O V_a^G é uma correção do V_{mep} que considera a ZPE como parte da energia total do sistema ao longo da trajetória reacional. A conectividade dos reagentes, estados de transição e produtos foi verificada através do cálculo da IRC [113] implementado no programa ORCA [114]. Adicionalmente, os momentos de dipolo (μ) das moléculas e dos estados de transição das reações foram calculados utilizando o método ω B97X-D3/def2-TZVP.

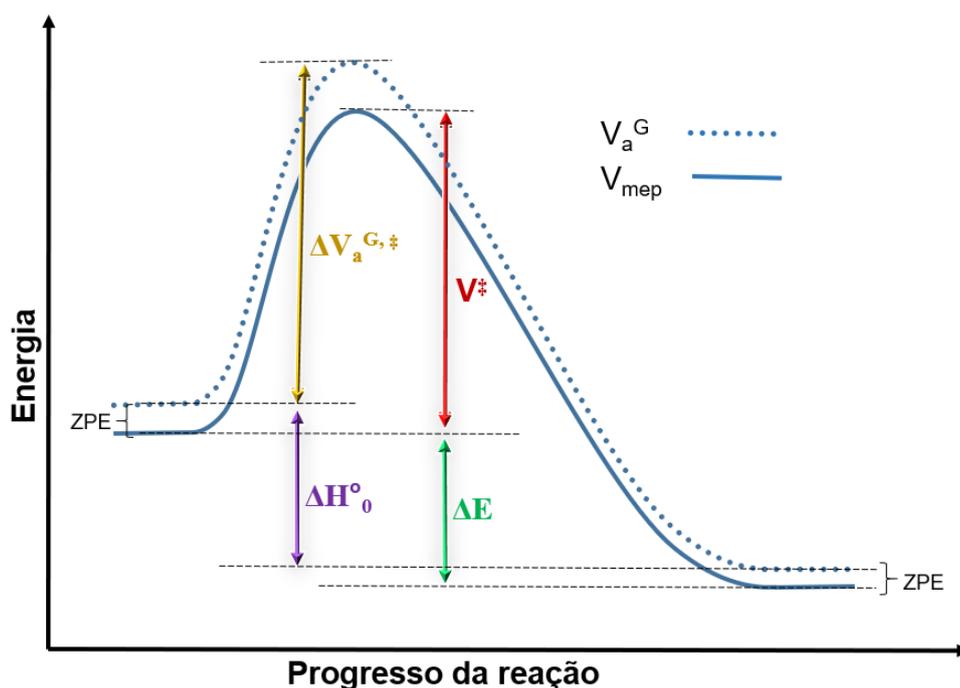


FIGURA 2.7 – Representação gráfica de algumas propriedades energéticas de interesse.

As cargas atômicas para cada uma das moléculas ao longo da IRC foram calculadas usando ω B97X-D3 com o conjunto base def2-TZVP e pelo método de Análise de População Natural (NPA) [115], implementado no programa JANPA [116, 117]. O JANPA utiliza a função de onda aproximada do sistema obtida a partir do cálculo DFT realizado previamente no ORCA. Sete estruturas foram consideradas em cada reação: reagente, ponto de sela, produto e duas estruturas intermediárias entre cada uma delas.

A teoria do estado de transição (TST) [118, 119] e a teoria do estado de transição variacional (VTST), no âmbito da teoria variacional canônica (CVT) [120, 121], foram utilizadas para obter os coeficientes de velocidade (k). O V_{mep} para esses cálculos foi obtido usando o algoritmo proposto por Page e McIver [122], uma aproximação que usa matrizes hessianas para descrever as curvaturas da superfície de energia potencial ao longo

da reação, que permitem seguir o caminho reacional em passos maiores. As frequências harmônicas foram projetadas nas coordenadas internas e as ZPEs foram calculadas para obter a curva V_a^G . Para modelar com maior precisão as reações considerando a anarmonicidade e múltiplos caminhos, foi usada a teoria de estado de transição multi-estrutural (MS-TST) e a teoria de estado de transição variacional canônica multi-caminho (MP-CVT) [123, 124]. A anarmonicidade das torções foi incorporada aos reagentes e estados de transição calculando a função de partição rovibracional através da aproximação de torção bidimensional estendida (E2DT) [125] e a aproximação de oscilador harmônico multi-estrutural (MS-HO) [126], ambas implementadas no programa Q2DTor [101]. Essa abordagem calcula os coeficientes de velocidade considerando os isômeros dos reagentes e somando as contribuições de caminhos de reação individuais através dos diferentes estados de transição. Além disso, o tunelamento e os efeitos variacionais são avaliados separadamente para cada caminho. O MP-CVT permite capturar os efeitos do comportamento não clássico e prever a cinética de reação em condições mais complexas [127, 128] empregando o método de tunelamento de baixa curvatura (SCT) [129].

Todos os cálculos de estrutura eletrônica foram realizados com as metodologias implementadas no programa ORCA [114] e os cálculos de cinética química com o código Pilgrim [130, 131]. A metodologia até aqui descrita pode ser resumida pelo diagrama da Figura 2.8.

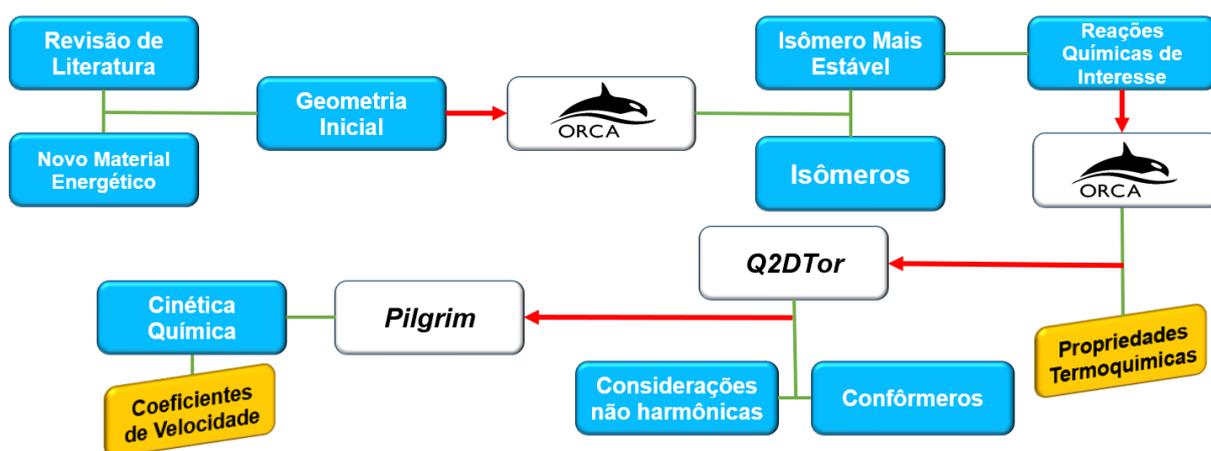


FIGURA 2.8 – Diagrama dos programas computacionais utilizadas e resultados obtidos.

Os coeficientes de velocidade para cada reação elementar obtidos pelo método MP-

CVT/SCT foram usados para ajustar uma equação de Arrhenius modificada [132],

$$k(T) = A \cdot T^b \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (2.86)$$

em que A representa a constante pré-exponencial, E_a é a energia de ativação em $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ e T^b é o fator pré-exponencial dependente da temperatura. A temperatura considerada para este ajuste variou de 200 a 2000 K. Esse intervalo foi escolhido para estudar o comportamento da molécula em três regimes diferentes: baixas temperaturas (possivelmente em armazenamento), temperaturas normais de manuseio e temperaturas elevadas da queima de propelentes [17, 133].

Finalmente, com os parâmetros da equação de Arrhenius modificada para a abstração de hidrogênio da hidrazina calculados por Kanno e Kito [134] usando o método CVT/SCT, foi realizada uma comparação para verificar o comportamento de estabilidade cinética entre a molécula do complexo hidrazina borano e a de hidrazina em relação aos coeficientes de velocidade.

3 Resultados e Discussão

O procedimento de varredura relaxada foi realizado na molécula de $N_2H_4BH_3$ antes de dar início ao estudo das reações para encontrar o isômero mais estável, que será usado como reagente, e sobre ele ocorrerão as abstrações de hidrogênio. Isso é feito otimizando a geometria em cada etapa do processo, mas mantendo uma restrição escolhida e relaxando a geometria em todos os outros graus de liberdade. A restrição foi no diedro HNNH da molécula, indo de -180° a 180° em 120 etapas e usando o método M06-2X/VDZ. Os resultados são apresentados na Figura 3.1 com algumas estruturas de interesse destacadas.

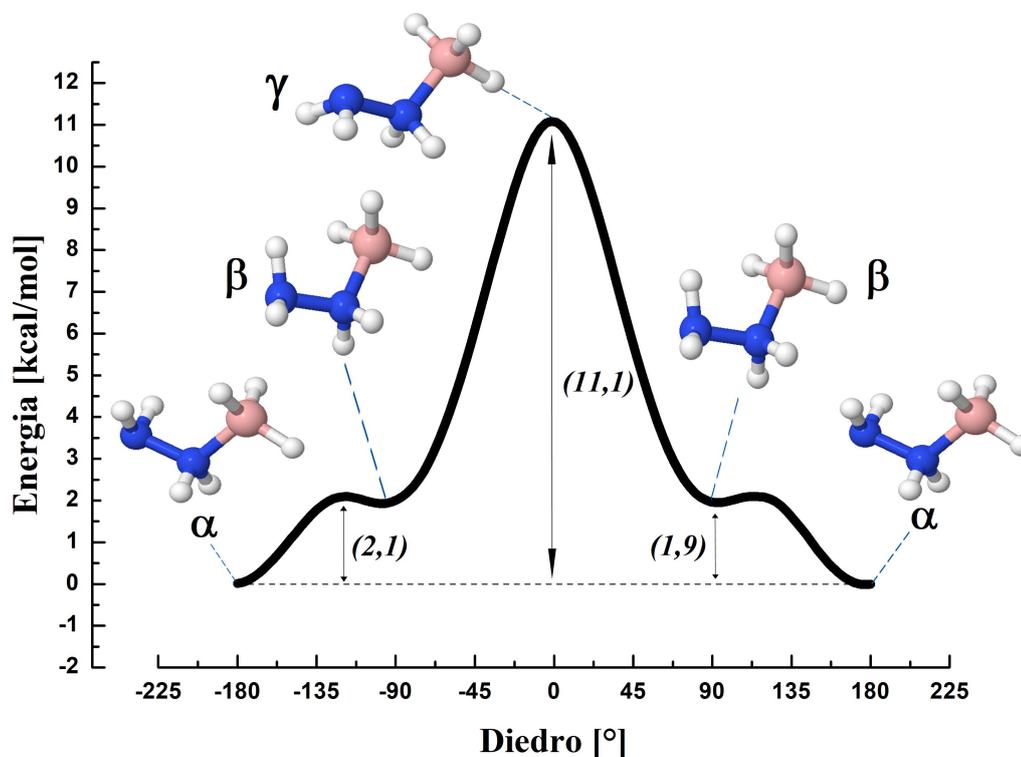


FIGURA 3.1 – Varredura relaxada utilizando a metodologia M06-2X/VDZ para a rotação do grupo NH_2 da extremidade da molécula, com estruturas selecionadas exibidas.

A nomenclatura α e β foi adotada para os isômeros, e γ para o ponto de sela, a fim de descrever as distintas geometrias do complexo hidrazina borano quanto às suas características estruturais e energéticas. A forma estrutural mais estável de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ identificada foi o isômero α , que foi a utilizada como reagente em $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3 + \text{H}$. Conforme mostrado na Figura 3.1, a estrutura γ apresenta um ponto de máximo na coordenada de varredura, com uma diferença de energia de $11,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ em relação ao isômero α , que por sua vez tem uma diferença de $1,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para o isômero β . A concentração do isômero β é menor do que a concentração de α em todas as temperaturas estudadas, sendo que β representa 45% mesmo na temperatura mais alta de 2000 K. A 1000 K, por exemplo, a porcentagem de β é de apenas 39%, e a 200 K somente 7%. Vale ressaltar que o isômero β foi posteriormente considerado no cálculo das funções de partição de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ (abordagem multi-estrutural dos modos de torção), que foram então usadas para o cálculo dos coeficientes de velocidade das reações.

As estruturas estáveis envolvidas nas reações Ra, Rb e Rc são esboçadas na Figura 3.2 com comprimentos de ligação selecionados obtidos a partir de cálculos $\omega\text{B97X-D3/def2-TZVP}$. As coordenadas cartesianas para todas as geometrias otimizadas estão disponíveis no Apêndice A.

As moléculas representadas nas figuras desse trabalho estão no modelo de “esferas e hastes” para átomos e ligações químicas, respectivamente, por serem baseadas no tratamento clássico dos núcleos ao longo do caminho de mínima energia (V_{mep}). No V_{mep} os núcleos são considerados partículas clássicas, com suas posições e momentos sendo tratados como variáveis contínuas e determinísticas. No entanto, nas demais coordenadas reacionais leva-se em conta os efeitos quânticos, utilizando a aproximação do oscilador harmônico e posteriormente incorporando os modos de torção nos cálculos de cinética.

Os pontos estacionários foram identificados por análise vibracional. As frequências vibracionais harmônicas foram calculadas para reagentes, estados de transição e produtos, constando na Tabela 3.1. Todos os reagentes e produtos apresentaram frequências reais, enquanto os pontos de sela apresentaram apenas uma frequência imaginária. Cálculos precisos dos modos vibracionais são necessários, principalmente para as frequências imaginárias, por estarem associadas à curvatura dos caminhos reacionais próximos aos pontos de sela e, conseqüentemente, aos efeitos de tunelamento [135]. O cálculo da IRC foi reali-

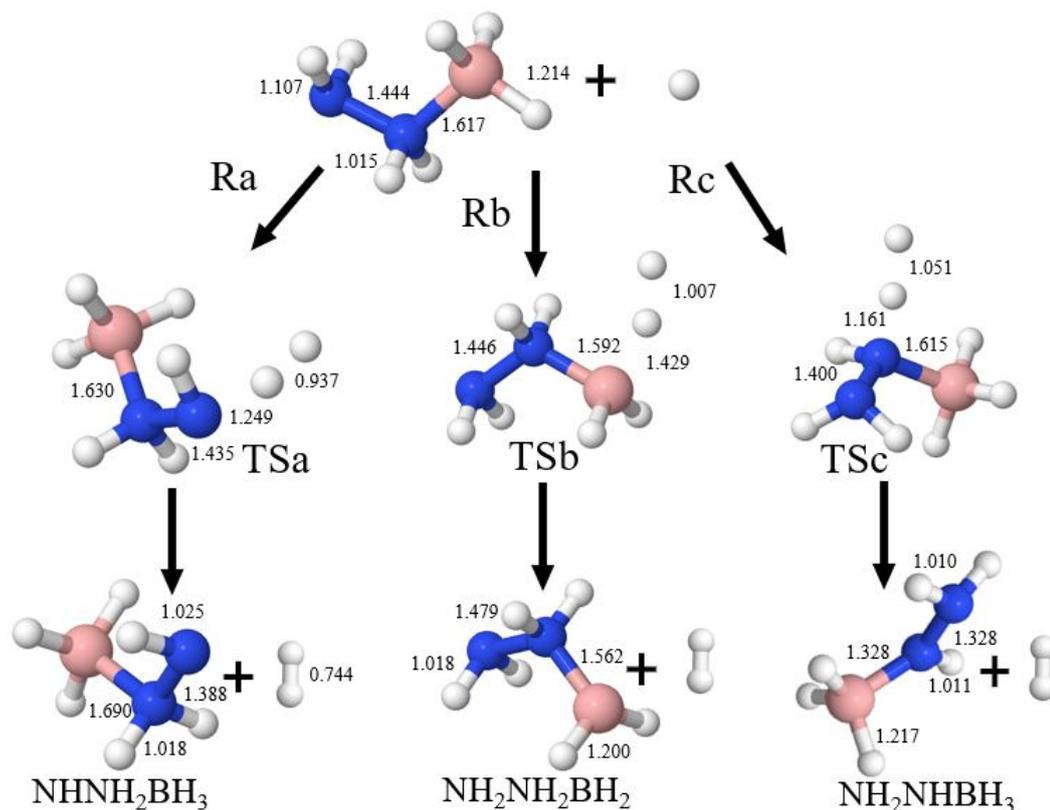


FIGURA 3.2 – Reações elementares Ra, Rb e Rc com os comprimentos de ligação (Å).

zado usando a abordagem M06-2X/VDZ para cada um dos caminhos reacionais, partindo do ponto de sela e seguindo a direção do modo imaginário. O resultado obtido confirmou a conexão do ponto de sela com os reagentes e os produtos dos caminhos reacionais Ra, Rb e Rc.

As alturas da barreira clássica e adiabática geralmente são os principais fatores na precisão dos coeficientes de velocidade. No entanto, o esforço computacional necessário para obter as propriedades ao longo dos caminhos reacionais usando métodos altamente correlacionados torna o cálculo inviável. Assim, quatro funcionais DFT (M06-2X, ωB97 , ωB97X e $\omega\text{B97X-D3}$) [94,95,105] e o método MP2 [103,104] foram testados para obter as propriedades ao longo do caminho reacional, buscando qual deles apresentou valores mais próximos aos dados obtidos a partir da teoria *Couple-Cluster*. Os resultados de referência para as propriedades termoquímicas foram obtidos a partir de cálculos utilizando o método CCSD(T)/CBS considerando a geometria otimizada por $\omega\text{B97X-D3}/\text{def2-TZVP}$ e $\omega\text{B97X-D3}/\text{VDZ}$.

