

Visualização de Orbital Atômico e Molecular

Prof. Dr. Cássio Sanguini Sergio

Departamento de Física, Universidade Federal de Roraima

Boa Vista, 23 de novembro de 2020

Conteúdo

1	Introdução	1
2	Os elementos de trabalho	4
3	A ocupação de orbitais	5
4	O código fonte	6
5	Os orbitais atômicos	9
6	Os orbitais moleculares	11
7	Conclusão	13

1 Introdução

Os físicos chamam a função que representa um elétron confinado em um potencial central de função de onda. Os químicos preferem chamar essa mesma função de orbital.

É importante conhecer as duas linguagens: se expressar através das funções de onda e por meio dos orbitais. Por exemplo, a soma das funções de onda $\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_{21-1} -$

ψ_{211}), sendo:

$$\psi_{21-1} = \frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{\frac{5}{2}} r e^{-Zr/2a} \sin \theta e^{-i\phi}, \quad (1)$$

$$\psi_{211} = -\frac{1}{\sqrt{64\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{\frac{5}{2}} r e^{-Zr/2a} \sin \theta e^{i\phi}, \quad (2)$$

é o orbital $2p_x$:

$$2p_x = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{\frac{5}{2}} r e^{-Zr/2a} \sin \theta \cos \phi. \quad (3)$$

Já o orbital $2p_y$ é a superposição das funções de onda $\frac{i}{\sqrt{2}}(\psi_{21-1} + \psi_{211})$:

$$2p_y = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{\frac{5}{2}} r e^{-Zr/2a} \sin \theta \sin \phi. \quad (4)$$

E, o orbital $2p_z$ é a própria função de onda ψ_{210} , ele não é fruto de superposição:

$$2p_z = \frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{Z}{a} \right)^{\frac{5}{2}} r e^{-Zr/2a} \cos \theta. \quad (5)$$

Ademais, as funções de onda ψ_{211} e ψ_{21-1} são chamadas de orbitais $2p_{+1}$ e $2p_{-1}$, respectivamente (Peter Atkins, 2011).

No geral, a função de onda é escrita como ψ_{nlm} , onde: n é o número quântico principal, l é o momento angular orbital, e m é a projeção do momento angular orbital no eixo z . Assim, as funções de onda ψ_{211} , ψ_{210} e ψ_{21-1} possuem $n = 2$, $l = 1$ e projeções $m = 1, 0, -1$, respectivamente.

Do ponto de vista dos orbitais, os números l recebem nomes especiais, dados pela convenção de espectroscopia atômica:

$$\begin{aligned}
l = 0 &\implies s, \\
l = 1 &\implies p, \\
l = 2 &\implies d, \\
l = 3 &\implies f, \\
l = 4 &\implies g, \\
l = 5 &\implies h.
\end{aligned} \tag{6}$$

Por isso, os orbitais s são orbitais de momento angular orbital $l = 0$, os orbitais p são orbitais de momento angular orbital $l = 1$, e assim por diante.

Percebe-se que as equações (3), (4) e (5) são funções de três variáveis, pois a distância do elétron ao núcleo depende das coordenadas do elétron em relação ao núcleo:

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}. \tag{7}$$

Os ângulos θ e ϕ também dependem das coordenadas do elétron em relação ao núcleo:

$$\begin{aligned}
\theta &= \arccos(z/r), \\
\phi &= \arctan(y/x).
\end{aligned} \tag{8}$$

O artigo foi escrito com o objetivo de compartilhar a técnica computacional envolvida na visualização de funções com 3 variáveis. Como todos sabem, para se graficar uma função com 3 variáveis necessitaríamos de um espaço com 4 eixos: 3 eixos para as variáveis (x, y, z) , e um quarto eixo para se colocar os valores da função $f(x, y, z)$. Fica claro que não há possibilidade de graficar esse tipo de função da mesma maneira que graficamos uma função com 2 variáveis: utilizando 2 eixos para as variáveis (x, y) , e um terceiro eixo com o valor da função $f(x, y)$.

