

MÉTODO DE CÁLCULO DE HIBRIDIZAÇÃO CÚBICA OU d^3fsp^3

Ilzemar Schneider

Departamento de Química - Centro de Ciências Naturais e Exatas
UFSM - Santa Maria, RS

RESUMO

O autor obteve as equações das funções de onda para a hibridização cúbica (d^3fsp^3) sem os habituais modelos matemáticos. Baseou-se, apenas, na aplicação das regras previstas pela Mecânica Quântica que regem o princípio da construção de orbitais híbridos.

Isto só foi possível por causa da alta simetria (Oh) desta hibridização e pela equidistância de todos os orbitais atômicos participantes em relação a estrutura híbrida proposta.

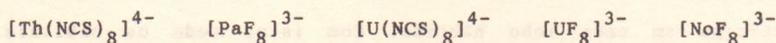
SUMMARY

The author obtained the equations of wave functions to the cubic hybridization (d^3fsp^3) by using no habitual matemathic calculations.

It's bases only on the aplication of the usually regels of Quantun Mecanics involving the Principle of hybrid orbitals construction. Which is possible because the high symmetry (Oh) of this hybridization and because all atomic orbitals envolved are equidistand from the center of the hybrid structure proposed.

INTRODUÇÃO

Encontra-se, na literatura, várias referências a compostos metálicos da série dos Actinídios de número de coordenação oito, com geometria cúbica e simetria Oh. Pode-se citar, como exemplos, os seguintes ânions destes compostos¹⁻²:



ORGEL³ cita, também, a possibilidade de ocorrer a hibridização cúbica, sem no entanto, abordar as equações de onda correspondentes ou referiri-se a um exemplo.

Ao associar-se as idéias nestas referências bibliográficas

e examinar-se a estrutura eletrônica de ${}_{90}\text{Th}^{4+}$, ${}_{91}\text{Pa}^{5+}$, ${}_{92}\text{U}^{4+}$, ${}_{92}\text{U}^{5+}$ e ${}_{102}\text{No}^{5+}$ verifica-se, claramente, que é possível atingir um estado excitado favorável a esta hibridização com a participação de um orbital 5f, um orbital 6s, três orbitais 6p e três orbitais 6d. Com base nestes fatos pretende-se, neste trabalho, verificar a possibilidade de efetuar os cálculos de equações de onda, correspondentes a estas estruturas híbridas, para obter a geometria cúbica.

MÉTODOS

O método consiste em aplicar as regras referentes ao cálculo, previsto pela Mecânica Quântica, conforme o princípio da construção dos orbitais híbridos⁴⁻⁵⁻⁶.

Para tornar o cálculo relativamente fácil é fundamental uma escolha adequada quanto à orientação espacial dos orbitais atômicos participantes, uma vez que, existe mais de uma possibilidade. Fez-se, então, a seguinte opção: dxy dxz dyz fxyz s px py pz. A razão desta opção é que todos estes orbitais citados podem ser classificados em três grupos, sendo que, em cada grupo os orbitais atômicos são equidistantes dos lobos híbridos resultantes, ver FIGURAS 2-3-4-5. Cada grupo, em separado, produziria lobos híbridos situados nos vértices de um cubo imaginário. Logicamente, os três grupos de orbitais atômicos interagindo simultaneamente, com uma distribuição sincrônica e adequada para os sinais + e - das funções de onda, produzirão uma hibridização de geometria cúbica. Consequentemente, cada orbital atômico sofre uma equipartição em relação a fração de campo que participa em cada lobo híbrido. Com isto, todos os orbitais atômicos participantes possuem o mesmo valor ($1/2\sqrt{2}$) para o coeficiente de normalização, em todas as equações das funções de onda híbridas.

As figuras 2-3-4-5 demonstram estas condições, onde o sistema híbrido proposto e os orbitais atômicos participantes já divididos nos três grupos referidos, estão inscritos em cubos

para uma melhor visualização tridimensional.

Dada a situação descrita, que foi possível por causa da alta simetria da hibridização cúbica (Oh), basta observar corretamente os sinais, positivo ou negativo, nas funções de onda atômicas, para obter-se as seguintes equações para as funções de onda híbridas. Logicamente, os sistemas de coordenadas cartesianas e polares esféricas não podem ser alterados.

$$\psi_1 = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\psi_s + \psi_{px} + \psi_{py} + \psi_{pz} + \psi_{dxy} + \psi_{dxz} + \psi_{dyz} + \psi_{fxyz})$$

$$\psi_2 = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\psi_s + \psi_{px} + \psi_{py} - \psi_{pz} + \psi_{dxy} - \psi_{dxz} - \psi_{dyz} - \psi_{fxyz})$$

$$\psi_3 = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\psi_s + \psi_{px} - \psi_{py} + \psi_{pz} - \psi_{dxy} + \psi_{dxz} - \psi_{dyz} - \psi_{fxyz})$$

$$\psi_4 = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\psi_s + \psi_{px} - \psi_{py} - \psi_{pz} - \psi_{dxy} - \psi_{dxz} + \psi_{dyz} + \psi_{fxyz})$$

$$\psi_5 = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\psi_s - \psi_{px} + \psi_{py} + \psi_{pz} - \psi_{dxy} - \psi_{dxz} + \psi_{dyz} - \psi_{fxyz})$$

$$\psi_6 = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\psi_s - \psi_{px} + \psi_{py} - \psi_{pz} - \psi_{dxy} + \psi_{dxz} - \psi_{dyz} + \psi_{fxyz})$$

$$\psi_7 = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\psi_s - \psi_{px} - \psi_{py} + \psi_{pz} + \psi_{dxy} - \psi_{dxz} - \psi_{dyz} + \psi_{fxyz})$$

$$\psi_8 = \frac{1}{2\sqrt{2}} (\psi_s - \psi_{px} - \psi_{py} - \psi_{pz} + \psi_{dxy} + \psi_{dxz} + \psi_{dyz} - \psi_{fxyz})$$