O diagnóstico T_1 foi obtido a partir de cálculos CCSD(T)/aVDZ//M06-2X/VDZ e

TABELA 3.1 – Frequências vibracionais harmônicas (cm^{-1}) para os reagentes, pontos de sela e produtos, calculadas usando os métodos $\omega\text{B97X-D3}$ (primeira coluna) e M06-2X (segunda coluna, valores entre parênteses) com os conjuntos base def2-TZVP e cc-pVDZ , respectivamente.

Molécula								Ponto de sela							
$\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$		NHNH_2BH_3		$\text{NH}_2\text{NH}_2\text{BH}_2$		NH_2NHBH_3		H_2		TS_a		TS_b		TS_c	
3582	(3556)	3581	(3546)	3584	(3551)	3692	(3653)	4440	(4500)	3557	(3519)	3577	(3537)	3651	(3601)
3560	(3530)	3474	(3440)	3552	(3513)	3613	(3582)			3489	(3451)	3546	(3506)	3543	(3509)
3519	(3487)	3438	(3406)	3522	(3486)	3557	(3506)			3439	(3391)	3506	(3466)	3538	(3492)
3496	(3465)	2566	(2594)	3479	(3442)	2475	(2501)			2511	(2556)	3491	(3451)	2520	(2561)
2498	(2549)	2517	(2546)	2645	(2663)	2450	(2487)			2494	(2528)	2583	(2625)	2489	(2515)
2484	(2519)	2453	(2481)	2539	(2561)	2407	(2439)			2432	(2464)	2501	(2537)	2431	(2458)
2427	(2466)	1664	(1624)	1687	(1667)	1645	(1603)			1699	(1780)	1701	(1678)	1673	(1641)
1707	(1683)	1495	(1483)	1643	(1613)	1507	(1484)			1647	(1608)	1649	(1616)	1553	(1489)
1658	(1627)	1226	(1210)	1458	(1456)	1367	(1382)			1490	(1465)	1494	(1536)	1483	(1477)
1499	(1492)	1196	(1184)	1305	(1296)	1227	(1211)			1370	(1314)	1385	(1483)	1400	(1394)
1334	(1315)	1190	(1176)	1188	(1179)	1189	(1177)			1282	(1249)	1341	(1326)	1290	(1252)
1199	(1209)	1183	(1168)	1170	(1173)	1139	(1124)			1214	(1206)	1211	(1205)	1238	(1216)
1198	(1190)	1170	(1149)	1140	(1144)	1131	(1119)			1190	(1182)	1210	(1200)	1202	(1187)
1194	(1189)	1079	(1069)	1006	(998)	953	(943)			1182	(1171)	1181	(1186)	1179	(1165)
1183	(1177)	1013	(1011)	846	(858)	871	(854)			1178	(1167)	1104	(1099)	1172	(1150)
1170	(1170)	875	(873)	831	(841)	744	(748)			1136	(1106)	1092	(1083)	1161	(1148)
1039	(1035)	705	(696)	659	(658)	652	(667)			1036	(1023)	1024	(1016)	1039	(1018)
1024	(1021)	569	(620)	561	(606)	541	(544)			1010	(998)	1015	(1002)	947	(949)
944	(941)	387	(374)	325	(326)	378	(390)			939	(931)	928	(869)	863	(887)
705	(721)	299	(324)	271	(279)	346	(342)			710	(702)	782	(790)	760	(763)
649	(663)	188	(193)	214	(238)	92	(107)			680	(684)	666	(665)	689	(707)
344	(366)									638	(632)	444	(434)	389	(376)
240	(298)									397	(395)	374	(372)	360	(366)
205	(207)									328	(346)	233	(245)	323	(313)
										237	(250)	214	(208)	213	(227)
										129	(139)	84	(82)	147	(154)
										1712i	(1896i)	886i	(979i)	1852i	(1861i)

apresentados na Tabela 3.2. O maior valor de T_1 entre as estruturas consideradas ocorre para NH_2NHBH_3 (0,019), menor que o limite de 0,044 proposto por Rienstra-Kiracofe *et al.* [110]. Logo, acredita-se que as metodologias CCSD(T)/CBS retornem resultados termoquímicos dentro da precisão química de $1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ [136]. Por exemplo, Lynch e Truhlar [137] utilizaram a abordagem $\text{CCSD(T)/aug-cc-pVTZ}$ e obtiveram um desvio médio com sinal de $0,24 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ para as alturas de barreira de 44 reações.

TABELA 3.2 – Diagnóstico T_1 para as geometrias moleculares obtidas com a metodologia $\text{CCSD(T)/aVDZ//M06-2X/VDZ}$

Molécula	Multiplicidade	Valor de T_1
H_2	1	0,006
$\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$	1	0,010
NHNH_2BH_3	2	0,015
$\text{NH}_2\text{NH}_2\text{BH}_2$	2	0,014
NH_2NHBH_3	2	0,019
TSa	2	0,017
TSb	2	0,014
TSc	2	0,018

Os dados termoquímicos para os caminhos reacionais Ra, Rb e Rc são apresentados

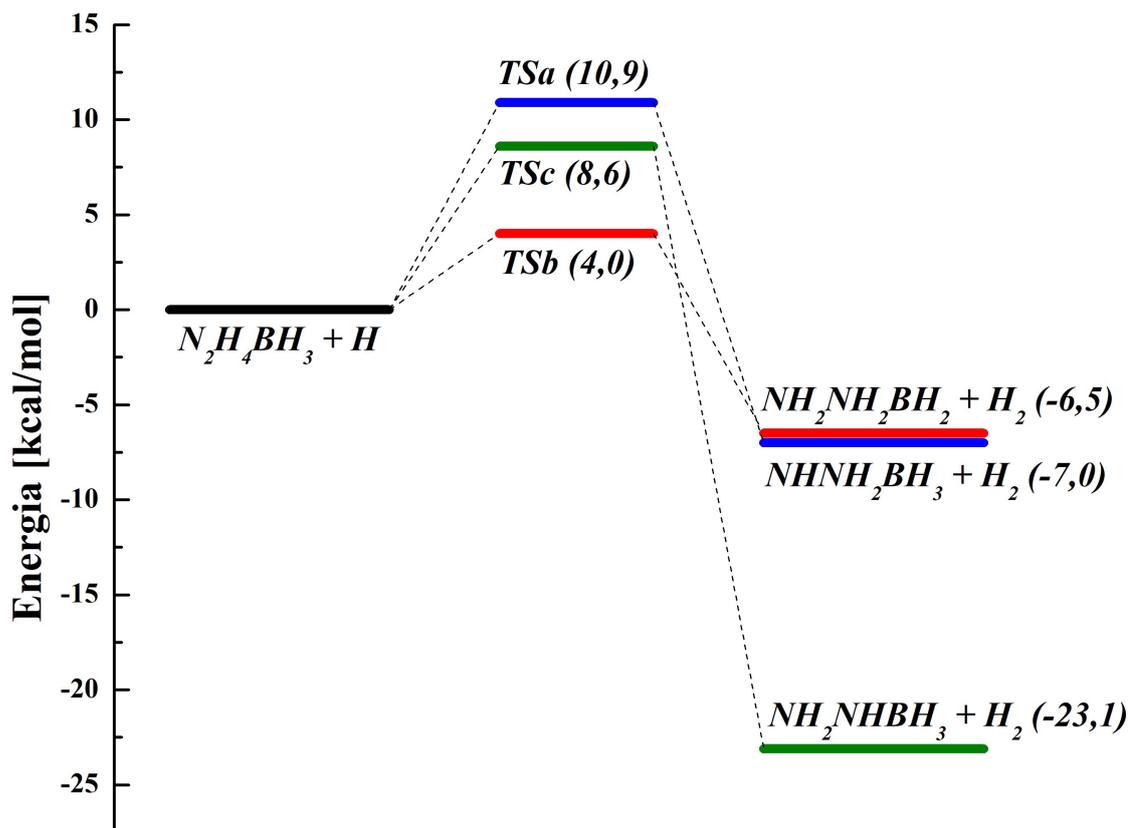


FIGURA 3.3 – Perfis de energia adiabática para os caminhos reacionais Ra, Rb e Rc, calculados com CCSD(T)/CBS// ω B97X-D3/def2-TZVP.

na Tabela 3.3 e o perfil energético adiabático dessas reações elementares obtido usando CCSD(T)/CBS// ω B97X-D3/def2-TZVP é ilustrado na Figura 3.3. Esses conjuntos de dados enfatizam a exoergicidade das reações, uma vez que todos os cálculos CCSD(T)/CBS resultaram em reações exotérmicas com ΔH_0° igual a $-7,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Ra), $-6,5 - -6,2 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Rb) e $-23,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Rc).

A melhor estimativa para a barreira adiabática ($\Delta V_a^{G,\ddagger}$) das reações elementares estudadas foi determinada dentro da faixa limitada pelos resultados obtidos com as metodologias CCSD(T)/CBS(2/3) e DLPNO-CCSD(T)/CBS(3/4), ambas utilizando a geometria otimizada com ω B97X-D3/def2-TZVP e, para a última abordagem, os elétrons do caroço também foram incluídos no cálculo de correlação por meio do tratamento com *Couple-Cluster*. É importante ressaltar que o método DLPNO-CCSD(T)/CBS(3/4), considerando a abordagem de caroço congelado, obteve valores para a barreira adiabática dentro desse intervalo para as três etapas elementares. A reação Rb apresentou o menor $\Delta V_a^{G,\ddagger}$, variando de $4,0$ a $4,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, enquanto as barreiras adiabáticas para Ra e Rc estão nos intervalos de $10,9$ a $12,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ e $8,6$ a $9,8 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

TABELA 3.3 – Propriedades termoquímicas ($\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) para os sistemas reacionais Ra, Rb e Rc.

Reação - Ra: $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3 + \text{H} \longrightarrow \text{NHNH}_2\text{BH}_3 + \text{H}_2$						
Método	V^\ddagger	$\Delta V_a^{G,\ddagger}$	ΔE	ΔH_0°	ΔG	ΔG^\ddagger
M06-2X/VDZ	12,6	10,3	-1,8	-4,9	-4,2	17,7
M06-2X/VTZ	13,2	10,7	-3,1	-6,3	-6,0	17,6
MP2/VDZ	20,3	18,3	3,1	0,2	-0,3	24,6
MP2/VTZ	20,4	18,6	3,6	0,9	0,2	24,5
ω B97/VDZ	14,2	12,1	-1,0	-4,3	-5,5	17,6
ω B97X/VDZ	12,6	10,4	-1,6	-4,9	-6,2	15,9
ω B97X/def2-SVP	13,8	11,7	-0,3	-3,5	-4,8	17,1
ω B97X/def2-TZVP	13,5	11,4	-3,2	-6,3	-8,0	16,4
ω B97X-D3/def2-SVP	12,6	10,6	-1,0	-4,1	-5,9	15,6
ω B97X-D3/def2-TZVP	12,5	10,4	-3,6	-6,7	-8,8	14,9
ω B97X-D3/VDZ	11,4	9,3	-2,3	-5,5	-7,3	14,3
CCSD(T)/CBS(2/3) ^a	13,0	10,8	-3,7	-7,0	-7,9	16,6
CCSD(T)/CBS(2/3) ^b	12,9	10,9	-3,9	-7,0	-7,8	16,7
DLPNO-CCSD(T)/CBS(3/4) ^b	13,7	11,7	-3,0	-6,1	-	-
DLPNO-CCSD(T)/CBS(3/4) ^{b,c}	14,2	12,1	-2,6	-5,7	-	-
Reação - Rb: $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3 + \text{H} \longrightarrow \text{NH}_2\text{NH}_2\text{BH}_2 + \text{H}_2$						
Método	V^\ddagger	$\Delta V_a^{G,\ddagger}$	ΔE	ΔH_0°	ΔG	ΔG^\ddagger
M06-2X/VDZ	6,3	5,3	-2,9	-4,0	-3,3	12,4
M06-2X/VTZ	6,0	4,9	-5,1	-6,6	-6,4	11,6
MP2/VDZ	11,5	10,9	1,7	0,7	0,3	16,9
MP2/VTZ	9,9	9,4	0,2	-0,9	-1,6	15,1
ω B97/VDZ	7,4	6,7	2,9	1,9	0,7	12,1
ω B97X/VDZ	5,9	5,2	1,0	-0,1	-1,4	10,4
ω B97X/def2-SVP	6,1	5,4	1,1	0,0	-1,2	10,6
ω B97X/def2-TZVP	5,9	5,2	-1,0	-2,1	-3,9	9,9
ω B97X-D3/def2-SVP	5,1	4,4	0,0	-1,1	-2,9	9,1
ω B97X-D3/def2-TZVP	4,9	4,2	-2,2	-3,3	-5,5	8,4
ω B97X-D3/VDZ	4,9	4,1	-0,2	-1,4	-3,1	8,8
CCSD(T)/CBS(2/3) ^a	4,8	4,1	-5,1	-6,2	-7,1	9,4
CCSD(T)/CBS(2/3) ^b	4,8	4,0	-5,4	-6,5	-7,4	9,5
DLPNO-CCSD(T)/CBS(3/4) ^b	5,4	4,6	-4,2	-5,3	-	-
DLPNO-CCSD(T)/CBS(3/4) ^{b,c}	5,6	4,9	-3,8	-4,9	-	-
Reação - Rc: $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3 + \text{H} \longrightarrow \text{NH}_2\text{NHBH}_3 + \text{H}_2$						
Método	V^\ddagger	$\Delta V_a^{G,\ddagger}$	ΔE	ΔH_0°	ΔG	ΔG^\ddagger
M06-2X/VDZ	10,7	8,1	-19,6	-23,2	-22,6	15,4
M06-2X/VTZ	10,9	8,1	-20,9	-24,7	-24,5	14,9
MP2/VDZ	18,5	16,4	-11,4	-14,5	-15,0	22,7
MP2/VTZ	17,0	15,1	-13,6	-16,6	-17,4	21,1
ω B97/VDZ	13,3	10,8	-18,4	-21,9	-23,2	16,3
ω B97X/VDZ	11,5	9,1	-19,6	-23,1	-24,5	14,5
ω B97X/def2-SVP	11,6	9,1	-20,2	-23,9	-25,3	14,4
ω B97X/def2-TZVP	11,6	9,3	-21,5	-25,0	-26,8	14,1
ω B97X-D3/def2-SVP	10,1	7,7	-21,3	-25,0	-26,8	12,6
ω B97X-D3/def2-TZVP	10,4	8,1	-22,3	-25,8	-28,0	12,5
ω B97X-D3/VDZ	10,0	7,7	-20,6	-24,2	-26,0	12,6
CCSD(T)/CBS(2/3) ^a	11,1	8,6	-19,5	-23,1	-24,1	14,4
CCSD(T)/CBS(2/3) ^b	10,9	8,6	-19,6	-23,1	-24,2	14,4
DLPNO-CCSD(T)/CBS(3/4) ^b	11,7	9,4	-19,5	-23,0	-	-
DLPNO-CCSD(T)/CBS(3/4) ^{b,c}	12,1	9,8	-19,8	-23,2	-	-

^a Cálculo realizado utilizando a geometria otimizada pelo método ω B97X/VDZ.

^b Cálculo realizado utilizando a geometria otimizada pelo método ω B97X-D3/def2-TZVP.

^c Cálculo realizado considerando os elétrons do carço.

Os valores obtidos pelos outros métodos foram comparados com essa melhor estimativa para avaliar sua precisão. Foram considerados apenas os resultados obtidos com conjuntos base triplo zeta (VTZ e def2-TZVP), porém todos os resultados obtidos estão listados na Tabela 3.3.

Primeiramente, considerando a reação Rb, os métodos MP2/VTZ e ω B97X/def2-TZVP obtiveram resultados de 9,4 e 5,2 kcal·mol⁻¹, valores acima do intervalo alvo, enquanto M06-2X e ω B97X-D3/def2-TZVP retornaram resultados entre 4,9 e 4,2 kcal·mol⁻¹, dentro da faixa obtida pela melhor estimativa. É importante observar que os outros funcionais ω B97, que não consideram correções de dispersão (D3), retornaram valores acima do intervalo alvo. Considerando esse intervalo alvo para a reação Ra (10,9 – 12,1 kcal·mol⁻¹), a abordagem MP2/VTZ obteve um valor de 18,6 kcal·mol⁻¹, acima da melhor estimativa assim como em Rb, enquanto os métodos M06-2X e ω B97X-D3/def2-TZVP retornaram resultados iguais a 10,7 e 10,4 kcal·mol⁻¹, diferindo em menos de 1 kcal·mol⁻¹ da melhor estimativa. O único método que atingiu o intervalo alvo foi o ω B97X/def2-TZVP (11,4 kcal·mol⁻¹). Por fim, em relação à reação Rc, a única abordagem que retornou um resultado de $\Delta V_a^{G,\ddagger}$ dentro do intervalo desejado de 8,6 a 9,8 kcal·mol⁻¹ foi o ω B97X/def2-TZVP (9,3 kcal·mol⁻¹). Porém, os funcionais M06-2X/VTZ e ω B97X-D3/def2-TZVP retornaram valores próximos, ambos iguais a 8,1 kcal·mol⁻¹.