No caso das funções com 3 variáveis, deve-se utilizar métodos de visualização volumétrica, os quais criam uma superfície no espaço, de pontos (x, y, z) , sendo que, ao percorrer essa superfície, a função $f(x, y, z)$ é uma constante. Em outras palavras, contrói-se uma superfície tridimensional na qual $f(x, y, z) = \alpha$, sendo α

um parâmetro. As superfícies de contorno tridimensionais assim construídas são chamadas isosuperfícies.

Vamos utilizar como método de visualização de isosuperfícies, o algoritmo dos cubos marchando (*marching cubes algorithm*), desenvolvido por Lorensen e Cline (Willian E. Lorensen, 1987). Este algoritmo faz parte do utilitário `contour3d`, do pacote `misc3d`, desenvolvido por Feng and Tierney para a linguagem de programação R (Dai Feng, 2008).

2 Os elementos de trabalho

Antes de começarmos a fazer os gráficos dos orbitais, vamos entender os elementos de trabalho.

Estudaremos a estrutura eletrônica da molécula de hidrogênio, H_2 , formada por 2 núcleos de hidrogênio e por 2 elétrons. Os núcleos serão identificados por núcleo a e núcleo b , e os elétrons por elétron 1 e elétron 2.

A figura 1 mostra a geometria do problema. Os núcleos foram colocados sobre o eixo z e estão separados pela distância R . As distâncias dos elétrons $i = 1, 2$ até os núcleos a e b são representadas pelos vetores \mathbf{r}_{ai} e \mathbf{r}_{bi} , de módulos:

$$\begin{aligned} r_{bi} &= \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + (z_i - R)^2}, \\ r_{ai} &= \sqrt{x_i^2 + y_i^2 + z_i^2}. \end{aligned} \tag{9}$$

Os ângulos que os elétrons $i = 1, 2$ fazem com o eixo z , são:

$$\begin{aligned} \theta_{bi} &= \arccos [(z_i - R)/r_{bi}], \\ \theta_{ai} &= \arccos [z_i/r_{ai}]. \end{aligned} \tag{10}$$

Os ângulos que os elétrons $i = 1, 2$ fazem com o eixo x , são:

$$\begin{aligned} \phi_{bi} &= \arctan (y_i/x_i), \\ \phi_{ai} &= \arctan (y_i/x_i). \end{aligned} \tag{11}$$

Nota: Os ângulos (11) não aparecem na figura 1.

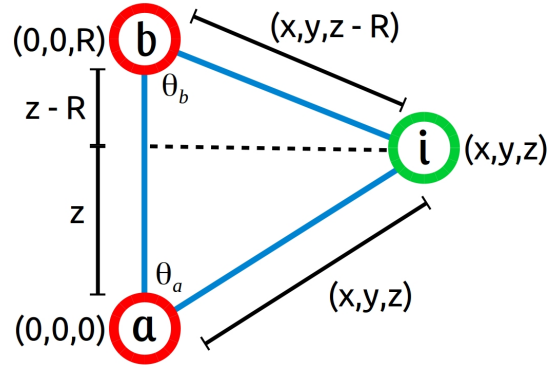


Figura 1: Distâncias e ângulos dos elétrons $i = 1, 2$ em relação aos núcleos a e b .

3 A ocupação de orbitais

O elétron 1 pode ocupar o orbital atômico do núcleo a . Vamos representar essa ocupação dizendo que $\psi_a(1)$. Se o elétron 1 está no orbital do núcleo a , é possível que o elétron 2 esteja no orbital do núcleo b , então, é possível escrever $\psi_b(2)$. Esta maneira de ocupar os orbitais dos átomos de hidrogênio proporciona que o orbital da molécula de H_2 seja:

$$\Psi = \psi_a(1)\psi_b(2). \quad (12)$$

Todavia, também é possível que o elétron 2 ocupe o orbital atômico do núcleo a e o elétron 1 ocupe o orbital do núcleo b , então, também é possível escrever $\psi_a(2)$ e $\psi_b(1)$, respectivamente. Esta nova configuração viabiliza que o H_2 tenha o seguinte orbital molecular:

$$\Psi = \psi_a(2)\psi_b(1). \quad (13)$$

Visto que (12) e (13) são igualmente prováveis, o orbital molecular total do H_2 deve ser a superposição das funções de onda de cada possibilidade (Peter Atkins, 2011):

$$\Psi = \psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_a(2)\psi_b(1). \quad (14)$$

Nota: A equação acima não está normalizada.