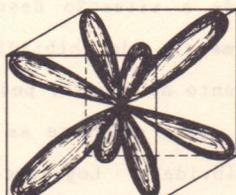
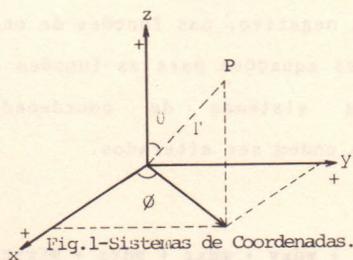


Fig.2-Híbrido $d^3 fsp^3$ proposto.

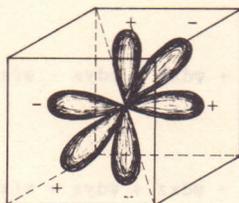


Fig.3-Orbitais
 $p_x p_y p_z$

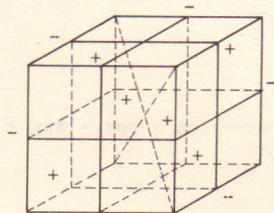


Fig.4-Orbitais
 $d_{xy} d_{xz} d_{yz}$

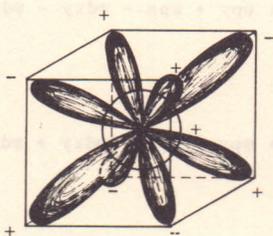
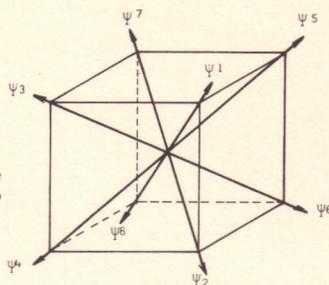


Fig.5-Orbitais
 $f_{xyz} s$

OBSERVAÇÕES:

- Os orbitais d estão representados por planos que os contêm.
- Os sinais + e - indicados nas figuras 3-4-5, invertem-se com a troca de amplitude na função de onda;
- O orbital f_{xyz} possui a mesma geometria e a mesma localização espacial que o híbrido proposto.

Fig. 6 - Ordem espacial de cada lobo híbrido $d^3_{fsp^3}$.



RESULTADO

Após a análise e a interpretação das oito equações das funções de onda híbridas $4-5-6-7$, obtém-se a localização espacial respectiva dos oito lobos da hibridização cúbica ou $d^3_{fsp^3}$ conforme indicação na FIGURA 6.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 COTTON, F. A. and WILKINSON, G.; Advanced Inorganic Chemistry; 5th ed.; John Wiley & Sons; New York (1988) p. 980.
- 2 WELLS, A. F.; Structural Inorganic Chemistry; 5th ed.; Oxford University Press; New York (1984) p. 1248.
- 3 ORGEL, L. E.; Introdução à Química dos Metais de Transição; Edgard Blücher Ltda; (1970) p. 18.
- 4 DURRANT, P. J. and DURRANT, B.; Introduction to Advanced Inorganic Chemistry; Longmans, Green and Co. Ltda.; London (1986) p. 145.
- 5 SCHNEIDER, I.; Química Quântica, Meridional EMMA, Porto Alegre, (1976) p. 88.
- 6 SCHNEIDER, I.; Química Nova; (1989) 12. p. 224.
- 7 SCHNEIDER, I.; Química Nova; (1979) 2. p.168.



Fig. 2 - Diagrama de um cristal de sal com uma estrutura cúbica.

RESULTADOS

Os resultados da investigação são apresentados nas tabelas 1 e 2. Os dados mostram que a estrutura cristalina é cúbica com uma constante de rede de 0,356 nm. A análise dos dados indica que a estrutura é consistente com a teoria proposta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GILBERT, R. A. and WILSON, G. J. *Journal of Chemical Physics*, 1937, 5, 273.
 2. GILBERT, R. A. *Journal of Chemical Physics*, 1938, 6, 237.
 3. GILBERT, R. A. *Journal of Chemical Physics*, 1939, 7, 273.
 4. GILBERT, R. A. *Journal of Chemical Physics*, 1940, 8, 237.
 5. GILBERT, R. A. *Journal of Chemical Physics*, 1941, 9, 273.
 6. GILBERT, R. A. *Journal of Chemical Physics*, 1942, 10, 237.
 7. GILBERT, R. A. *Journal of Chemical Physics*, 1943, 11, 273.
 8. GILBERT, R. A. *Journal of Chemical Physics*, 1944, 12, 237.
 9. GILBERT, R. A. *Journal of Chemical Physics*, 1945, 13, 273.
 10. GILBERT, R. A. *Journal of Chemical Physics*, 1946, 14, 237.