Nesse contexto, foi usada a abordagem ω B97X-D3/def2-TZVP para os cálculos subsequentes requeridos pela cinética química, incluindo os modos de torção. Isso se justifica, pois Rb é a reação elementar que apresenta a menor altura da barreira entre os caminhos reacionais estudados, indicando que essa é a reação predominante, sendo que ω B97X-D3/def2-TZVP alcançou a melhor (mais precisa) altura de barreira adiabática para essa reação. Além disso, Goerigk *et al.* [112] recomendam o uso do funcional DFT mais avançado possível que ainda torne a investigação viável. No caso desse trabalho, o ω B97X-D3 é um funcional híbrido que leva em consideração as correções de dispersão (subseção 2.1.5.1).

Os valores da energia livre de Gibbs (ΔG) para as três reações calculados a 298,15 K são apresentados na Tabela 3.3 e foram obtidos usando o método ω B97X-D3/def2-TZVP. Esses resultados de ΔG confirmam que todas as reações são espontâneas, uma vez que todos os resultados foram negativos. A reação Rc apresenta o valor mais negativo de

ΔG (-28,0 kcal), sendo a mais termodinamicamente favorável e indicando que há mais energia armazenada na ligação entre o nitrogênio central e o hidrogênio (N–H) do que nas ligações de hidrogênio localizadas nas extremidades da molécula. Enquanto isso, os valores de ΔG^\ddagger revelam que a reação Rb apresenta a menor barreira a ser superada, tornando-a mais cineticamente favorável. Isso sugere que Rb é a dominante entre as três etapas elementares consideradas. No entanto, para analisar as propriedades do sistema após o equilíbrio ser alcançado, todo o mecanismo deve ser considerado.

Os resultados obtidos para o momento de dipolo (μ) dos produtos de cada reação, utilizando o método ω B97X-D3/def2-TZVP, reforçam a tendência já observada nas reações. O momento de dipolo é outro indicador de que uma reação pode ser mais favorável em relação a outra, uma vez que as mudanças na distribuição eletrônica dos átomos podem causar assimetrias na distribuição de cargas, influenciando o μ das moléculas resultantes. Um maior μ indica uma distribuição de carga assimétrica mais pronunciada, o que sugere que a reação que resulta em produtos com um momento de dipolo maior é considerada mais favorável. Por outro lado, um menor μ indica uma distribuição de carga assimétrica menos acentuada, resultando em uma menor polaridade molecular nos produtos da reação. Assim, uma reação que resulta em produtos com um menor μ é considerada menos favorável em termos de polaridade [138]. Esses valores estão apresentados na Tabela 3.4. A reação Rc apresenta o produto NH_2NHBH_3 com maior magnitude de momento de dipolo com um valor de 5,83 debye, seguida pelos produtos das reações Ra e Rb, com valores de 4,11 debye e 3,65 debye, respectivamente.

TABELA 3.4 – Magnitudes do momento de dipolo (μ)

	$\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$	TSa	TSb	TSc
Momento de dipolo total em X	0,61	1,08	-1,58	-1,56
Momento de dipolo total em Y	1,02	-0,90	0,27	0,28
Momento de dipolo total em Z	0,82	-0,23	0,05	-0,75
Magnitude (a.u.)	1,45	1,43	1,60	1,76
Magnitude (Debye)	3,67	3,63	4,07	4,46
	NHNH_2BH_3	$\text{NH}_2\text{NH}_2\text{BH}_2$	NH_2NHBH_3	
Momento de dipolo total em X	0,85	-1,09	-2,21	
Momento de dipolo total em Y	-1,37	0,93	0,03	
Momento de dipolo total em Z	0,11	0,06	-0,61	
Magnitude (a.u.)	1,62	1,44	2,29	
Magnitude (Debye)	4,11	3,65	5,83	

Os cálculos realizados no software ORCA trazem informações sobre as distribuições de cargas atômicas usando os métodos de Mulliken [139] e Löwdin [140]. No entanto, essas

abordagens apresentam algumas limitações que podem comprometer a precisão e a confiabilidade dos resultados. O método de Mulliken, embora amplamente utilizado, falha em fornecer uma caracterização confiável por não refletir com precisão a verdadeira distribuição de carga nos átomos de uma molécula. Um problema com o método de Mulliken é a ocorrência de populações negativas, que quando atribuídas aos átomos não são fisicamente significativas. Essas populações negativas podem resultar em interpretações errôneas e complicar a compreensão da distribuição de carga na molécula, comprometendo a interpretação da função de onda e a correlação com os fenômenos químicos em estudo [141]. O método de Löwdin corrige esse problema, uma vez que trabalha em uma base ortogonal. Porém, também possui suas limitações, principalmente relacionada à escolha da base. A transformação simétrica de Löwdin é sensível à seleção da base de orbitais e uma escolha inadequada pode resultar em mudanças nas populações atômicas calculadas [115].

O método de Análise de População Natural (NPA) foi escolhido por ser uma alternativa mais vantajosa. A partir da construção de um conjunto de orbitais atômicos naturais (NAO) em uma base orbital arbitrária, as populações naturais são calculadas considerando as ocupações dos NAO no sistema de interesse. Os NAO formam um conjunto ortonormal, abrangendo completamente o espaço de orbitais de base, mesmo quando eles não são ortogonais entre si. Isso significa que as populações obtidas pelo NPA são sempre positivas e somam corretamente ao número total de elétrons, garantindo resultados mais coerentes e confiáveis. As populações obtidas pelo NPA são intrínsecas à função de onda, independentemente da escolha específica da base de orbitais [115].

Os valores de carga ao longo da IRC obtidos pela NPA de todos os átomos estão disponíveis na Tabela 3.5 e os resultados dos átomos mais pesados da molécula (boro e os dois átomos de nitrogênio) são plotados na Figura 3.4. Na reação Ra no lado do reagente, o nitrogênio mais externo (N_o) é o átomo mais negativo, mas ocorre um deslocamento de carga próximo ao TSa e o nitrogênio interno N_i se torna o átomo mais negativo. Para a reação Rc, é observado um deslocamento de carga de N_i , o átomo menos negativo no lado do produto. A reação Rb apresentou o menor deslocamento de cargas, contribuindo para que a barreira dessa reação seja a menor entre as três estudadas. Além disso, a reação Rb apresentou os valores mais baixos em geral para os resultados de ΔG^\ddagger a 298,15 K (Tabela 3.3).

TABELA 3.5 – Cargas atômicas (e) das moléculas ao longo da IRC em cada caminho reacional usando a metodologia ω B97X-D3/def2-TZVP.

Reação - Ra: $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3 + \text{H} \longrightarrow \text{NHNH}_2\text{BH}_3 + \text{H}_2$							
Átomo	$\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$	P_1^*	P_2	TSa	$P_3^\#$	P_4	NHNH_2BH_3
N1	-0,6391	-0,6370	-0,6263	-0,4903	-0,2419	-0,2318	-0,2273
N2	-0,4762	-0,4769	-0,4788	-0,4957	-0,5386	-0,5408	-0,5409
B3	-0,2392	-0,2388	-0,2379	-0,2343	-0,2313	-0,2307	-0,2288
H4	0,3971	0,3972	0,3975	0,4000	0,4056	0,4054	0,4049
H5	0,3979	0,3984	0,3999	0,4078	0,4183	0,4187	0,4183
H6	0,3488	0,3424	0,3176	0,1481	-0,0157	-0,0161	-0,0140
H7	0,3635	0,3633	0,3627	0,3557	0,3217	0,3188	0,3169
H8	-0,0535	-0,0527	-0,0507	-0,0445	-0,0409	-0,0411	-0,0411
H9	-0,0436	-0,0434	-0,0432	-0,0438	-0,0452	-0,0453	-0,0454
H10	-0,0580	-0,0579	-0,0579	-0,0584	-0,0588	-0,0589	-0,0595
H11	0,0022	0,0053	0,0171	0,0553	0,0265	0,0216	0,0166
Reação - Rb: $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3 + \text{H} \longrightarrow \text{NH}_2\text{NH}_2\text{BH}_2 + \text{H}_2$							
Átomo	$\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$	P_1	P_2	TSa	P_3	P_4	$\text{NH}_2\text{NH}_2\text{BH}_2$
N1	-0,6312	-0,6334	-0,6325	-0,6338	-0,6314	-0,6343	-0,6361
N2	-0,4993	-0,4871	-0,4909	-0,4853	-0,5329	-0,5476	-0,5499
B3	-0,1235	-0,1650	-0,1470	-0,1767	-0,1344	-0,1381	-0,1380
H4	0,4046	0,4035	0,4042	0,4030	0,4028	0,4035	0,4039
H5	0,4046	0,4035	0,4041	0,4030	0,4028	0,4036	0,4039
H6	0,3593	0,3595	0,3595	0,3595	0,3573	0,3557	0,3554
H7	0,3594	0,3596	0,3595	0,3596	0,3574	0,3557	0,3555
H8	-0,0517	-0,0485	-0,0489	-0,0487	-0,0641	-0,0686	-0,0709
H9	-0,0628	-0,0571	-0,0620	-0,0537	-0,0167	-0,0072	-0,0054
H10	-0,0517	-0,0485	-0,0490	-0,0488	-0,0641	-0,0686	-0,0709
H11	-0,1079	-0,0866	-0,0970	-0,0782	-0,0768	-0,0542	-0,0476
Reação - Rc: $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3 + \text{H} \longrightarrow \text{NH}_2\text{NHBH}_3 + \text{H}_2$							
Átomo	$\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$	P_1	P_2	TSa	P_3	P_4	NH_2NHBH_3
N1	-0,6454	-0,6459	-0,6459	-0,6334	-0,5420	-0,5287	-0,5257
N2	-0,4805	-0,4800	-0,4715	-0,4264	-0,2784	-0,2730	-0,2716
B3	-0,2441	-0,2436	-0,2436	-0,2390	-0,2702	-0,2819	-0,2845
H4	0,3935	0,3933	0,3938	0,3957	0,3874	0,3847	0,3836
H5	0,3880	0,3803	0,3407	0,2422	-0,0004	-0,0051	-0,0034
H6	0,3514	0,3517	0,3533	0,3600	0,3685	0,3736	0,3745
H7	0,3728	0,3730	0,3745	0,3796	0,3901	0,3945	0,3956
H8	-0,0526	-0,0524	-0,0507	-0,0452	-0,0022	-0,0055	-0,0064
H9	-0,0441	-0,0441	-0,0429	-0,0399	-0,0191	-0,0218	-0,0222
H10	-0,0543	-0,0542	-0,0532	-0,0510	-0,0348	-0,0395	-0,0413
H11	0,0153	0,0219	0,0455	0,0574	0,0009	0,0027	0,0013

* P_1 e P_2 são pontos intermediários entre os reagentes e o TS.# P_3 e P_4 são pontos intermediários entre o TS e os produtos.

Direcionando a atenção para as propriedades de cinética química, a metodologia implementada no software Q2DTor foi utilizada para incorporar a anarmonicidade e considerar múltiplos isômeros nos cálculos para a molécula $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ e seus correspondentes estados de transição, TSa e TSb. Devido à falta de um rotor para o grupo central NH_2 na estrutura TSa, os cálculos não foram realizados para este estado de transição. Três isômeros foram identificados para a molécula $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$, incluindo o isômero β previamente reportado (Figura 3.1). TSa e TSb apresentaram dois e sete isômeros, respectivamente. Todas essas estruturas estáveis foram consideradas para os cálculos de cinética química

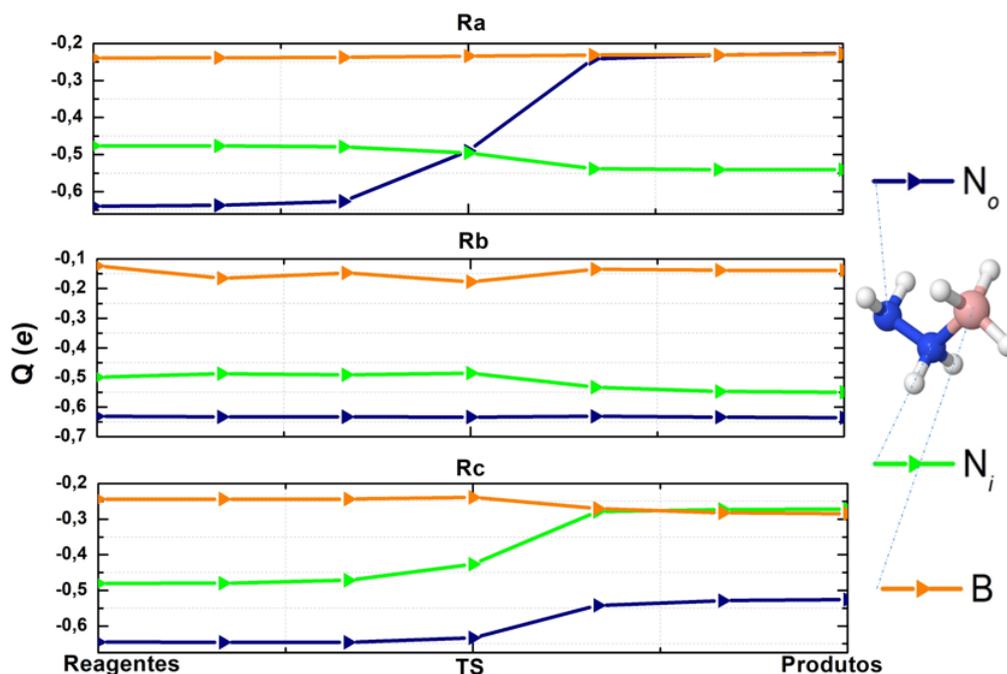


FIGURA 3.4 – Deslocamento de cargas atômicas em átomos selecionados ao longo da IRC das reações, conforme dados da Tabela 3.5. N_o representa o nitrogênio no final da molécula (externo) e N_i o nitrogênio do meio (interno).

subsequentes por meio das abordagens multi-estrutural (MS-TST) e multi-caminho (MP-CVT) [123,124]. A Figura 3.5 contém todos os isômeros encontrados, que foram nomeados numericamente em ordem crescente de energia. Em TSa, existem duas estruturas quirais que não foram capturadas nesta rotação e, no caso de TSb, os isômeros que estão alinhados verticalmente na imagem são estruturas quirais. A partir deste ponto, a estrutura quiral será omitida, mas os respectivos coeficientes de velocidades serão reportados considerando essas estruturas quirais. Ou seja, têm-se agora dois caminhos reacionais para o sistema Ra e quatro para Rb.

Para os cálculos de cinética química, dada a discussão sobre os resultados obtidos com diferentes funcionais e a acurácia química, decidiu-se pelo emprego do funcional ω B97X-D3 com o conjunto base def2-TZVP para encontrar o caminho de mínima energia (V_{mep}), as ZPEs ao longo do V_{mep} e construir as curvas de energia adiabática (V_a^G). O V_{mep} e o V_a^G para as reações Ra – Rc são ilustrados na Figura 3.6. Nessa figura, os caminhos representados foram construídos usando um passo de $0,002 \text{ amu}^{1/2} a_0$ entre estruturas consecutivas para as reações Ra e Rc, e $0,005 \text{ amu}^{1/2} a_0$ para a reação Rb. A matriz Hessiana foi calculada a cada 10 passos para todas as reações. Como explicado anteriormente, devido à quiralidade das moléculas do estado de transição da reação Rb, alguns caminhos

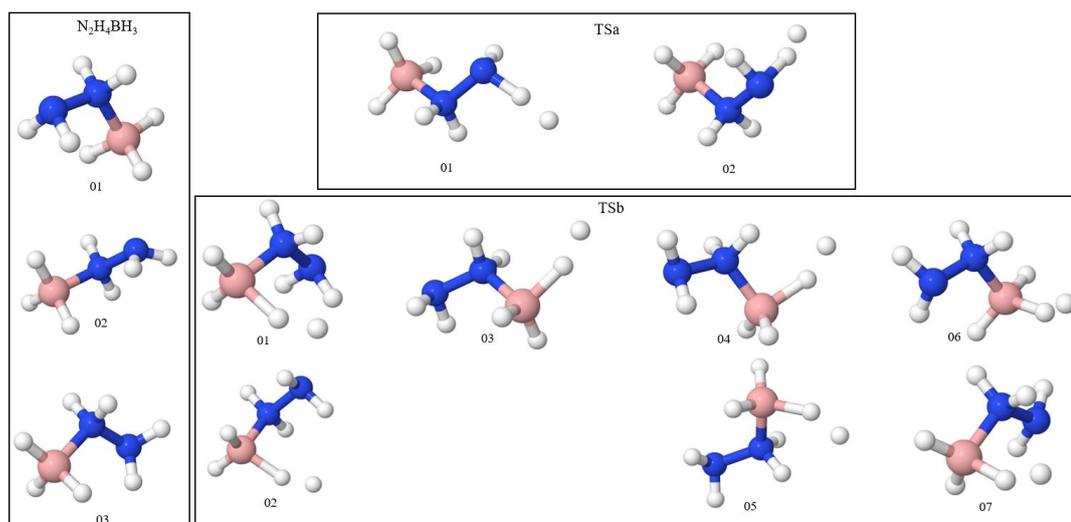


FIGURA 3.5 – Múltiplos isômeros encontrados para as moléculas estudadas nas reações Ra–Rc.

foram omitidos. Os caminhos mostrados na figura seguem a nomenclatura anterior, com as estruturas quirais nomeadas com números pares sendo removidas.