Vamos entender como utilizar a equação (14). A ideia é atribuir orbitais eletrônicos ao redor dos núcleos a e b . Vamos supor que $\psi_a = 2p_z$ e que $\psi_b = 2p_z$. Substituindo a fórmula (5) em (14), e deixando de lado a constante $\frac{1}{\sqrt{32\pi}} \left(\frac{1}{a}\right)^{\frac{5}{2}}$, tem-se:

$$\begin{aligned}\Psi = & r_{a1}e^{-r_{a1}/2a} \cos \theta_{a1} \times r_{b2}e^{-r_{b2}/2a} \cos \theta_{b2} \\ & + r_{a2}e^{-r_{a2}/2a} \cos \theta_{a2} \times r_{b1}e^{-r_{b1}/2a} \cos \theta_{b1}.\end{aligned}\tag{15}$$

Nota: Como estamos trabalhando com hidrogênios, $Z = 1$.

As distâncias são determinadas pelas fórmulas (9):

$$\begin{aligned}r_{a1} &= \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + z_1^2}, \\ r_{b2} &= \sqrt{x_2^2 + y_2^2 + (z_2 - R)^2}, \\ r_{a2} &= \sqrt{x_2^2 + y_2^2 + z_2^2}, \\ r_{b1} &= \sqrt{x_1^2 + y_1^2 + (z_1 - R)^2}.\end{aligned}\tag{16}$$

Já os ângulos são calculados pelas equações (10):

$$\begin{aligned}\theta_{a1} &= \arccos [z_1/r_{a1}], \\ \theta_{b2} &= \arccos [(z_2 - R)/r_{b2}], \\ \theta_{a2} &= \arccos [z_2/r_{a2}], \\ \theta_{b1} &= \arccos [(z_1 - R)/r_{b1}].\end{aligned}\tag{17}$$

4 O código fonte

Estamos com as ferramentas necessárias para dar início à escrita do código que vai gerar os gráficos das isosuperfícies.

A ideia central é fazer uma malha de pontos (x, y, z) com três comandos `seq(-10,10,length=101)`, para alimentar as fórmulas dos orbitais. Depois, escrever uma função com o comando `function()` que vai conter as fórmulas dos orbitais e, em seguida, chamar o comando `contour3d` que se encarregará de fazer as isosuperfícies.

```
#Construção da malha espacial de pontos
```

```
x <- seq(-17,18,length=101)
```

```
y <- seq(-16,19,length=101)
```

```
z <- seq(-15,20,length=101)
```

```
#Função que contém as fórmulas dos orbitais
```

```
OrbM0 <- function(x,y,z) {
```

```
  x1 <- x
```

```
  y1 <- y
```

```
  z1 <- z
```

```
  R <- 1.4
```

```
  r_b1 <- sqrt(x1^2 + y1^2 + (z1-R)^2)
```

```
  theta_b1 <- acos( (z1-R)/r_b1 )
```

```
  phi_b1 <- atan2(y1,x1)
```

```
  x2 <- x
```

```
  y2 <- y
```

```
  z2 <- z
```

```
  r_b2 <- sqrt(x2^2 + y2^2 + (z2-R)^2)
```

```
  theta_b2 <- acos( (z2-R)/r_b2 )
```

```
  phi_b2 <- atan2(y2,x2)
```

```
  r_a1 <- sqrt(x1^2 + y1^2 + z1^2)
```

```
  theta_a1 <- acos(z1/r_a1)
```

```
  phi_a1 <- atan2(y1, x1)
```

```
  r_a2 <- sqrt(x2^2 + y2^2 + z2^2)
```

```
  theta_a2 <- acos(z2/r_a2)
```

```
  phi_a2 <- atan2(y2, x2)
```

```
b1 <- exp(-r_b1 ) /sqrt( pi) #1s
```

```
b2 <- exp(-r_b2 ) /sqrt( pi) #1s
```

```
a1 <- exp(-r_a1 ) /sqrt( pi) #1s
```

```

a2 <- exp(-r_a2 ) /sqrt( pi) #1s

b1 <- (2 - r_b1) * exp(-r_b1/2) /sqrt(32*pi) #2s
b2 <- (2 - r_b2) * exp(-r_b2/2) /sqrt(32*pi) #2s
a1 <- (2 - r_a1) * exp(-r_a1/2) /sqrt(32*pi) #2s
a2 <- (2 - r_a2) * exp(-r_a2/2) /sqrt(32*pi) #2s

b1 <- cos(theta_b1) * r_b1 * exp(-r_b1/2) /sqrt(32*pi) #2pz
b2 <- cos(theta_b2) * r_b2 * exp(-r_b2/2) /sqrt(32*pi) #2pz
a1 <- cos(theta_a1) * r_a1 * exp(-r_a1/2) /sqrt(32*pi) #2pz
a2 <- cos(theta_a2) * r_a2 * exp(-r_a2/2) /sqrt(32*pi) #2pz

b1 <- sin(theta_b1)*cos(phi_b1) * r_b1 * exp(-r_b1/2) /sqrt(32*pi) #2px
b2 <- sin(theta_b2)*cos(phi_b2) * r_b2 * exp(-r_b2/2) /sqrt(32*pi) #2px
a1 <- sin(theta_a1)*cos(phi_a1) * r_a1 * exp(-r_a1/2) /sqrt(32*pi) #2px
a2 <- sin(theta_a2)*cos(phi_a2) * r_a2 * exp(-r_a2/2) /sqrt(32*pi) #2px

a1 #Fórmula do orbital atômico
a1 * b2 + a2 * b1 #Fórmula do orbital molecular
}

contour3d(OrbMO, x,y,z, level=0.001) #Construção da isosuperfície

