

Caracterização dos estados excitados dos isômeros HBeP e 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: isômeros HBeP - BePH, estados excitados, MRCI/aug-cc-pVTZ.

Introdução

Compostos de berílio possuem alta toxicidade, porém apresentam propriedades interessantes do ponto de vista tecnológico. Há aplicações em revestimento de reatores nucleares, catálises orgânicas e, inclusive, como reservatório de hidrogênio¹. Porém, há uma grande lacuna sobre esses compostos por haver relativamente poucos estudos experimentais. Este trabalho visa ampliar este conhecimento caracterizando os estados excitados de duas novas espécies: **HBeP** e **BePH**.

Resultados e Discussão

Os estados eletrônicos foram descritos no nível CASSCF/MRCI com funções de base de qualidade tripla-zeta. Numa descrição mais acurada a otimização da geometria também foi feita no nível CCSD(T)/aug-cc-pV5Z. A figura 1 apresenta os parâmetros estruturais obtidos.

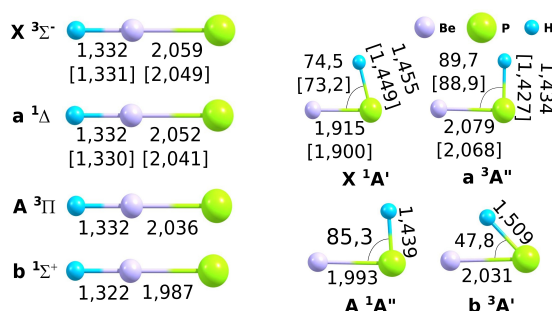


Figura 1. Geometrias (r , Å; $\angle$, °) dos estados fundamental e excitados dos isômeros HBeP e BePH otimizadas no nível MRCI/aug-cc-pVTZ. Resultados CCSD(T)/aV5Z são apresentados entre colchetes.

Foram calculadas as frequências harmônicas dos estados fundamental e excitados para ambos os isômeros. No nível MRCI, obteve-se para o estado fundamental da espécie **HBeP** ($X ^3\Sigma^-$): **HBe** $\omega_e(\text{str}) = 2124,2$ cm^{-1} , **BeP** $\omega_e(\text{str}) = 630,1$ cm^{-1} e **HBeP** $\omega_e(\text{bnd}) = 475,0$ cm^{-1} . Já para o primeiro estado excitado (**a $^1\Delta$**): **HBe** $\omega_e(\text{str}) = 2141,2$ cm^{-1} , **BeP** $\omega_e(\text{str}) = 646,0$ cm^{-1} e **HBeP** $\omega_e(\text{bnd}) = 467,6$ cm^{-1} . Resultados semelhantes foram obtidos no nível *coupled-cluster* para o estado fundamental da mesma molécula: **HBe** $\omega_e(\text{str}) = 2152,4$ cm^{-1} , **BeP** $\omega_e(\text{str}) = 637,9$ cm^{-1} e **HBeP** $\omega_e(\text{bnd}) = 478,6$ cm^{-1} . A espécie isovalente **HBeN**, investigada por Roberto-Neto *et al.*² no nível CISD/aVTZ, apresentou coerência para os valores de frequência: **HBe** $\omega_e(\text{str}) = 2238$ cm^{-1} e **HBeP** $\omega_e(\text{bnd}) = 586$ cm^{-1} .

35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Os parâmetros geométricos e vibracionais foram coerentes com trabalhos experimentais para a diatômica **HBe³**: $R_e = 1,343$ Å, $\omega_e(\text{str}) = 2060,8$ cm^{-1} ; e teóricos, no caso da diatômica **BeP⁴**: $R_e = 2,073$ Å, $\omega_e(\text{str}) = 617,9$ cm^{-1} . Para ambos os isômeros também foi obtida a energia de transição adiabática. Resultados para a espécie **HBeP** (tabela 1) são coerentes com os obtidos em outros trabalhos para espécies isovalentes e isoeletrônicas.

Tabela 1. Energias de transição adiabática (T_e , cm^{-1}) para o isômero linear **HBeP**, a espécie isoeletrônica **CNN** e a espécie isovalente **HBeN**, bem como algumas espécies isoeletrônicas lineares que também apresentam o estado fundamental $X ^3\Sigma^-$.

HBeP		CNN ⁵		HBeN ²	
estados	T_e	estados	T_e	estados	T_e
X $^3\Sigma^-$	0	X $^3\Sigma^-$	0	X $^3\Sigma^-$	0
A $^1\Delta$	6907	A $^1\Delta$	6859	A $^3\Pi$	8176
A $^3\Pi$	11387	B $^1\Sigma^+$	10814	a $^1\Sigma^+$	12096
B $^1\Sigma^+$	11808	A $^3\Pi$	23859	b $^1\Sigma^+$	14187

Estado X $^3\Sigma^-$ Moléculas Isoeletrônicas Lineares
HAIC⁶; HBSi⁷; HSiC⁸

Conclusões

Os parâmetros calculados permitem concluir que houve sucesso na caracterização dos estados eletrônicos fundamental e excitados dos isômeros HBeP e BePH. Houve coerência para os valores de geometria e frequência comparando com resultados experimentais e teóricos. Por fim, valores de energia de transição adiabática foram obtidos pela primeira vez na literatura, estando na mesma ordem de grandeza de espécies isovalente e isoeletrônica.

Agradecimentos

CAPES, CNPQ, FAPESP e IQ-USP.

¹ IARC Monographs, *Intern. Agenc. Res. Cancer*, **2007**, 58, 41.

² Roberto-Neto, O. e Ornellas, F. R. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 81.

³ Knight, J. L. B.; Brom, J. J. M. e Weltner, J. W. *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 1152.

⁴ Ornellas, F. R. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **2009**, 42, 185102.

⁵ Alves, T. V.; Aoto, Y. A. e Ornellas, F. R. *Mol. Phys.* **2010**, 129, 2061.

⁶ Tzeli, D. e Mavridis, A. *J. Chem. Phys. A* **2001**, 105, 1175.

⁷ Luke, B. T.; Pople, J. A.; Krogh-Jespersen, M. B.; Apeloig, Y.; Karni, M.; Chandrasekhar, J. e Schleyer, P. V. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 270.

⁸ Yang, J.; Qi, J.; Chen, M.; Zhang, Q. e Au, C. *Int. J. Mass Spectrom.* **2008**, 272, 165.