Todos os caminhos de reação são suaves (sem quebras ou quinas), mostrando que a metodologia é adequada. O efeito das frequências imaginárias também pode ser observado nos caminhos da Figura 3.6. A curva para a reação Rc é mais estreita em torno do TS do que as curvas para a reação Rb. Isso pode ser atribuído ao valor da frequência imaginária de TSc, que é em média 1,9 vezes maior do que a frequência imaginária de TSb. As curvas da reação Ra estão mais próximas da de Rc, uma vez que as frequências imaginárias de TSa não possuem grandes defasagens da de TSc.

Foram utilizados os métodos MS-TST e MP-CVT para calcular os coeficientes de velocidade na faixa de temperaturas de 200 – 2000 K. Os efeitos de tunelamento e reflexão não clássica foram considerados com a aproximação SCT, conforme implementado no programa Pilgrim. A partir dos resultados da Figura 3.5 pôde-se ver que na reação Rb as estruturas quirais já foram consideradas, enquanto não foram na reação Ra. Portanto, os coeficientes de velocidade foram multiplicados por dois na reação Ra e também na reação Rc, em ambos os casos devido à quiralidade das estruturas TSa e TSc. A multiplicação dos coeficientes de velocidade é necessária para levar em conta a presença dos estereoisômeros e obter uma descrição mais precisa da cinética [142, 143]. Todos esses resultados são plotados na Figura 3.7 e listados nas Tabelas 3.6, 3.7 e 3.8.

Em relação aos efeitos variacionais, as razões dos coeficientes de velocidade calculados

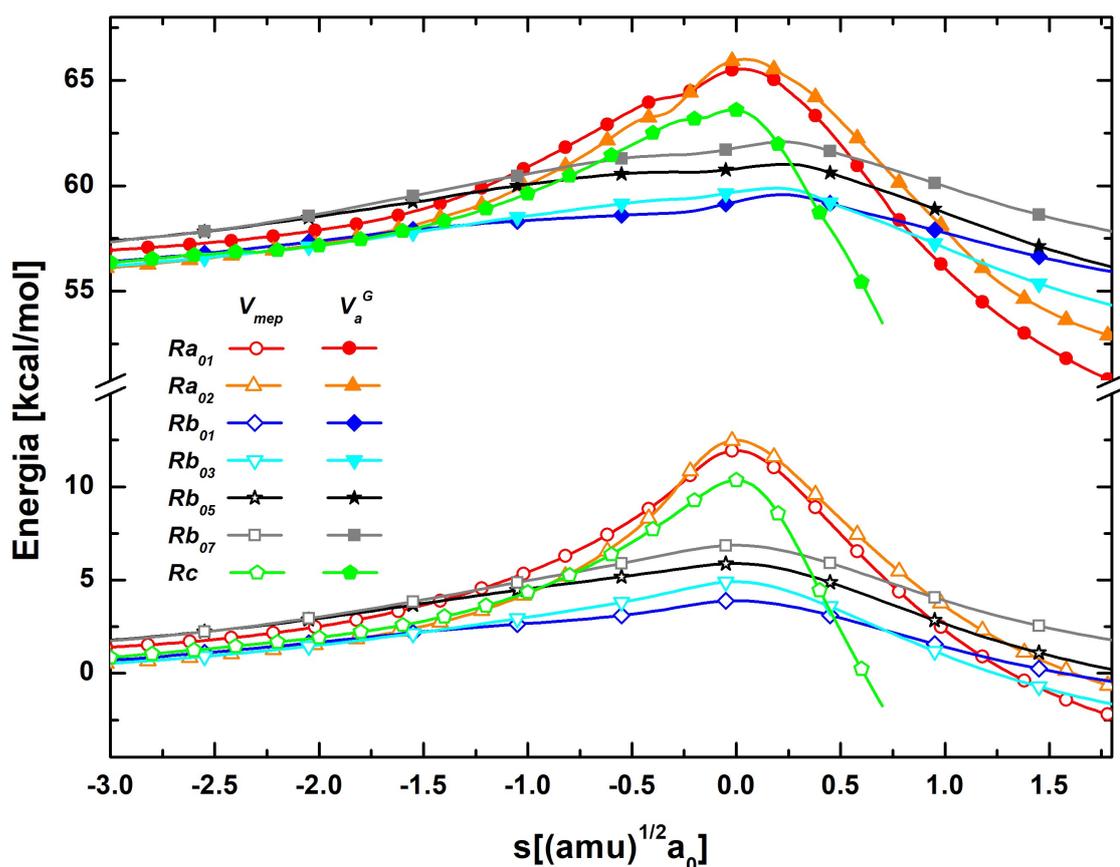


FIGURA 3.6 – V_{mep} e V_a^G para Ra, Rb e Rc. Calculadas utilizando o funcional ω B97X-D3 e considerando múltiplos confôrmeros.

TABELA 3.6 – Coeficientes de velocidade ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) para a reação Ra.

Reação - Ra: $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3 + \text{H} \longrightarrow \text{NHNH}_2\text{BH}_3 + \text{H}_2$									
T (K)	TS	MS-TST	MP-CVT	MP-CVT/SCT	T (K)	TS	MS-TST	MP-CVT	MP-CVT/SCT
200	total	$1,8 \times 10^{-22}$	$1,7 \times 10^{-22}$	$1,2 \times 10^{-19}$	500	total	$1,2 \times 10^{-15}$	$1,1 \times 10^{-15}$	$3,5 \times 10^{-15}$
	1	$1,3 \times 10^{-22}$	$1,3 \times 10^{-22}$	$6,3 \times 10^{-20}$		1	$6,9 \times 10^{-16}$	$6,9 \times 10^{-16}$	$1,9 \times 10^{-15}$
	2	$4,7 \times 10^{-23}$	$4,4 \times 10^{-23}$	$6,2 \times 10^{-20}$		2	$4,6 \times 10^{-16}$	$4,6 \times 10^{-16}$	$1,5 \times 10^{-15}$
250	total	$3,5 \times 10^{-20}$	$3,4 \times 10^{-20}$	$2,4 \times 10^{-18}$	700	total	$2,7 \times 10^{-14}$	$2,7 \times 10^{-14}$	$4,8 \times 10^{-14}$
	1	$2,5 \times 10^{-20}$	$2,4 \times 10^{-20}$	$1,3 \times 10^{-18}$		1	$5,6 \times 10^{-14}$	$1,6 \times 10^{-14}$	$2,6 \times 10^{-14}$
	2	$1,1 \times 10^{-20}$	$1,0 \times 10^{-20}$	$1,1 \times 10^{-18}$		2	$1,2 \times 10^{-14}$	$1,7 \times 10^{-14}$	$2,2 \times 10^{-14}$
298	total	$9,2 \times 10^{-19}$	9×10^{-19}	$1,8 \times 10^{-17}$	1000	total	$3,6 \times 10^{-13}$	$3,6 \times 10^{-13}$	$4,8 \times 10^{-13}$
	1	$6,1 \times 10^{-19}$	$6,1 \times 10^{-19}$	1×10^{-17}		1	$9,7 \times 10^{-13}$	$9,6 \times 10^{-13}$	$2,6 \times 10^{-13}$
	2	$3,1 \times 10^{-19}$	$2,9 \times 10^{-19}$	$8,4 \times 10^{-18}$		2	$6,3 \times 10^{-13}$	$6,3 \times 10^{-13}$	$2,2 \times 10^{-13}$
300	total	$1,1 \times 10^{-18}$	$1,1 \times 10^{-18}$	$2,1 \times 10^{-17}$	1500	total	$3,5 \times 10^{-12}$	$3,5 \times 10^{-12}$	$4,0 \times 10^{-12}$
	1	$7,4 \times 10^{-19}$	$7,3 \times 10^{-19}$	$1,2 \times 10^{-17}$		1	$8,5 \times 10^{-12}$	$8,5 \times 10^{-12}$	$2,1 \times 10^{-12}$
	2	$3,7 \times 10^{-19}$	$3,5 \times 10^{-19}$	$9,7 \times 10^{-18}$		2	$1,7 \times 10^{-12}$	$6,5 \times 10^{-12}$	$1,9 \times 10^{-12}$
350	total	$1,2 \times 10^{-17}$	$1,2 \times 10^{-17}$	$1,1 \times 10^{-16}$	2000	total	$1,3 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-11}$	$1,4 \times 10^{-11}$
	1	$8,0 \times 10^{-18}$	$7,9 \times 10^{-18}$	$6,2 \times 10^{-17}$		1	$6,7 \times 10^{-12}$	$6,7 \times 10^{-12}$	$7,2 \times 10^{-12}$
	2	$4,4 \times 10^{-18}$	$4,3 \times 10^{-18}$	5×10^{-17}		2	$6,3 \times 10^{-12}$	$6,3 \times 10^{-12}$	$6,7 \times 10^{-12}$
400	total	$8,2 \times 10^{-17}$	$8,0 \times 10^{-17}$	$4,4 \times 10^{-16}$					
	1	$5,1 \times 10^{-17}$	$5,1 \times 10^{-17}$	$2,5 \times 10^{-16}$					
	2	$3,1 \times 10^{-17}$	$3,0 \times 10^{-17}$	2×10^{-16}					

com as metodologias MP-CVT e MS-TST são 0,98 (Ra), 0,86 (Rb) e 0,98 (Rc) a 350 K, e 1,00 (Ra), 0,88 (Rb) e 0,83 (Rc) a 1500 K, por exemplo. Por sua vez, as contribuições dos efeitos não clássicos ao coeficiente de velocidade podem ser obtidas pela razão dos resultados MP-CVT/SCT e MP-CVT. A 350 K, essa contribuição é igual a 9,15 para Ra, 1,33 para Rb e 6,68 para Rc. Já era esperado um efeito de tunelamento maior para as

TABELA 3.7 – Coeficientes de velocidade ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) para a reação Rb

Reação - Rb: $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3 + \text{H} \longrightarrow \text{NH}_2\text{NH}_2\text{BH}_2 + \text{H}_2$									
T (K)	TS	MS-TST	MP-CVT	MP-CVT/SCT	T (K)	TS	MS-TST	MP-CVT	MP-CVT/SCT
200	total	$1,3 \times 10^{-15}$	$8,5 \times 10^{-16}$	$2,7 \times 10^{-15}$	500	total	$9,4 \times 10^{-13}$	$8,5 \times 10^{-13}$	$9,0 \times 10^{-13}$
	1	$5,0 \times 10^{-16}$	$2,4 \times 10^{-16}$	$7,5 \times 10^{-16}$		1	$1,9 \times 10^{-13}$	$1,6 \times 10^{-13}$	$1,9 \times 10^{-13}$
	2	$5,0 \times 10^{-16}$	$3,3 \times 10^{-16}$	$1,1 \times 10^{-15}$		2	$1,9 \times 10^{-13}$	$1,9 \times 10^{-13}$	$2,1 \times 10^{-13}$
	3	$2,9 \times 10^{-16}$	$2,5 \times 10^{-16}$	$8,6 \times 10^{-16}$		3	$3,2 \times 10^{-13}$	$3,2 \times 10^{-13}$	$3,4 \times 10^{-13}$
	4	$1,8 \times 10^{-17}$	$1,4 \times 10^{-17}$	$3,1 \times 10^{-17}$		4	$9,2 \times 10^{-14}$	$7,1 \times 10^{-14}$	$5,6 \times 10^{-14}$
	5	$1,8 \times 10^{-17}$	$1,4 \times 10^{-17}$	$3,3 \times 10^{-17}$		5	$9,3 \times 10^{-14}$	$7,2 \times 10^{-14}$	$5,8 \times 10^{-14}$
	6	$1,0 \times 10^{-18}$	$5,4 \times 10^{-19}$	$1,8 \times 10^{-18}$		6	$2,2 \times 10^{-14}$	$1,9 \times 10^{-14}$	$2,3 \times 10^{-14}$
	7	$1,1 \times 10^{-18}$	$5,7 \times 10^{-19}$	$1,9 \times 10^{-18}$		7	$2,2 \times 10^{-14}$	$1,9 \times 10^{-14}$	$2,3 \times 10^{-14}$
250	total	$1,0 \times 10^{-14}$	$7,6 \times 10^{-15}$	$1,6 \times 10^{-14}$	700	total	$4,4 \times 10^{-12}$	$4,0 \times 10^{-12}$	$3,8 \times 10^{-12}$
	1	$3,4 \times 10^{-15}$	$2,0 \times 10^{-15}$	$4,2 \times 10^{-15}$		1	$7,1 \times 10^{-13}$	$6,6 \times 10^{-13}$	$6,9 \times 10^{-13}$
	2	$3,4 \times 10^{-15}$	$2,5 \times 10^{-15}$	$5,4 \times 10^{-15}$		2	$7,1 \times 10^{-13}$	$7,0 \times 10^{-13}$	$6,9 \times 10^{-13}$
	3	$2,7 \times 10^{-15}$	$2,5 \times 10^{-15}$	$5,3 \times 10^{-15}$		3	$1,5 \times 10^{-12}$	$1,5 \times 10^{-12}$	$1,4 \times 10^{-12}$
	4	$2,8 \times 10^{-16}$	$2,5 \times 10^{-16}$	$4,0 \times 10^{-16}$		4	$5,6 \times 10^{-13}$	$4,1 \times 10^{-13}$	$3,4 \times 10^{-13}$
	5	$2,9 \times 10^{-16}$	$2,5 \times 10^{-16}$	$4,3 \times 10^{-16}$		5	$5,7 \times 10^{-13}$	$4,2 \times 10^{-13}$	$3,5 \times 10^{-13}$
	6	$2,6 \times 10^{-17}$	$1,6 \times 10^{-17}$	$3,6 \times 10^{-17}$		6	$1,7 \times 10^{-13}$	$1,6 \times 10^{-13}$	$1,7 \times 10^{-13}$
	7	$2,7 \times 10^{-17}$	$1,7 \times 10^{-17}$	$3,7 \times 10^{-17}$		7	$1,8 \times 10^{-13}$	$1,7 \times 10^{-13}$	$1,8 \times 10^{-13}$
298	total	$4,0 \times 10^{-14}$	$3,3 \times 10^{-14}$	$5,2 \times 10^{-14}$	1000	total	$1,6 \times 10^{-11}$	$1,4 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-11}$
	1	$1,2 \times 10^{-14}$	$7,9 \times 10^{-15}$	$1,4 \times 10^{-14}$		1	$2,1 \times 10^{-12}$	$2,0 \times 10^{-12}$	$2,0 \times 10^{-12}$
	2	$1,2 \times 10^{-14}$	$9,9 \times 10^{-15}$	$1,7 \times 10^{-14}$		2	$2,1 \times 10^{-12}$	$2,1 \times 10^{-12}$	$1,9 \times 10^{-12}$
	3	$1,2 \times 10^{-14}$	$1,2 \times 10^{-14}$	$1,9 \times 10^{-14}$		3	$5,2 \times 10^{-12}$	$5,1 \times 10^{-12}$	$4,6 \times 10^{-12}$
	4	$1,8 \times 10^{-15}$	$1,5 \times 10^{-15}$	$1,2 \times 10^{-15}$		4	$2,4 \times 10^{-12}$	$1,7 \times 10^{-12}$	$1,5 \times 10^{-12}$
	5	$1,8 \times 10^{-15}$	$1,5 \times 10^{-15}$	$1,2 \times 10^{-15}$		5	$2,4 \times 10^{-12}$	$1,8 \times 10^{-12}$	$1,5 \times 10^{-12}$
	6	$2,2 \times 10^{-16}$	$1,5 \times 10^{-16}$	$2,6 \times 10^{-16}$		6	$9,2 \times 10^{-13}$	$8,9 \times 10^{-13}$	$8,9 \times 10^{-13}$
	7	$2,2 \times 10^{-16}$	$1,6 \times 10^{-16}$	$2,7 \times 10^{-16}$		7	$9,5 \times 10^{-13}$	$9,2 \times 10^{-13}$	$9,2 \times 10^{-13}$
300	total	$4,3 \times 10^{-14}$	$3,5 \times 10^{-14}$	$5,5 \times 10^{-14}$	1500	total	$5,4 \times 10^{-11}$	$4,8 \times 10^{-11}$	$4,4 \times 10^{-11}$
	1	$1,3 \times 10^{-14}$	$8,4 \times 10^{-15}$	$1,4 \times 10^{-14}$		1	$5,7 \times 10^{-12}$	$5,6 \times 10^{-12}$	$5,4 \times 10^{-12}$
	2	$1,3 \times 10^{-14}$	$1,1 \times 10^{-14}$	$1,8 \times 10^{-14}$		2	$5,6 \times 10^{-12}$	$5,6 \times 10^{-12}$	$5,2 \times 10^{-12}$
	3	$1,3 \times 10^{-14}$	$1,3 \times 10^{-14}$	$2,0 \times 10^{-14}$		3	$1,7 \times 10^{-11}$	$1,6 \times 10^{-11}$	$1,5 \times 10^{-11}$
	4	$1,9 \times 10^{-15}$	$1,6 \times 10^{-15}$	$1,3 \times 10^{-15}$		4	$9,1 \times 10^{-12}$	$6,2 \times 10^{-12}$	$5,6 \times 10^{-12}$
	5	$1,9 \times 10^{-15}$	$1,7 \times 10^{-15}$	$1,3 \times 10^{-15}$		5	$9,1 \times 10^{-12}$	$6,4 \times 10^{-12}$	$5,7 \times 10^{-12}$
	6	$2,4 \times 10^{-16}$	$1,7 \times 10^{-16}$	$2,9 \times 10^{-16}$		6	$4,1 \times 10^{-12}$	$4,0 \times 10^{-12}$	$3,9 \times 10^{-12}$
	7	$2,5 \times 10^{-16}$	$1,7 \times 10^{-16}$	$3,0 \times 10^{-16}$		7	$4,2 \times 10^{-12}$	$4,1 \times 10^{-12}$	$4,0 \times 10^{-12}$
350	total	$1,2 \times 10^{-13}$	$1,1 \times 10^{-13}$	$1,4 \times 10^{-13}$	2000	total	$1,1 \times 10^{-10}$	$9,8 \times 10^{-11}$	$9,2 \times 10^{-11}$
	1	$3,3 \times 10^{-14}$	$2,4 \times 10^{-14}$	$3,5 \times 10^{-14}$		1	$1,1 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-11}$
	2	$3,3 \times 10^{-14}$	$2,9 \times 10^{-14}$	$4,1 \times 10^{-14}$		2	$1,0 \times 10^{-11}$	$1,0 \times 10^{-11}$	$9,6 \times 10^{-12}$
	3	$3,9 \times 10^{-14}$	$3,9 \times 10^{-14}$	$5,2 \times 10^{-14}$		3	$3,3 \times 10^{-11}$	$3,2 \times 10^{-11}$	$2,8 \times 10^{-11}$
	4	$7,3 \times 10^{-15}$	$6,0 \times 10^{-15}$	$4,7 \times 10^{-15}$		4	$2,0 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-11}$
	5	$7,4 \times 10^{-15}$	$6,2 \times 10^{-15}$	$4,8 \times 10^{-15}$		5	$2,0 \times 10^{-11}$	$1,4 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-11}$
	6	$1,1 \times 10^{-15}$	$8,7 \times 10^{-16}$	$1,3 \times 10^{-15}$		6	$9,6 \times 10^{-12}$	$9,5 \times 10^{-12}$	$9,3 \times 10^{-12}$
	7	$1,2 \times 10^{-15}$	$9,0 \times 10^{-16}$	$1,3 \times 10^{-15}$		7	$9,9 \times 10^{-12}$	$9,8 \times 10^{-12}$	$9,6 \times 10^{-12}$
400	total	$2,9 \times 10^{-13}$	$2,5 \times 10^{-13}$	$3,0 \times 10^{-13}$					
	1	$7,0 \times 10^{-14}$	$5,4 \times 10^{-14}$	$7,2 \times 10^{-14}$					
	2	$6,9 \times 10^{-14}$	$6,3 \times 10^{-14}$	$8,1 \times 10^{-14}$					
	3	$9,6 \times 10^{-14}$	$9,5 \times 10^{-14}$	$1,2 \times 10^{-13}$					
	4	$2,1 \times 10^{-14}$	$1,7 \times 10^{-14}$	$1,3 \times 10^{-14}$					
	5	$2,2 \times 10^{-14}$	$1,7 \times 10^{-14}$	$1,4 \times 10^{-14}$					
	6	$3,9 \times 10^{-15}$	$3,2 \times 10^{-15}$	$4,3 \times 10^{-15}$					
	7	$4,1 \times 10^{-15}$	$3,3 \times 10^{-15}$	$4,4 \times 10^{-15}$					

