

Cálculo acurado da entalpia de formação da molécula BePH

José Carlos Barreto de Lima^{1*} (PG), Fernando Rei Ornellas¹ (PQ) *jclima@iq.usp.br

¹Universidade de São Paulo, Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, Cidade Universitária, 05508-000, São Paulo, SP, Brasil.

Palavras Chave: Entalpia padrão de formação, CCSD(T)/aug-cc-pVnZ, Extrapolação CBS, BePH.

Introdução

O berílio é extensamente utilizado nas indústrias aeroespacial, nuclear, biomédica, eletrônica, bem como na produção de semicondutores.¹ Entretanto, há pouca informação sobre moléculas triatômicas contendo **Be** porque esses compostos são tóxicos.² Devido a isto, e em continuação ao esforço do grupo em caracterizar moléculas contendo berílio, este trabalho estudou teoricamente uma nova espécie química, a molécula **BePH**. Determinou-se a estrutura, o espectro no infravermelho e a entalpia de formação desta nova espécie.

Resultados e Discussão

A energia eletrônica e a correção ZPE foram obtidas no nível CCSD(T)/aug-cc-pVnZ ($n = 2, 3, 4$ e 5). A extrapolação da base foi estimada pela expressão de dois (**CBS1**) e três (**CBS2**) termos recomendada por Peterson *et al.*³, e a energia CBS foi calculada da média aritmética do resultado obtido por essas duas expressões. Os dados necessários para o cálculo do calor de formação da molécula de **BePH** são apresentados na tabela 1.

Tabela 1. Valores para a média da energia eletrônica total com extrapolação CBS ($E_{el.(CBSmédia)}$), variação da $E_{el.}$ ($\Delta E_{el.}$), correção caroço-valência (E_{cv}) e variação (ΔE_{cv}), variação da energia ZPE (ΔE_{ZPE}), bem como o resultado para o cálculo da energia de atomização do **BePH** (X^3A'') (ΣD_0) e sua respectiva entalpia padrão de formação a zero kelvin ($\Delta H_f(0K)$).

CONTRIBUIÇÃO	BePH
$E_{el.(CBSmédia)}^*$	-356,120153
$\Delta E_{el.}^{**}$	106,37
E_{cv}^*	-0,335870
ΔE_{cv}^{**}	0,57
ΔE_{ZPE}^{**}	4,97
ΣD_0^{**}	111,91
$\Delta H_f(0K)^{**}$	91,57

*Valores em hartree.

**Valores em kcal·mol⁻¹.

Calculou-se a correção caroço-valência otimizando a energia em CCSD(T) com os conjuntos de funções de base aug-cc-pWCVTZ⁴ para o **P**, aug-cc-pCVTZ⁴ para o **Be** e aug-cc-pVTZ para o **H**. A tabela 2 apresenta as energias utilizadas no cálculo dos termos da tabela 1, sendo que o calor de formação a zero kelvin para os átomos foram obtidos das tabelas JANAF.

Tabela 2. Valores da otimização em CCSD(T) para o **H**, **Be** e **P** e para **BePH**, bem como a energia CBS utilizando as expressões de um termo (E_{CBS1}) e dois termos (E_{CBS2}).

BASES	ENERGIA CCSD(T)*			
	H	Be	P	BePH
aVDZ	-0,499334	-14,616843	-340,798816	-356,061301
aVTZ	-0,499821	-14,618427	-340,810688	-356,102491
aVQZ	-0,499948	-14,618951	-340,828155	-356,113985
aV5Z	-0,499995	-14,619078	-340,829975	-356,117384
E_{CBS1}	-0,500022	-14,619151	-340,830936	-356,119354
E_{CBS2}	-0,500044	-14,619211	-340,831885	-356,120951

*Valores em hartree.

A geometria e as frequências harmônicas da molécula **BePH** foram obtidas e extrapoladas (**CBS2**). Para a geometria: $r_{BeP} = 2,068$ Å, $r_{PH} = 1,427$ Å e $\angle BePH = 88,9$ graus. Os valores foram coerentes com trabalhos teóricos para diatômicas BeP^5 ($r_{BeP} = 2,073$ Å), e experimentais PH^6 ($r_{PH} = 1,422$ Å). Para as frequências: PH (*str*) $\omega_e = 2351,0$ cm⁻¹, BeP (*str*) $\omega_e = 628,9$ cm⁻¹ e $BePH$ (*bnd*) $\omega_e = 495,5$ cm⁻¹. Valores também coerentes com resultados experimentais para diatômicas PH^6 $\omega_e = 2365,2$ cm⁻¹, e teóricos BeP^5 $\omega_e = 516,2$ cm⁻¹.

Conclusões

O estudo teórico da nova espécie **BePH** indicou que trata-se de uma molécula angular. Os resultados para a geometria e frequência mostraram-se coerentes quando comparados a parâmetros de espécies diatômicas. Cálculos acurados da energia de atomização e do calor de formação foram obtidos pela primeira vez na literatura. Espera-se portanto que esses dados venham a motivar a realização de trabalhos experimentais para caracterização desta molécula.

Agradecimentos

CAPES, FAPESP e IQ-USP.

¹ Kreiss, K.; Day, G. A. e Schuler, C. R. *Ann. Rev. Public. Health.* **2007**, 28, 259.

² McCleskey, T. M.; Buchner, V.; Field, R. W. e Scott, B. L. *Rev. Environ. Health.* **2009**, 24, 75.

³ Peterson, K. A.; Woon, D. E. e Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 7410.

⁴ Peterson, K. A. e Dunning Jr., T. H. *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 10548.

⁵ Ornellas, F. R. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2009**, 42, 185102.

⁶ Johnson, R. D. *NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database*, <http://srdata.nist.gov/cccbdb>, N101, R14 **2006**.