```

O programa é bem flexível, pode-se comentar linhas para gerar isosuperfícies das mais variadas: observe que há o bloco do orbital *1s*, *2s*, *2pz* e *2px*. Lembrando que em R, os comentários são feitos com #. Há duas opções de gráficos: (1) pode-se graficar o orbital atômico, deixando a linha `a1` ativa; ou (2) pode-se graficar o orbital molecular, deixando a linha `a1*b2+a2*b1` ativa. É o vamos fazer a partir de agora.

5 Os orbitais atômicos

Para graficar os orbitais atômicos, deve-se comentar a linha `a1*b2+a2*b1`. Ademais, deve-se deixar ativo apenas o bloco do orbital que se deseja graficar. Por exemplo, para graficar o orbital atômico $1s$, deve-se comentar os blocos $2s$, $2p_z$, $2p_x$ (colocando `#` na frente de cada linha).

As figuras 2, 3, 4 e 5, apresentam os orbitais atômicos $1s$, $2s$, $2p_z$ e $2p_x$ do hidrogênio, respectivamente.

Por causa da fórmula do orbital $2s$ apresentar o termo $(2 - r)$, seu gráfico mostra duas cascas, enquanto que o gráfico do orbital $1s$ apresenta somente uma.

Na visualização dos orbitais $2p_z$ e $2p_x$, foi utilizada a técnica de disparar várias isosuperfícies concêntricas. Isso é feito atribuindo valores à opção `level` do comando `contour3d`. Como o máximo e o mínimo desses orbitais ocorrem entre $(-0,07$ e $0,07)$, foi escolhido os seguintes valores:

```
cut <- c(-0.06, -0.04, -0.02, 0.02, 0.04, 0.06)
contour3d(OrbMO, x,y,z, level=cut)
```

Nota: Confira no artigo (Dai Feng, 2008) mais exemplos de como utilizar o pacote `misc3d` e seu poderoso comando `contour3d`.

Fica claro que o orbital $2p_z$ aponta para o eixo z , e o $2p_x$ para o eixo x .

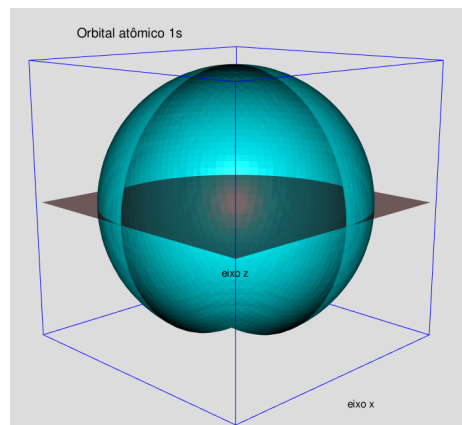


Figura 2: Núcleo de hidrogênio exibindo orbital $1s$.