TABELA 3.8 – Coeficientes de velocidade ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) para a reação Rc

Reação - Rc: $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3 + \text{H} \longrightarrow \text{NH}_2\text{NHBH}_3 + \text{H}_2$							
T (K)	MS-TST	MS-CVT	MS-CVT/SCT	T (K)	MS-TST	MS-CVT	MS-CVT/SCT
200	$2,3 \times 10^{-20}$	$2,3 \times 10^{-20}$	$7,1 \times 10^{-18}$	500	$5,7 \times 10^{-15}$	$5,4 \times 10^{-15}$	$1,3 \times 10^{-14}$
250	$1,5 \times 10^{-18}$	$1,5 \times 10^{-18}$	$6,1 \times 10^{-17}$	700	$7,6 \times 10^{-14}$	$6,9 \times 10^{-14}$	$1,0 \times 10^{-13}$
298	$1,9 \times 10^{-17}$	$1,9 \times 10^{-17}$	$2,6 \times 10^{-16}$	1000	$6,5 \times 10^{-13}$	$5,7 \times 10^{-13}$	$6,6 \times 10^{-13}$
300	$2,3 \times 10^{-17}$	$2,2 \times 10^{-17}$	$3,0 \times 10^{-16}$	1500	$4,8 \times 10^{-12}$	$4,0 \times 10^{-12}$	$3,9 \times 10^{-12}$
350	$1,5 \times 10^{-16}$	$1,5 \times 10^{-16}$	$9,9 \times 10^{-16}$	2000	$1,6 \times 10^{-11}$	$1,3 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^{-11}$
400	$7,0 \times 10^{-16}$	$6,8 \times 10^{-16}$	$2,9 \times 10^{-15}$				

reações Ra e Rc, porque o V_{mep} é mais estreito para esses caminhos reacionais do que para Rb (Figura 3.6). À medida que a temperatura aumenta, o efeito de reflexão não clássica se torna mais significativo do que o tunelamento, resultando em uma diminuição nos coeficientes de velocidade. Por exemplo, na temperatura de 700 K a contribuição calculada dos efeitos não clássicos para o caminho Rb é 0,96, enquanto que a 1500 K essa contribuição para o caminho Rc é de 0,98.

Portanto, em ambientes onde ocorre a reação $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3 + \text{H}$ é esperado que Rb seja o caminho predominante, pois apresenta as barreiras mais baixas e os maiores coeficientes de velocidade.

Os coeficientes de velocidade obtidos com MP-CVT/SCT foram considerados como os melhores resultados e seus valores foram usados para ajustar uma equação de Arrhenius modificada no intervalo de temperatura entre 200 e 2000 K. Os resultados são apresentados na Tabela 3.9.

TABELA 3.9 – Parâmetros para a equação de Arrhenius modificada $k(T) = A \cdot T^b \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$, em que a unidade para k é $\text{cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e $R = 1,98 \times 10^{-3} \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

	A	b	E_a (kcal · mol ⁻¹)
Ra	$8,57 \times 10^{-23}$	3,57	4,67
Rb	$1,31 \times 10^{-16}$	1,86	2,72
Rc	$2,28 \times 10^{-22}$	3,37	2,99

Kanno e Kito [134] utilizaram os resultados dos coeficientes de velocidade obtidos com o método CVT/SCT e também ajustaram uma equação de Arrhenius modificada para a reação de abstração de hidrogênio da molécula de hidrazina (Rd),



com valores iguais a $4,58 \times 10^{-19}$, 2,56 e 1,21 kcal · mol⁻¹ para A , b e E_a , respectivamente. Usando esses dados e os resultados da Tabela 3.9, os coeficientes de velocidade para as reações estudadas neste trabalho, levando em conta os múltiplos isômeros (Figura 3.5), foram comparados na Figura 3.7. Os caminhos Ra e Rc apresentam coeficientes de velocidade consideravelmente menores do que as reações Rb e Rd. Assim, apenas os caminhos reacionais Rb e Rd foram tomados para a comparação.

Em temperaturas acima de 650 K, os coeficientes de velocidade para as reações Rb e Rd são semelhantes. Por exemplo, a 1000 K e a 1500 K, o coeficiente de Rb é maior que o de Rd por um fator de 1,08 e 1,05, respectivamente. No entanto, a 300 K o coeficiente de Rd é maior do que Rb por um fator de 2,34.

A barreira adiabática e os parâmetros da equação de Arrhenius modificada foram comparados com os relatados por Kanno e Kito [134] e a barreira também com o trabalho de Pelegrini [144]. Kanno e Kito reportaram um valor para $\Delta V_a^{G,\ddagger}$ de 17,2 kJ · mol⁻¹

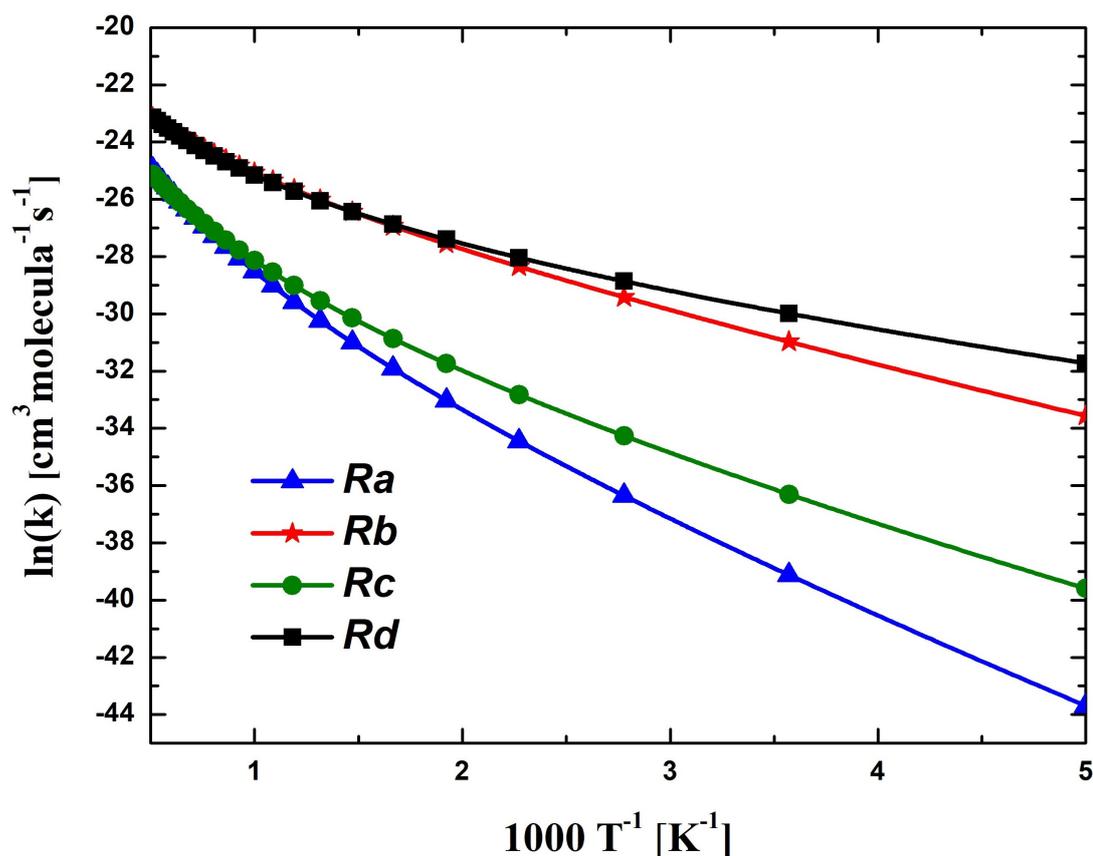


FIGURA 3.7 – Gráficos dos coeficientes de velocidade das reações Ra – Rd. Valores calculados pelo método MP-CVT/SCT e ajustados pelos parâmetros de Arrhenius (equação 2.86).

(4,1 kcal · mol⁻¹) para a reação elementar predominante. O presente estudo obteve um resultado muito semelhante de 4,2 kcal · mol⁻¹ para a reação mais relevante (Rb), calculado usando ω B97X-D3/def2-TZVP. Enquanto Pelegriini reportou uma barreira de 6,4 kcal · mol⁻¹ utilizando a metodologia CCSD(T)/CBS//MP2/cc-pVTZ, esse valor um pouco acima pode ser justificado dado a escolha do local da abstração, que por ter sido realizada no hidrogênio externo (“outer”) da molécula de hidrazina gera um resultado de $\Delta V_a^{G,\ddagger}$ maior do que quando abstraído dos internos (“inner”) [71]. De maior destaque para essa investigação foi o valor de -21,8 kcal · mol⁻¹ para o ΔH_0° , como a abstração em Rd foi realizada em um nitrogênio, faz sentido comparar com as reações Ra ou Rc. Especificamente Rc, com ΔH_0° igual a -23,1 kcal · mol⁻¹ e barreira adiabática de 8,6 kcal · mol⁻¹ calculados com CCSD(T)/CBS// ω B97X-D3/def2-TZVP, indica que a reação da molécula N₂H₄BH₃ com potencial de maior liberação de energia do que N₂H₄.

Os parâmetros da equação de Arrhenius modificada (Tabela 3.9) foram usados na aná-

lise levando em conta os efeitos da energia de ativação (E_a), da constante pré-exponencial (A) e do fator pré-exponencial dependente da temperatura (T^b) [132, 145, 146].

A velocidade da abstração de hidrogênio da hidrazina (Rd) foi mais rápida do que a abstração de $N_2H_4BH_3$ (Rb) em temperaturas inferiores a 650 K, dado que Rd apresentou um valor ligeiramente menor para E_a (1,21 kcal·mol⁻¹ em comparação com 2,72 kcal·mol⁻¹ para Rb). Além disso, como o valor de A (fator que desloca verticalmente a curva $\ln(k)$) foi maior para a reação elementar Rb ($1,31 \times 10^{-16}$ em comparação com $4,58 \times 10^{-19}$ para Rd), esse comportamento muda no intervalo de 650 K a 2000 K, tornando Rb mais rápida que Rd. Por fim, o valor de b é maior para Rd (2,56) do que para Rb (1,86), fazendo com que as curvas dos coeficientes de velocidade se cruzem novamente em 2000 K devido à influência de T^b , e consequentemente tornando a reação Rd mais rápida que Rb nesse regime.

Os resultados indicam que no caso das abstrações de hidrogênio estudadas a molécula $N_2H_4BH_3$ é cineticamente mais estável do que a N_2H_4 em temperaturas abaixo de 650 K. É particularmente interessante que a molécula seja mais estável em temperaturas baixas, pois é nesse momento que a substância provavelmente entrará em contato com operadores humanos. Acima dessa temperatura, ocorrem as queimas de propelentes. Também é válido que o comportamento cinético das moléculas seja semelhante, já que a hidrazina apresenta bom desempenho propulsivo.

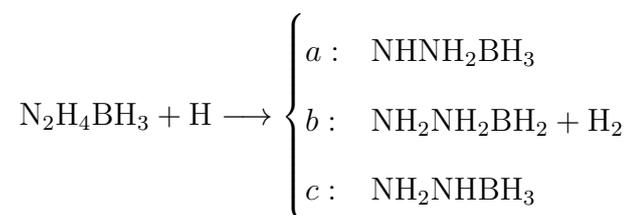
Esse resultado sugere uma melhoria no desempenho e na segurança da molécula do complexo hidrazina borano em comparação com a hidrazina. Pesquisas futuras devem se concentrar em investigar mais a fundo o mecanismo de reação, utilizando metodologias confiáveis e buscando agregar informações. Destarte, pode ser interessante explorar a possibilidade de aumentar o número de moléculas na reação, tendo por objetivo o início de uma formação de polímero, caso aplicável.

4 Conclusão

A pesquisa realizada neste trabalho focou na aplicação da física teórica aliada a ciência da computação por meio de simulações: a física computacional. A ênfase foi na busca por novos materiais energéticos, especialmente no campo dos propelentes dadas as características das moléculas envolvidas. A hidrazina (N_2H_4) é amplamente utilizada por suas boas propriedades relacionadas a propulsão e alta densidade energética, mas apresenta desafios significativos em termos de segurança de operação e toxicidade. Soma-se a isso a demanda por materiais mais eficientes e seguros ser fundamental para atender às crescentes necessidades da indústria espacial nacional, como exemplificado pelos projetos do Satélite Geoestacionário de Defesa e Comunicações Estratégicas (SGDC-1) e do Amazônia 1, ambos utilizando hidrazina no sistema propulsivo.

A física computacional surge como uma ferramenta promissora e economicamente viável para a caracterização de novas moléculas e identificação de substitutos viáveis para a hidrazina. Métodos implementados nos programas ORCA, Pilgrim e Q2DTor, como os cálculos *ab initio* baseados em função de onda, teoria do funcional da densidade (DFT) e cinética química, ofereceram uma abordagem eficaz para investigar as propriedades termodinâmicas e cinéticas do complexo hidrazina borano ($\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$).

O objetivo foi avaliar o potencial da molécula $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ como uma alternativa à N_2H_4 , com foco do domínio termoquímico e cinético da reação elementar $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3 + \text{H}$, na qual o hidrogênio é abstraído em diferentes posições da molécula, resultando em três caminhos reacionais:



Por meio da metodologia M06-2X/VDZ identificou-se o isômero mais estável (α) a ser usado como reagente inicial. Em seguida, foram investigadas as propriedades termoquímicas e cinéticas das reações de abstração de hidrogênio acima elencadas. Diversos funcionais DFT (M06-2X, ω B97, ω B97X e ω B97X-D3), juntamente com os métodos MP2 e CCSD(T), foram empregados para determinar essas propriedades. Os resultados mais precisos foram obtidos por meio das abordagens CCSD(T)/CBS(2/3) e DLPNO-CCSD(T)/CBS(3/4) com uma geometria otimizada com ω B97X-D3/def2-TZVP, revelando que a reação Rb, com abstração de hidrogênio no grupo borano (BH_3), apresentou a menor barreira adiabática ($4,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Em contraste, a reação Ra, com abstração de hidrogênio do grupo amina (NH_2) na extremidade da molécula, exibiu a maior barreira ($10,9 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$). Essas reações são exotérmicas e os valores negativos de ΔG indicam suas espontaneidades.

Os pontos estacionários foram identificados por análise vibracional, calculando as frequências para os reagentes, estados de transição e produtos. A IRC, calculada pela abordagem M06-2X/VDZ e partindo do ponto de sela na direção do modo imaginário, confirmou a conexão dos estados de transição com os reagentes e produtos nas três reações.

Através da análise populacional NPA constatou-se que a reação Rb apresentou o menor deslocamento de cargas ao longo do caminho reacional e, conseqüentemente, a menor barreira.

Os coeficientes de velocidade foram calculados utilizando as abordagens MS-TST/MP-CVT e ajustados em uma equação de Arrhenius modificada entre 200 e 2000 K, que demonstraram a molécula $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ com uma estabilidade cinética superior à molécula N_2H_4 em temperaturas abaixo de 650 K. Além disso, foram analisados os efeitos variacionais e não clássicos nos coeficientes de velocidade das diferentes reações e em várias temperaturas, evidenciando a importância desses efeitos nos cálculos dos coeficientes. Pois conforme a temperatura aumentou, o efeito de reflexão não clássica ganhou mais relevância em comparação ao tunelamento, resultando em uma redução na velocidade da reação. A reação Rb apresentou os maiores coeficientes de velocidade, em 298 K o valor foi de $5,2 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ por exemplo, sugerindo que Rb predomina em ambientes onde ocorre a reação $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3 + \text{H}$.

Foi um estudo inicial, porém os resultados das propriedades termoquímicas e cinéticas

do complexo hidrazina borano demonstraram-se promissores sobre o potencial da molécula em ser uma alternativa mais segura e de maior densidade energética à hidrazina. Estudos adicionais são necessários para uma compreensão abrangente, de forma a se entender mais sobre o comportamento do mecanismo da reação predominante Rb com o produto $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{BH}_2$ e a exploração do seu desempenho em diferentes condições.

Os resultados deste estudo têm contribuições para o desenvolvimento de propelentes espaciais mais seguros e eficientes. Outrossim, fortalece a física computacional como um procedimento de grande valia antes de testes experimentais. Acredita-se que os resultados obtidos nesta pesquisa são precisos e podem agregar para uma melhor caracterização de $\text{N}_2\text{H}_4\text{BH}_3$ e suas moléculas derivadas como novos materiais energéticos. Espera-se que este trabalho estimule a realização de pesquisas adicionais nessa área, impulsionando avanços futuros.

Referências

- 1 AGAR, J. **Revolutions and materialism**. Great Britain: MPG Books Group Ltda, 2012. 186–210 p. 18
- 2 FREIRE, J. O.; BACCIAGALUPPI, G.; DARRIGOL, O.; HARTZ, T.; JOAS, C.; KOJEVNIKOV, A.; JR, O. P. **Foundations and Applications: The Creative Tension in the Early Development of Quantum Mechanics**. Great Britain: Oxford University Press, 2022. 173–202 p. 18
- 3 BOTELHO, F. D.; GALANTE, E. B. F.; MENDES, A. J. B. M. Characteristics and manufacture of spherical smokeless powders. **J. Aerosp. Technol. Manag.**, v. 7, p. 398–403, 2015. 18
- 4 AGRAWAL, J. P. **Salient Features of Explosives**. Great Britain: John Wiley & Sons, 2010. 06–32 p. 19, 21
- 5 KUBOTA, N. **Energetics of Propellants and Explosives**. Tokyo, Japan: John Wiley & Sons, 2015. 69–112 p. 20
- 6 CONKLING, J. A.; MOCELLA, C. J. **Pyrotechnics Principles**. New York, USA: CRC Press, 2013. 107–126 p. 20
- 7 MISTRY, D.; GOPALASWAMY, B. Ballistic missiles and space launch vehicles in regional powers. **Astropolitics**, Routledge, v. 10, n. 2, p. 126–151, 2012. 20
- 8 BERGER, B. Parameters influencing the pyrotechnic reaction. **Propellants, Explosives, Pyrotechnics**, v. 30, n. 1, p. 27–35, 2005. 21
- 9 TEIPEL, U. **New Energetic Materials**. Germany: John Wiley & Sons, 2006. 11–22 p. 22
- 10 MD. **PESE: Programa Estratégico de Sistemas Espaciais - MID20-S-01**. 1. ed. Brasília, 2018. Ministério da Defesa, Estado-Maior Conjunto das Forças Armadas. Portaria Normativa nº 41 de 20 de julho de 2018. D.O.U. nº 149, de 3 de agosto de 2018, seção 1, pág 18. 22
- 11 MD – Ministério da Defesa do Brasil, Assessoria de Comunicação Social (Ascom). **SGDC Passa por Teste Finais**. 2016. <https://www.gov.br/defesa/pt-br/centrais-de-conteudo/noticias/ultimas-noticias/sgdc-passa-por-teste-finais>. Online; acessado em 20 Outubro 2023. 22

- 12 TELEBRAS. **Satélite Geoestacionário de Defesa e Comunicações Estratégicas**. 2020.
<https://www.telebras.com.br/telebras-sat/conheca-o-sgdc/>. Online; acessado em 15 Setembro 2023. 22
- 13 INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. **Amazônia 1: Sobre o Satélite**. 2021. http://www.inpe.br/amazonia1/sobre_satelite/. Online; acessado em 15 Setembro 2023. 23
- 14 AEB - Agência Espacial Brasileira. **Série Amazonia 1: Satélite Projetado Integralmente no Brasil é Lançado em 28 de Fevereiro**. 2021. <https://www.gov.br/aeb/pt-br/~assuntos/noticias/serie-amazonia-lancado-em28-de-fevereiro>. Online; acessado em 15 Setembro 2023. 23
- 15 TROYAN, J. E. Properties, production, and uses of hydrazine. **Ind. Eng. Chem.**, ACS Publications, v. 45, n. 12, p. 2608–2612, 1953. 24
- 16 CARDULLA, F. Hydrazine. **J. Chem. Educ.**, ACS Publications, v. 60, n. 6, p. 505–508, 1983. 24
- 17 SUTTON, G. P.; BIBLARZ, O. **Rocket Propulsion Elements**. 9. ed. United States of America: John Wiley & Sons, 2016. 24, 76
- 18 PATIL, K.; RATTAN, T. M. **Inorganic Hydrazine Derivatives: Synthesis, Properties and Applications**. 1. ed. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2014. 24
- 19 CUNNINGHAM, C. R.; MORRISEY, D. C. Viking Mars hydrazine terminal descent engine thermal design considerations. **J. Spacecr. Rockets**, v. 14, n. 1, p. 11–18, 1977. 24
- 20 KANG, S.; KWON, S. Preparation and performance evaluation of platinum barium hexaaluminate catalyst for green propellant hydroxylamine nitrate thrusters. **J. Mater.**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 14, n. 2828, p. 1–12, 2021. 24
- 21 WHO – World Health Organization . **Environmental Health Criteria, Hydrazine**. Geneva, Switzerland: International Programme on Chemical Safety, April 1987. 24
- 22 KAO, Y. H.; CHONG, C.; NG, W.; LIM, D. Hydrazine inhalation hepatotoxicity. **J. Occup. Med.**, Oxford University Press, v. 57, n. 7, p. 535–537, 08 2007. 24
- 23 HUANG, S.; QI, X.; ZHANG, W.; LIU, T.; ZHANG, Q. Exploring sustainable rocket fuels: [imidazolyl-amine-BH₂]⁺ cation based ionic liquids as replacements for toxic hydrazine derivatives. **Asian J. Chem.**, Wiley Online Library, v. 10, n. 12, p. 2725–2732, 2015. 24
- 24 EPA – U.S. Environmental Protection Agency . **Integrated Risk Information System (IRIS) on Hydrazine/Hydrazine Sulfate**. United States of America: National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, July 1984. 24

- 25 DHENAIN, A.; DARWICH, C.; SABATÉ, C. M.; LE, D.-M.; BOUGRINE, A.-J.; DELALU, H.; LACÔTE, E.; PAYEN, L.; GUITTON, J.; LABARTHE, E.; JACOB, G. (e)-1,1,4,4-tetramethyl-2-tetrazene (TMTZ): A prospective alternative to hydrazines in rocket propulsion. **Chem. Eur. J.**, v. 23, n. 41, p. 9897–9907, 2017. 24
- 26 CHOUDHARY, G.; HANSEN, H.; DONKIN, S. G.; KIRMAN, C. **Toxicological Profile for Hydrazines**. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services - Agency for Toxic Substances and Disease Registry, September 1997. 24
- 27 ZHANG, Q.; SHREEVE, J. M. Ionic liquid propellants: future fuels for space propulsion. **Eur. J. Chem.**, Wiley Online Library, v. 19, n. 46, p. 15446–15451, 2013. 24
- 28 ESA – European Space Agency. **Considering Hydrazine-Free Satellite Propulsion**. 2013. https://www.esa.int/Safety_Security/Clean_Space/Considering_hydrazine-free_satellite_propulsion. Online; acessado em 25 Abril 2022. 24
- 29 PULTAROVA, T. **Hydrazine Ban Could Cost Europe’s Space Industry Billions**. 2017. <https://spacenews.com/hydrazine-ban-could-cost-europes-space-industry-billions/>. Online; acessado em 26 Abril 2023. 25
- 30 SWAN, P. A. Opening up Earth–Moon enterprise with a space elevator. **New Space**, Mary Ann Liebert, Inc. 140 Huguenot Street, 3rd Floor New Rochelle, NY 10801 USA, v. 3, n. 4, p. 213–217, 2015. 25
- 31 WIGGINS, G. Chemistry on the internet: The library on your computer. **J. Chem. Inf. Comput. Sci.**, ACS Publications, v. 38, n. 6, p. 956–965, 1998. 25
- 32 FANTACCI, S.; AMAT, A.; SGAMELLOTTI, A. Computational chemistry meets cultural heritage: challenges and perspectives. **Acc. Chem. Res.**, ACS Publications, v. 43, n. 6, p. 802–813, 2010. 25
- 33 FERRO-COSTAS, D.; FERNÁNDEZ-RAMOS, A. New computational tools for chemical kinetics: the Cathedral Package. **Theor. Chem. Acc.**, Springer, v. 142, n. 8, p. 76, 2023. 25
- 34 CRAMER, C. J. **Foundations of Molecular Orbital Theory**. England: John Wiley & Sons, 2013. 105–111 p. 26
- 35 LEWARS, E. G. **Computational Chemistry - Introduction to the Theory and Applications of Molecular and Quantum Mechanics**. Peterborough, ON, Canada: Springer, 2011. 26, 33
- 36 AZIZA, W. B.; PETIT, J.; DEMIRCI, U.; XU, Q.; MIELE, P. 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**, Elsevier, v. 39, n. 30, p. 16919–16926, 2014. 27
- 37 ZHANG, Z.; LU, Z. H.; TAN, H.; CHEN, X.; YAO, Q. CeO_x-modified RhNi nanoparticles grown on rGO as highly efficient catalysts for complete hydrogen

- generation from hydrazine borane and hydrazine. **J. Mater. Chem. A**, The Royal Society of Chemistry, v. 3, p. 23520–23529, 2015. 27
- 38 HUANG, W.; LIU, X. The “on–off” switch for on-demand H₂ evolution from hydrous hydrazine over Ni₈Pt₁/C nano-catalyst. **Fuel**, Elsevier, v. 315, p. 123210, 2022. 27
- 39 GOUBEAU, J.; RICKER, E. Borinhydrazin und seine pyrolyseprodukte. **Z. Anorg. Allg. Chem.**, Wiley Online Library, v. 310, n. 3, p. 123–142, 1961. 27, 29
- 40 GUNDERLOY, F. C. J. **Process for Preparing Hydrazine Monoborane. U.S. Patent 3375087**. March 1968. 27
- 41 HOUGH, W. V.; HASHMAN, J. S. **Borane-Hydrazine Compounds. U.S. Patent 3298799**. 1967. 27
- 42 ARTZ, G.; GRANT, L. R. **Solid Propellant Hydrogen Generator. U.S. Patent 4468263**. 1984. 27
- 43 BRATTON, F. H.; REYNOLDS, H. I. **Hydrogen Generating System. U.S. Patent 3419361**. 1968. 28
- 44 EDWARDS, L. J. **Hydrogen Generating Composition. U.S. Patent 3450638**. 1969. 28
- 45 ZHIGACH, A. F.; ZAKHAROV, V. V.; MANELIS, G. B.; NECHIPORENKO, G. N.; NIKITIN, V. S.; ESEL'SON, B. M. Kinetics and mechanism of thermal decomposition of hydrazineborane solutions in hydrazine. I. study of thermal decomposition kinetics. **Zh. Neorg. Khim**, v. 49:10, n. 18, p. 2595–2599, Oct 1975. 28
- 46 ENGEL, P. S.; OWENS, W. H.; WANG, C. The heat of oxidation of 1, 2-di-n-butylhydrazine to azo-n-butane. **J. Phys. Chem.**, ACS Publications, v. 97, n. 40, p. 10486–10488, 1993. 28
- 47 BOROVIKSKAYA, I. P.; BUNIN, V. A.; MERZHANOV, A. G. Self-propagating high-temperature synthesis of high-porous boron nitride. **Mendeleev Commun.**, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 2, p. 47–48, 1997. 28
- 48 RASUL, G.; PRAKASH, G. S.; OLAH, G. A. B-H bond protonation in mono- and diprotonated borane complexes H₃BX (X= N₂H₄, NH₂OH, and H₂O₂) involving hypercoordinate boron. **Inorg. Chem.**, ACS Publications, v. 38, n. 25, p. 5876–5878, 1999. 28
- 49 JEPSEN, L. H.; LEY, M. B.; LEE, Y.-S.; CHO, Y. W.; DORNHEIM, M.; JENSEN, J. O.; FILINCHUK, Y.; JØRGENSEN, J. E.; BESENBACHER, F.; JENSEN, T. R. Boron–nitrogen based hydrides and reactive composites for hydrogen storage. **Mater. Today**, Elsevier, v. 17, n. 3, p. 129–135, 2014. 28
- 50 CHUA, Y. S.; CHEN, P.; WU, G.; XIONG, Z. Development of amidoboranes for hydrogen storage. **Chem. Comm.**, Royal Society of Chemistry, v. 47, n. 18, p. 5116–5129, 2011. 28
- 51 MOURY, R.; DEMIRCI, U. B. Hydrazine borane and hydrazinidoboranes as chemical hydrogen storage materials. **Energies**, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, v. 8, n. 4, p. 3118–3141, 2015. 28

- 52 HANNAUER, J.; AKDIM, O.; DEMIRCI, U. B.; GEANTET, C.; HERRMANN, J. M.; MIELE, P.; XU, Q. High-extent dehydrogenation of hydrazine borane $N_2H_4BH_3$ by hydrolysis of BH_3 and decomposition of N_2H_4 . **Energy Environ. Sci.**, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 9, p. 3355–3358, 2011. 28
- 53 KIREMIRE, E. M. Numerical sequence of borane series. **Orient. J. Chem.**, v. 30, n. 3, p. 1055–1060, 2014. 28
- 54 BOLAN, S.; WIJESEKARA, H.; AMARASIRI, D.; ZHANG, T.; RAGÁLYI, P.; BRDAR-JOKANOVIĆ, M.; RÉKÁSI, M.; LIN, J. Y.; PADHYE, L. P.; ZHAO, H.; WANG, L.; RINKLEBE, J.; WANG, H.; SIDDIQUE, K. H.; KIRKHAM, M.; BOLAN, N. Boron contamination and its risk management in terrestrial and aquatic environmental settings. **Sci. Total Environ.**, v. 894, p. 164744, 2023. 28
- 55 KIM, K. C.; KIM, N. I.; JIANG, T.; KIM, J. C.; KANG, C. I. Boron recovery from salt lake brine, seawater, and wastewater – a review. **Hydrometallurgy**, v. 218, p. 106062, 2023. 28
- 56 EZECHI, E. H.; ISA, M. H.; KUTTY, S. R. M.; YAQUB, A. Boron removal from produced water using electrocoagulation. **Process Saf. Environ. Prot.**, v. 92, n. 6, p. 509–514, 2014. 28
- 57 ISA, M. H.; EZECHI, E. H.; AHMED, Z.; MAGRAM, S. F.; KUTTY, S. R. M. Boron removal by electrocoagulation and recovery. **Water Res.**, v. 51, p. 113–123, 2014. ISSN 0043–1354. 29
- 58 MANSOUR, R. B. Modeling and optimization of salt and boron removal in reverse osmosis system. **Desalination**, v. 562, p. 116699, 2023. 29
- 59 HUGLE, T.; KUHNEL, M. F.; LENTZ, D. Hydrazine borane: a promising hydrogen storage material. **J. Am. Chem. Soc.**, ACS Publications, v. 131, n. 21, p. 7444–7446, 2009. 29
- 60 MOURY, R.; MOUSSA, G.; DEMIRCI, U. B.; HANNAUER, J.; BERNARD, S.; PETIT, E.; LEE, A.; MIELE, P. Hydrazine borane: synthesis, characterization, and application prospects in chemical hydrogen storage. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, Royal Society of Chemistry, v. 14, n. 5, p. 1768–1777, 2012. 29
- 61 MANELIS, G. B.; NAZIN, G. M.; RUBTSOV, Y. I.; STRUNIN, V. A. **General Regularities of Thermal Decomposition of High-Energy Compounds**. New York, USA: CRC Press, 2003. 10–12 p. 30
- 62 KARAHAN, S.; ZAHMAKIRAN, M.; ÍZKAR, S. Catalytic hydrolysis of hydrazine borane for chemical hydrogen storage: highly efficient and fast hydrogen generation system at room temperature. **Int. J. Hydrog. Energy**, Elsevier, v. 36, n. 8, p. 4958–4966, 2011. 30
- 63 ZHU, Q. L.; XU, Q. Liquid organic and inorganic chemical hydrides for high-capacity hydrogen storage. **Energy Environ. Sci.**, Royal Society of Chemistry, v. 8, n. 2, p. 478–512, 2015. 30