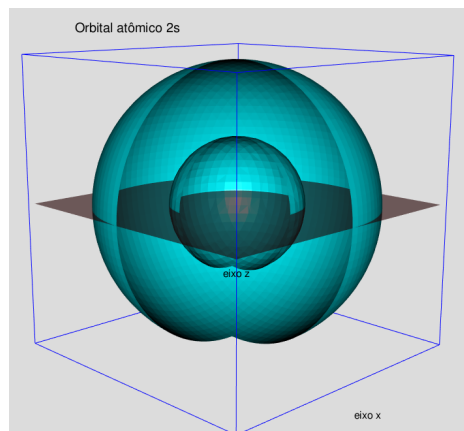


Figura 3: Núcleo de hidrogênio exibindo orbital 2s.

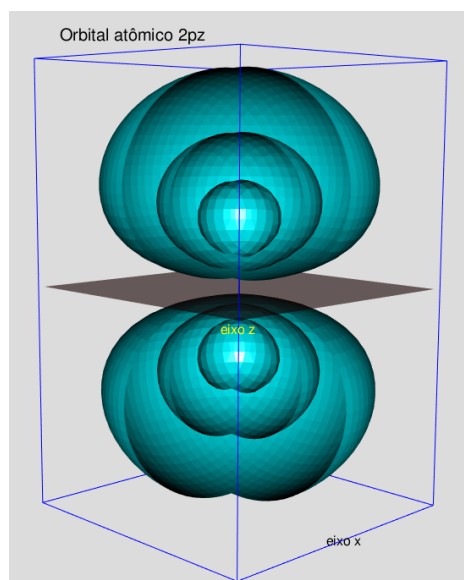


Figura 4: Núcleo de hidrogênio exibindo orbital $2p_z$: 3 isosuperfícies.

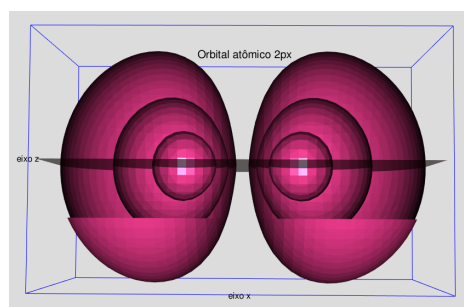


Figura 5: Núcleo de hidrogênio exibindo orbital $2p_x$: 3 isosuperfícies.

6 Os orbitais moleculares

Agora, para graficar os orbitais moleculares, deve-se comentar a linha **a1**. Ademais, deve-se novamente deixar ativo apenas o bloco do orbital que se deseja graficar.

O valor experimental da distância entre os núcleos a e b , da molécula de hidrogênio, é $R = 1,40 a_0$, segundo (Peter Atkins, 2011).

Nota: Os orbitais estão sendo graficados ajustando $a_0 = 1$ para efeito de simplificação.

As figuras 6, 7, 8 e 9, apresentam os orbitais moleculares da molécula de hidrogênio, com os núcleos a e b exibindo: ambos 1s (1s1s); ambos 2s (2s2s); ambos $2p_z$ ($2p_z2p_z$); e ambos $2p_x$ ($2p_x2p_x$).

Nota: Os casos $2p_z2p_z$ e $2p_x2p_x$ apresentam 3 isosuperfícies concêntricas.

Planos cortando a localização dos núcleos também foram graficados: para o núcleo a , o plano é $(x, y, 0)$, e para o núcleo b , (x, y, R) . Os comandos para graficar os planos são:

```
planes3d(0,0,1, d=-1.4, col="red", alpha=0.6) #Plano sobre o núcleo "b"
planes3d(0,0,1, d= 0.0, col="red", alpha=0.6) #Plano sobre o núcleo "a"
```

O orbital molecular do caso 1s1s apresenta apenas 1 casca, enquanto que o do caso 2s2s, 3 cascas: decorrente da multiplicação de termos $(2 - r_a)$ e $(2 - r_b)$.