- 64 YAO, Q.; YANG, K.; NIE, W.; LI, Y.; LU, Z. H. Highly efficient hydrogen generation from hydrazine borane via a MoO_x-promoted NiPd nanocatalyst. **Renew. Energy**, Elsevier, v. 147, p. 2024–2031, 2020. 30
- 65 BAI, Y.; LIU, Y.; SHANG, H.; LI, S.; LIANG, J. MIL-101 supported CeO_x-modified NiPt nanoparticles as a highly efficient catalyst toward complete dehydrogenation of hydrazine borane. **New J. Chem.**, The Royal Society of Chemistry, v. 46, p. 13971–13980, 2022. 30
- 66 CAGLAR, A.; HANSU, T. A.; DEMIR-KIVRAK, H. 4-metal-free catalysts for hydrogen production. In: **Carbon-Based Metal Free Catalysts**. San Diego, USA: Elsevier, 2022. p. 111–136. 30
- 67 ZHANG, Y.; KANG, X.; LIU, D. X.; CHEN, Z. Y. Highly efficient dehydrogenation of hydrazine borane over CoIr/TiO₂ catalyst. **Int. J. Hydrog. Energy**, v. 47, n. 87, p. 36823–36830, 2022. 30
- 68 FERRO-COSTAS, D.; CORDEIRO, M. N. D.; FERNÁNDEZ-RAMOS, A. An integrated protocol to study hydrogen abstraction reactions by atomic hydrogen in flexible molecules: application to butanol isomers. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, Royal Society of Chemistry, v. 24, n. 5, p. 3043–3058, 2022. 30
- 69 DAVIS, S. M.; YILMAZ, N. Advances in hypergolic propellants: Ignition, hydrazine, and hydrogen peroxide research. **Adv. Aerosp. Eng.**, Hindawi, v. 2014, 2014. 30, 31
- 70 GRAY, P.; LEE, J.; SPENCER, M. Combustion, flame and explosion of hydrazine and ammonia I—the spontaneous ignition of pure gaseous hydrazine. **Combust. Flame**, v. 7, p. 315–321, 1963. 30
- 71 SPADA, R. F. K.; FERRÃO, L. F. A.; ROCHA, R. J.; IHA, K.; ROCCO, J. A. F. F.; ROBERTO-NETO, O.; LISCHKA, H.; MACHADO, F. B. C. Hydrogen abstraction from the hydrazine molecule by an oxygen atom. **J. Phys. Chem. A**, v. 119, n. 9, p. 1628–1635, 2015. 31, 92
- 72 SPADA, R. F. K.; FERRÃO, L. F. A.; ROBERTO-NETO, O.; LISCHKA, H.; MACHADO, F. B. C. Thermochemical and kinetics of hydrazine dehydrogenation by an oxygen atom in hydrazine-rich systems: A dimer model. **J. Phys. Chem. A**, v. 119, n. 51, p. 12607–12614, 2015. 31
- 73 SPADA, R. F. K.; FERRÃO, L. F. de A.; ROBERTO-NETO, O.; MACHADO, F. B. C. Dehydrogenation of N₂H_x (x= 2–4) by nitrogen atoms: Thermochemical and kinetics. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics, v. 139, n. 19, p. 194301–1–10, 2013. 31
- 74 SPADA, R. F. K.; FERRÃO, L. F.; CARDOSO, D. V.; ROBERTO-NETO, O.; MACHADO, F. B. Thermochemistry and kinetics of the trans-N₂H₂+ N reaction. **Chem. Phys. Lett.**, Elsevier, v. 557, p. 37–42, 2013. 31
- 75 RODRIGUES, A. R.; BELCHER, L. T.; SPADA, R. F. S. Thermochemical and kinetic investigation of the hydrazine borane as an alternative to hydrazine: The N₂H₄BH₃ + H reactional system. **Chem. Phys. Lett.**, v. 828, p. 140731, 2023. 32

- 76 MORGON, N. H.; COUTINHO, K. R. **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**. 1. ed. Brasil: Livraria da Física, 2007. 33
- 77 VIANNA, J. D. M.; FAZZIO, A.; CANUTO, S. **Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos - Simulação Computacional**. 1. ed. Brasil: Livraria da Física, 2004. 33
- 78 ATKINS, P. W.; PAULA, J. de. **Físico-Química**. 10. ed. Brasil: LTC, 2018. Volumes 1 e 2. 33
- 79 PARR, R. G.; YANG, W. **Density-Functional Theory of Atoms and Molecules**. 1. ed. New York, USA: Oxford University Press, 1989. 33
- 80 PELEGRINI, M. **Caracterização do Estado Fundamental de Moléculas Diatômicas**. São José dos Campos - SP: Instituto Tecnológico de Aeronáutica, 2003. Dissertação de Mestrado. 33
- 81 SPADA, R. F. K. **Estudo de Propriedades Termoquímicas e Cinéticas de Reações de Decomposição Envolvendo N_2H_x ($x=1-4$)**. Tese (Doutorado) — Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos - SP, 2015. 33
- 82 FELLER, D.; BOYLE, C. M.; DAVIDSON, E. R. One-electron properties of several small molecules using near Hartree–Fock limit basis sets. **J. Chem. Phys.**, v. 86, n. 6, p. 3424–3440, 03 1987. 43
- 83 GOLDSTONE, J.; MOTT, N. F. Derivation of the Brueckner many-body theory. **Proc. Math. Phys. Eng. Sci.**, v. 239, n. 1217, p. 267–279, 1957. 46
- 84 NOOIJEN, K. R. S. M.; MUKHERJEE, D. Reflections on size-extensivity, size-consistency and generalized extensivity in many-body theory. **Mol. Phys.**, Taylor & Francis, v. 103, n. 15-16, p. 2277–2298, 2005. 47
- 85 BARTLETT, R. J. Many-body perturbation theory and coupled cluster theory for electron correlation in molecules. **Annu. Rev. Phys. Chem.**, v. 32, n. 1, p. 359–401, 1981. 47
- 86 CORZO, H. H.; HILLERS-BENDTSEN, A. E.; BARNES, A.; ZAMANI, A. Y.; PAWŁOWSKI, F.; OLSEN, J.; JØRGENSEN, P.; MIKKELSEN, K. V.; BYKOV, D. Coupled Cluster theory on modern heterogeneous supercomputers. **Front. Chem.**, v. 11, 2023. 47
- 87 LEVINE, I. N.; BUSCH, D. H.; SHULL, H. **Molecular Electronic Structure**. New York: Pearson Prentice Hall Upper Saddle River, NJ, 2009. 436–524 p. 48
- 88 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys. Rev.**, v. 136, n. 3B, p. 864–871, 1964. 51
- 89 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys. Rev.**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. 51
- 90 KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **The Hohenberg-Kohn Theorems**. Germany: John Wiley & Sons, 2001. 33–40 p. 53

- 91 PARR, R. G.; DONNELLY, R. A.; LEVY, M.; PALKE, W. E. Electronegativity: the density functional viewpoint. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics, v. 68, n. 8, p. 3801–3807, 1978. 54
- 92 SEIDL, A.; GÖRLING, A.; VOGL, P.; MAJEWSKI, J. A.; LEVY, M. Generalized Kohn-Sham schemes and the band-gap problem. **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 53, p. 3764–3774, Feb 1996. 56
- 93 AKINAGA, Y.; TEN-NO, S. Range-separation by the Yukawa potential in long-range corrected density functional theory with Gaussian-type basis functions. **Chem. Phys. Lett.**, Elsevier, v. 462, n. 4-6, p. 348–351, 2008. 57
- 94 ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06 functionals and twelve other functionals. **Theor. Chem. Acc.**, v. 120, p. 215–241, 2008. 57, 58, 72, 79
- 95 ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Density functionals with broad applicability in chemistry. **Acc. Chem. Res.**, v. 41, p. 157–167, 2008. 57, 58, 72, 79
- 96 PERDEW, J. P.; SCHMIDT, K. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. **AIP Conf. Proc.**, v. 577, n. 1, p. 1–20, 07 2001. 58
- 97 SIMÓN, L.; GOODMAN, J. M. How reliable are DFT transition structures? comparison of GGA, hybrid-meta-GGA and meta-GGA functionals. **Org. Biomol. Chem.**, Royal Society of Chemistry, v. 9, n. 3, p. 689–700, 2011. 58
- 98 MESTER, D.; KÁLLAY, M. Double-hybrid density functional theory for core excitations: Theory and benchmark calculations. **J. Chem. Theory Comput.**, v. 19, n. 4, p. 1310–1321, 2023. 58
- 99 WEIGEND, F.; AHLRICHS, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 7, p. 3297–3305, 2005. 59, 72
- 100 DUNNING, T. H. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. **J. Chem. Phys.**, v. 90, p. 1007–1023, 1989. 59, 72
- 101 FERRO-COSTAS, D.; CORDEIRO, M. N. D.; TRUHLAR, D. G.; FERNÁNDEZ-RAMOS, A. Q2DTor: A program to treat torsional anharmonicity through coupled pair torsions in flexible molecules. **Comput. Phys. Commun.**, Elsevier, v. 232, p. 190–205, 2018. 61, 70, 75
- 102 FERNÁNDEZ-RAMOS, A.; RODRÍGUEZ-OTERO, J.; RÍOS, M. A. High level and dual level direct dynamics in the intramolecular proton transfer of hydrogenoxalate anion. Influence of tunneling and isotopic effect. **J. Phys. Chem. A**, v. 102, n. 17, p. 2954–2961, 1998. 67

- 103 MØLLER, C.; PLESSET, M. S. Note on an approximation treatment for many-electron systems. **Phys. Rev.**, American Physical Society, v. 46, n. 7, Oct 1934. 72, 79
- 104 POPLE, J. A.; BINKLEY, J. S.; SEEGER, R. Theoretical models incorporating electron correlation. **Int. J. Quantum Chem.**, Wiley Online Library, v. 10, n. S10, p. 1–19, 1976. 72, 79
- 105 CHAI, J. D.; HEAD-GORDON, M. Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 44, p. 6615–6620, 2008. 72, 79
- 106 RAGHAVACHARI, K.; TRUCKS, G. W.; POPLE, J. A.; HEAD-GORDON, M. A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories. **Chem. Phys. Lett.**, Elsevier, v. 157, n. 6, p. 479–483, 1989. 72
- 107 HALKIER, A.; HELGAKER, T.; JØRGENSEN, P.; KLOPPER, W.; KOCH, H.; OLSEN, J.; WILSON, A. K. Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N₂, and H₂O. **Chem. Phys. Lett.**, Elsevier, v. 286, n. 3, p. 243–252, 1998. 72
- 108 PETERSSON, G.; AL-LAHAM, M. A. A complete basis set model chemistry. II. Open-shell systems and the total energies of the first-row atoms. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics, v. 94, n. 9, p. 6081–6090, 1991. 72
- 109 LEE, T. J.; TAYLOR, P. R. A diagnostic for determining the quality of single-reference electron correlation methods. **Int. J. Quantum Chem.**, John Wiley & Sons Inc, v. 36, n. 23, p. 199–207, 1989. 72, 73
- 110 RIENSTRA-KIRACOFE, J. C.; ALLEN, W. D.; III, H. F. S. The C₂H₅+O₂ reaction mechanism: high-level ab initio characterizations. **J. Phys. Chem. A**, ACS Publications, v. 104, n. 44, p. 9823–9840, 2000. 73, 80
- 111 RIPLINGER, C.; SANDHOEFER, B.; HANSEN, A.; NEESE, F. Natural triple excitations in local coupled cluster calculations with pair natural orbitals. **J. Chem. Phys.**, American Institute of Physics, v. 139, n. 13, p. 134101, 2013. 73
- 112 GOERIGK, L.; HANSEN, A.; BAUER, C.; EHRLICH, S.; NAJIBI, A.; GRIMME, S. A look at the density functional theory zoo with the advanced GMTKN55 database for general main group thermochemistry, kinetics and noncovalent interactions. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, The Royal Society of Chemistry, v. 19, p. 32184–32215, 2017. 73, 83
- 113 GONZALEZ, C.; SCHLEGEL, H. B. Reaction path following in mass-weighted internal coordinates. **J. Phys. Chem.**, ACS Publications, v. 94, n. 14, p. 5523–5527, 1990. 74
- 114 NEESE, F. The ORCA program system. **Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.**, Wiley Online Library, v. 2, n. 1, p. 73–78, 2012. 74, 75
- 115 REED, A. E.; WEINSTOCK, R. B.; WEINHOLD, F. Natural population analysis. **J. Chem. Phys.**, v. 83, n. 2, p. 735–746, 07 1985. 74, 85

- 116 NIKOLAIENKO, T. Y.; BULAVIN, L. A. Localized orbitals for optimal decomposition of molecular properties. **Int. J. Quantum Chem.**, Wiley, v. 119, p. e25798, 2019. 74
- 117 NIKOLAIENKO, T. Y.; BULAVIN, L. A.; HOVORUN, D. M. JANPA: An open source cross-platform implementation of the natural population analysis on the java platform. **Comput. Theor. Chem.**, Elsevier, v. 1050, p. 15–22, 2014. 74
- 118 EYRING, H. The activated complex in chemical reactions. **J. Chem. Phys.**, v. 3, p. 107–115, 1935. 74
- 119 EVANS, M. G.; POLANYI, M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, Royal Society of Chemistry, v. 31, p. 875–894, 1935. 74
- 120 TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C. Variational transition-state theory. **Acc. Chem. Res.**, ACS Publications, v. 13, n. 12, p. 440–448, 1980. 74
- 121 TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C. Variational transition state theory. **Annu. Rev. Phys. Chem.**, Annual Reviews, v. 35, n. 1, p. 159–189, 1984. 74
- 122 PAGE, M.; MCIVER, J. W. On evaluating the reaction path Hamiltonian. **J. Chem. Phys.**, v. 88, p. 922–935, 1988. 74
- 123 YU, T.; ZHENG, J.; TRUHLAR, D. G. Multi-structural variational transition state theory. Kinetics of the 1,4-hydrogen shift isomerization of the pentyl radical with torsional anharmonicity. **Chem. Sci.**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 11, p. 2199–2213, 2011. 75, 87
- 124 YU, T.; ZHENG, J.; TRUHLAR, D. G. Multipath variational transition state theory: Rate constant of the 1,4-hydrogen shift isomerization of the 2-cyclohexylethyl radical. **J. Phys. Chem. A**, v. 116, n. 1, p. 297–308, 2012. 75, 87
- 125 SIMÓN-CARBALLIDO, L.; BAO, J. L.; ALVES, T. V.; MEANA-PAÑEDA, R.; TRUHLAR, D. G.; FERNÁNDEZ-RAMOS, A. Anharmonicity of coupled torsions: the extended two-dimensional torsion method and its use to assess more approximate methods. **J. Chem. Theory Comput.**, ACS Publications, v. 13, n. 8, p. 3478–3492, 2017. 75
- 126 ZHENG, J.; YU, T.; PAPAIAK, E.; ALECU, I.; MIELKE, S. L.; TRUHLAR, D. G. Practical methods for including torsional anharmonicity in thermochemical calculations on complex molecules: The internal-coordinate multi-structural approximation. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 23, p. 10885–10907, 2011. 75
- 127 FERNÁNDEZ-RAMOS, A.; ELLINGSON, B. A.; GARRETT, B. C.; TRUHLAR, D. G. **Variational Transition State Theory with Multidimensional Tunneling**. United States: John Wiley & Sons, Ltd, 2007. 125–232 p. 75
- 128 BAO, J. L.; TRUHLAR, D. G. Variational transition state theory: theoretical framework and recent developments. **Chem. Soc. Rev.**, The Royal Society of Chemistry, v. 46, p. 7548–7596, 2017. 75

- 129 LIU, Y. P.; LYNCH, G. C.; TRUONG, T. N.; LU, D. H.; TRUHLAR, D. G.; GARRETT, B. C. Molecular modeling of the kinetic isotope effect for the [1,5]-sigmatropic rearrangement of cis-1,3-pentadiene. **J. Am. Chem. Soc.**, ACS Publications, v. 115, n. 6, p. 2408–2415, 1993. 75
- 130 FERRO-COSTAS, D.; TRUHLAR, D. G.; FERNÁNDEZ-RAMOS, A. Pilgrim: A thermal rate constant calculator and a chemical kinetics simulator. **Comput. Phys. Commun.**, v. 256, p. 107457, 2020. 75
- 131 FERRO-COSTAS, D.; TRUHLAR, D. G.; FERNÁNDEZ-RAMOS, A. **Pilgrim Version 2.0**. 2019. University of Minneapolis, Minnesota, MN, USA and Universidade de Santiago de Compostela, Santiago, Spain. 75
- 132 MCNAUGHT, A. D.; WILKINSON, A. **IUPAC. Compendium of Chemical Terminology – the “Gold Book”**. 2. ed. New Jersey, USA: Wiley-Blackwell; 2nd Revised edition, 1997. 76, 93
- 133 HUZEL, D. K. **Modern Engineering for Design of Liquid-Propellant Rocket Engines**. USA: AIAA, 1992. 76
- 134 KANNO, N.; KITO, T. Theoretical study on the hydrogen abstraction reactions from hydrazine derivatives by H atom. **Int. J. Chem. Kinet.**, Wiley Online Library, v. 52, n. 8, p. 548–555, 2020. 76, 91
- 135 TRUONG, T. N.; TRUHLAR, D. G.; BALDRIDGE, K. K.; GORDON, M. S.; STECKLER, R. Transition state structure, barrier height, and vibrational frequencies for the reaction $\text{Cl} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCl}$. **J. Chem. Phys.**, v. 90, p. 7137–7142, 1989. 78
- 136 BARTLETT, R. J.; MUSIAŁ, M. Coupled-cluster theory in quantum chemistry. **Rev. Mod. Phys.**, APS, v. 79, n. 1, p. 291–352, 2007. 80
- 137 LYNCH, B. J.; TRUHLAR, D. G. Robust and affordable multicoefficient methods for thermochemistry and thermochemical kinetics: the MCCM/3 suite and SAC/3. **J. Phys. Chem. A**, ACS Publications, v. 107, n. 19, p. 3898–3906, 2003. 80
- 138 RITTNER, E. S. Binding energy and dipole moment of alkali halide molecules. **J. Chem. Phys.**, v. 19, n. 8, p. 1030–1035, 12 2004. 84
- 139 MULLIKEN, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO molecular wave functions. IV. Bonding and antibonding in LCAO and valence-bond theories. **J. Chem. Phys.**, v. 23, n. 12, p. 2343–2346, 12 1955. 84
- 140 LÖWDIN, P. O. **On the Nonorthogonality Problem**. Massachusetts, USA: Academic Press, 1970. 185-199 p. 84
- 141 MULLIKEN, R. **One-Electron MOs as Prototypes**. Massachusetts, USA: Elsevier, 2012. 24–42 p. 85
- 142 FERNÁNDEZ-RAMOS, A.; ELLINGSON, B. A.; MEANA-PAÑEDA, R.; MARQUES, J.; TRUHLAR, D. G. Symmetry numbers and chemical reaction rates. **Theor. Chem. Acc.**, Springer, v. 118, n. 4, p. 813–826, 2007. 88

- 143 DUNCAN, W. T.; BELL, R. L.; TRUONG, T. N. Therate: Program for ab initio direct dynamics calculations of thermal and vibrational-state-selected rate constants. **J. Comput. Chem.**, Wiley Online Library, v. 19, n. 9, p. 1039–1052, 1998. 88
- 144 PELEGRINI, M. **Estudo Teórico da Estrutura Molecular, da Espectroscopia Vibracional e da Reatividade de Hidrazinas e Aminas**. Tese (Doutorado) — Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos - SP, 2007. 91
- 145 LAIDLER, K. J. **Analysis of Kinetic Results**. India: Pearson, 2014. 18–46 p. 93
- 146 GAO, H. X.; ZHAO, F. Q.; ZHAO, H. A.; ZHANG, H. *et al.* Estimation of the kinetic parameters for thermal decomposition of HNIW and its adiabatic time-to-explosion by Kooij formula. **Def. Technol.**, Elsevier, v. 10, n. 1, p. 28–33, 2014. 93

Apêndice A - Coordenadas cartesianas das geometrias otimizadas

Estrutura do hidrogênio (Å)

Nome da estrutura: H, H₂

Cálculo de otimização: ω B97X-D3/def2-TZVP Energia= -1,17456007 E_h

H	0,000000	0,000000	0,027796
H	0,000000	0,000000	0,772204

Estrutura do complexo hidrazina borano 001 (Å)

Nome da Estrutura: HB1, N₂H₄BH₃

Cálculo de otimização: ω B97X-D3/def2-TZVP Energia = -138,54874158 E_h

N	-0,026873	0,594206	-0,230768
N	0,043262	-0,796393	0,150707
B	-0,672929	-1,848198	-0,846933
H	1,028647	-1,016581	0,258206
H	-0,351915	-0,859713	1,083900
H	0,346983	0,615703	-1,176022
H	-1,019984	0,771290	-0,357666
H	-1,840978	-1,511390	-0,874970
H	-0,105205	-1,708578	-1,913132
H	-0,498544	-2,941049	-0,347806

Estrutura do complexo hidrazina borano 002 (Å)

Nome da Estrutura: HB2, N₂H₄BH₃

Cálculo de otimização: ω B97X-D3/def2-TZVP Energia = -138,54698618 E_h

N	0,033768	0,556180	-0,318464
N	0,067272	-0,788813	0,160874
B	-0,663816	-1,842896	-0,849532
H	1,039898	-1,056105	0,267425
H	-0,384126	-0,883012	1,065665
H	-0,757147	0,609152	-0,949438
H	-0,115307	1,195121	0,451508
H	-1,818233	-1,460540	-0,893218
H	-0,079822	-1,748432	-1,905220
H	-0,536727	-2,923648	-0,312830

Estrutura do complexo hidrazina borano 003 (Å)

Nome da Estrutura: HB3, N₂H₄BH₃

Cálculo de otimização: ω B97X-D3/def2-TZVP Energia = -138,54698558 E_h

N	0,001482	0,564001	-0,278968
N	0,065983	-0,789697	0,171911
B	-0,668049	-1,835045	-0,845419
H	1,023265	-1,108935	0,285798
H	-0,389150	-0,837308	1,077113
H	0,871166	1,039005	-0,075633
H	-0,123241	0,519080	-1,283411
H	-1,816950	-1,464130	-0,928526
H	-0,042952	-1,727370	-1,883896
H	-0,539158	-2,920421	-0,318571

Estrutura do TS_a001 (Å)

Nome da Estrutura: TS_a001

Cálculo de otimização: ω B97X-D3/def2-TZVP Energia = -139,03181330 E_h

N	1,169632	-0,054155	0,161876
N	-0,059237	-0,637377	-0,243488
B	-1,344699	0,322867	0,118637
H	-0,090341	-0,806374	-1,246595
H	-0,145228	-1,530162	0,230910
H	2,044890	-0,489888	-0,559915
H	1,095975	0,923120	-0,129778
H	-1,312350	0,490646	1,314269
H	-1,140247	1,330806	-0,530578
H	-2,301496	-0,314123	-0,268015
H	2,547665	-0,710178	-1,354023

Estrutura do TS_a002 (Å)

Nome da Estrutura: TS_a002

Cálculo de otimização: ω B97X-D3/def2-TZVP Energia = -139,03094711 E_h

N	1,214518	-0,068792	0,195309
N	-0,059066	-0,573851	-0,231568
B	-1,380914	0,319763	0,101976
H	0,018114	-0,768500	-1,225990
H	-0,166409	-1,478463	0,223369
H	1,351559	0,974173	-0,477911
H	1,003085	0,349520	1,106662
H	-1,317020	0,507865	1,302020
H	-1,265436	1,331609	-0,554938
H	-2,317510	-0,377668	-0,227075
H	1,212772	1,805035	-0,888743

Estrutura do TS_b001 (Å)

Nome da Estrutura: TS_b001

Cálculo de otimização: ω B97X-D3/def2-TZVP Energia = -139,04465549 E_h

N	-1,378550	0,026479	-0,039984
N	-0,017792	0,506497	0,010682
B	1,113717	-0,614087	-0,056218
H	0,090507	1,128341	-0,790874
H	0,056970	1,096645	0,834055
H	-1,467103	-0,384356	-0,967489
H	-1,395462	-0,763583	0,598987
H	0,822323	-1,517040	0,686840
H	0,813880	-0,926649	-1,457214
H	2,199720	-0,098488	0,007936
H	0,352377	-0,730600	-2,292632

Estrutura do TS_b002 (Å)

Nome da Estrutura: TS_b002

Cálculo de otimização: ω B97X-D3/def2-TZVP Energia = -139,04465495 E_h

N	-1,382900	0,090194	0,077937
N	-0,006585	0,509539	-0,042621
B	1,072097	-0,662977	-0,088756
H	0,044828	1,127191	-0,847398
H	0,181223	1,094164	0,772143
H	-1,477013	-0,673678	-0,585702
H	-1,433284	-0,350832	0,994368
H	2,175337	-0,195028	-0,203878
H	0,845714	-1,015992	1,316333
H	0,692180	-1,522160	-0,843636
H	0,446918	-0,831823	2,186115

Estrutura do TS_b003 (Å)

Nome da Estrutura: TS_b003

Cálculo de otimização: ω B97X-D3/def2-TZVP Energia = -139,04301313 E_h

N	-1,397485	-0,062271	0,029247
N	-0,049974	0,461765	0,009902
B	1,147814	-0,584910	-0,050117
H	0,003262	1,100947	-0,779736
H	0,044022	1,055532	0,830589
H	-1,45522	-0,660957	-0,789990
H	-1,414612	-0,706090	0,815444
H	1,106469	-1,161985	-1,108458
H	2,178641	0,404301	-0,048005
H	1,159127	-1,221313	0,974411
H	2,582561	1,326512	-0,031934

Estrutura do TS_b004 (Å)

Nome da Estrutura: TS_b004

Cálculo de otimização: ω B97X-D3/def2-TZVP Energia = -139,04146168 E_h

N	-1,357534	-0,077050	-0,026856
N	-0,044371	0,486218	-0,051705
B	1,147822	-0,585637	-0,124494
H	0,016518	1,091760	-0,864187
H	0,154895	1,064824	0,769447
H	-1,269247	-0,982574	0,417878
H	-1,967993	0,507035	0,531776
H	1,394974	-0,878829	-1,261631
H	2,100788	0,294255	0,449340
H	0,921918	-1,449209	0,687806
H	2,303659	1,134994	0,970671

Estrutura do TS_b005 (Å)

Nome da Estrutura: TS_b005

Cálculo de otimização: ω B97X-D3/def2-TZVP Energia = -139,04146083 E_h

N	-1,362464	-0,039349	-0,052247
N	-0,042208	0,501899	0,026536
B	1,136787	-0,585486	-0,030108
H	0,159784	1,166839	-0,725761
H	0,030837	1,011322	0,901545
H	-1,968983	0,611541	-0,536364
H	-1,288279	-0,889534	-0,597428
H	0,893706	-1,351447	-0,930565
H	2,096372	0,340605	-0,512097
H	1,389005	-1,005301	1,065458
H	2,305166	1,231500	-0,939853

Estrutura do TS_b006 (Å)

Nome da Estrutura: TS_b006

Cálculo de otimização: ω B97X-D3/def2-TZVP Energia = -139,03989510 E_h

N	-1,357566	0,046349	0,018726
N	-0,018951	0,533587	-0,066437
B	1,080372	-0,640082	-0,075315
H	0,125080	1,137664	-0,870400
H	0,160782	1,073553	0,784523
H	-1,995371	0,700712	-0,414667
H	-1,376798	-0,834655	-0,478994
H	2,124234	-0,176733	-0,456286
H	1,156137	-0,752205	1,343312
H	0,621063	-1,605254	-0,633610
H	1,004969	-0,336844	2,231270

Estrutura do TS_b007 (Å)

Nome da Estrutura: TS_b007

Cálculo de otimização: ω B97X-D3/def2-TZVP Energia = -139,03989463 E_h

N	-1,356132	-0,017342	-0,080575
N	-0,036316	0,516953	0,014929
B	1,108436	-0,608797	-0,076830
H	0,104836	1,120914	-0,799531
H	0,100057	1,069747	0,856258
H	-1,330827	-0,93026	0,355524
H	-2,010496	0,579615	0,407546
H	0,698633	-1,628188	0,420255
H	1,160615	-0,619230	-1,500845
H	2,140482	-0,130747	0,317924
H	0,975451	-0,149522	-2,354653

Estrutura do TS_c (Å)

Nome da Estrutura: TS_c

Cálculo de otimização: ω B97X-D3/def2-TZVP Energia = -139,03435382 E_h

N	-1,203172	-0,295121	0,163640
N	-0,039364	0,370973	-0,237997
B	1,362925	-0,361689	0,085842
H	-0,108146	0,640452	-1,215094
H	-0,022181	1,402122	0,295342
H	-1,715687	-0,639619	-0,635092
H	-0,916216	-1,066041	0,754376
H	1,356900	-1,334613	-0,644750
H	2,225888	0,445643	-0,179154
H	1,305198	-0,648321	1,264318
H	-0,053178	2,369865	0,703732

Estrutura composta derivada da reação R_a (Å)

Nome da Estrutura: P_a , NHNH_2BH_3

Cálculo de otimização: $\omega\text{B97X-D3/def2-TZVP}$ Energia = -137,88203245 E_h

N	1,044558	-0,082890	0,549858
N	-0,074743	-0,661319	-0,032796
B	-1,447600	0,312618	0,118843
H	0,118358	-0,827532	-1,014386
H	-0,343657	-1,537692	0,410948
H	0,813242	-0,041484	1,547556
H	-1,165136	1,359620	-0,405701
H	-2,284142	-0,339651	-0,467174
H	-1,616771	0,368367	1,318269

Estrutura composta derivada da reação R_b (Å)

Nome da Estrutura: P_b , $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{BH}_2$

Cálculo de otimização: $\omega\text{B97X-D3/def2-TZVP}$ Energia = -137,87974868 E_h

N	-1,450941	-0,110267	0,008885
N	-0,015276	0,246733	0,001420
B	1,019347	-0,922200	-0,064237
H	0,096392	0,880388	-0,783698
H	0,121918	0,812054	0,833278
H	-1,556440	-0,698521	-0,815015
H	-1,532018	-0,763767	0,784986
H	1,066849	-1,419584	-1,155703
H	1,100221	-1,509993	0,979270

Estrutura composta derivada da reação R_c (Å)

Nome da Estrutura: P_c , NH_2NHBH_3

Cálculo de otimização: $\omega\text{B97X-D3/def2-TZVP}$ Energia = -137,91178643 E_h

N	-1,129867	-0,296425	0,086888
N	-0,008029	-0,213593	-0,615207
B	1,393640	-0,468322	0,013372
H	-0,142912	0,180699	-1,535902
H	-1,994038	-0,419914	-0,417073
H	-1,009595	-0,814960	0,945085
H	2,008004	-1,148541	-0,785147
H	1,926303	0,618460	0,155077
H	1,178181	-1,031080	1,072255

FOLHA DE REGISTRO DO DOCUMENTO

1. CLASSIFICAÇÃO/TIPO DM	2. DATA 23 de fevereiro de 2024	3. DOCUMENTO N° DCTA/ITA/DM-011/2024	4. N° DE PÁGINAS 114
5. TÍTULO E SUBTÍTULO: Estudo Termoquímico e Cinético do Complexo Hidrazina Borano como Alternativa à Hidrazina: o Sistema Reacional $N_2H_4BH_3 + H$			
6. AUTOR(ES): Augusto Ribeiro Rodrigues			
7. INSTITUIÇÃO(ÕES)/ÓRGÃO(S) INTERNO(S)/DIVISÃO(ÕES): Instituto Tecnológico de Aeronáutica – ITA			
8. PALAVRAS-CHAVE SUGERIDAS PELO AUTOR: Complexo hidrazina borano; <i>Ab initio</i> ; Teoria do estado de transição.			
9. PALAVRAS-CHAVE RESULTANTES DE INDEXAÇÃO: Tratamentos termoquímicos; Hidrazina; Estrutura molecular; Espectros vibracionais; Cinética das reações; Propriedades termodinâmica; Física atômica; Física.			
10. APRESENTAÇÃO: <input checked="" type="checkbox"/> Nacional <input type="checkbox"/> Internacional ITA, São José dos Campos. Curso de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Física; Área de Física Atômica e Molecular. Orientador: Prof. Dr. Rene Felipe Keidel Spada. Defesa em 22/02/2024. Publicada em 2024.			
11. RESUMO: Este estudo investigou a viabilidade do complexo hidrazina borano ($N_2H_4BH_3$) como uma possível alternativa mais segura e eficiente à hidrazina (N_2H_4) para aplicações em missões espaciais como propelente. A hidrazina, embora seja notória por sua densidade energética e boas características propulsivas, enfrenta problemas relacionados à segurança de operação e toxicidade. Para superar essas limitações, a exploração da molécula $N_2H_4BH_3$ ganha relevância devido ao seu potencial energético, uma vez que armazena energia em ligações de hidrogênio e contém uma alta concentração de hidrogênio, além de ser derivada da hidrazina e com um fragmento comum. Ao unir princípios de física teórica e ciência da computação através de simulações, a pesquisa se concentrou na análise das propriedades termodinâmicas e cinéticas do $N_2H_4BH_3$ com hidrogênio atômico, exploradas por meio de três etapas elementares diferentes. Foram adotadas metodologias atuais da física computacional implementadas nos programas ORCA, Pilgrim e Q2DTor, como cálculos <i>ab initio</i> e teoria do funcional da densidade (DFT). Entre as reações examinadas, a abstração de hidrogênio do grupo borano (BH_3) apresentou a menor barreira adiabática, destacando-se como a reação mais favorável, corroborada por uma análise das frequências vibracionais, confirmação dos pontos estacionários através da coordenada de reação intrínseca, avaliação dos deslocamentos de cargas, comparação com outras propriedades energéticas e consideração de aproximações não harmônicas. Os coeficientes de velocidade foram calculados para um intervalo de temperaturas de 200 K a 2000 K e ajustados em uma equação de Arrhenius modificada, evidenciando que o $N_2H_4BH_3$ apresenta uma estabilidade cinética superior à da molécula N_2H_4 em temperaturas abaixo de 650 K. Esse é um estudo exploratório inicial, mas com resultados promissores das propriedades termoquímicas e cinéticas de $N_2H_4BH_3$, indicando seu potencial como substituto viável e possivelmente mais seguro para a hidrazina.			
12. GRAU DE SIGILO: <input checked="" type="checkbox"/> OSTENSIVO <input type="checkbox"/> RESERVADO <input type="checkbox"/> SECRETO			