A ligação efetuada pelo orbital molecular $2p_z2p_z$ é predominantemente na direção do eixo z , enquanto que a do $2p_x2p_x$ é na direção do eixo x .

Vale ressaltar que, em um ambiente natural, é atípico a molécula de hidrogênio estar excitada a ponto de seus elétrons ocuparem o orbital molecular $2p_z2p_z$, ou $2p_x2p_x$. É comum que ela se encontre no estado fundamental: quando os 2 elétrons ocupam o orbital molecular 1s1s. Já em um ambiente agitado, a molécula de hidrogênio pode ir para o primeiro estado excitado: construído com um elétron ocupando o orbital atômico 1s, e o outro elétron, o 2s, resultando na configuração molecular 1s2s. Este orbital misto também é possível de ser graficado acrescentando o seguinte bloco ao código fonte (ver figura 10):

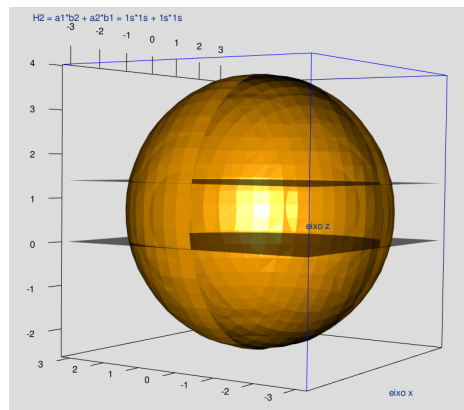


Figura 6: H₂: Núcleos a e b na configuração 1s1s.

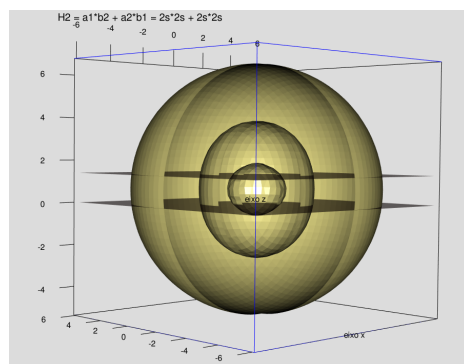


Figura 7: H₂: Núcleos a e b na configuração 2s2s.

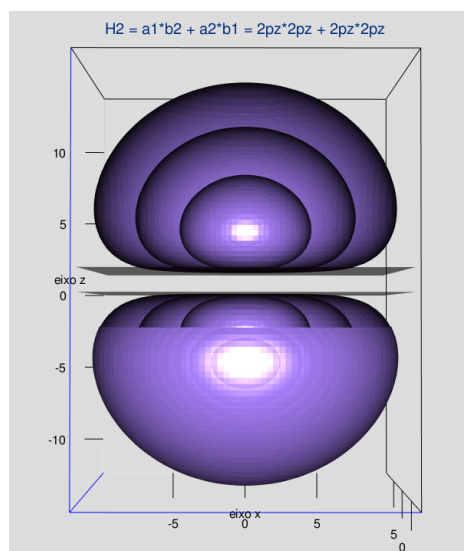


Figura 8: H₂: Núcleos a e b na configuração 2p_z2p_z: 3 isosuperfícies.

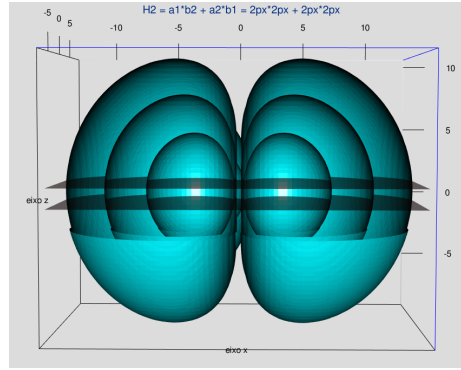


Figura 9: H_2 : Núcleos a e b na configuração $2p_x 2p_x$: 3 isosuperfícies.

```

b1 <- (2 - r_b1) * exp(-r_b1/2) /sqrt(32*pi) #2s
b2 <- (2 - r_b2) * exp(-r_b2/2) /sqrt(32*pi) #2s
a1 <- exp(-r_a1) /sqrt(pi) #1s
a2 <- exp(-r_a2) /sqrt(pi) #1s

```

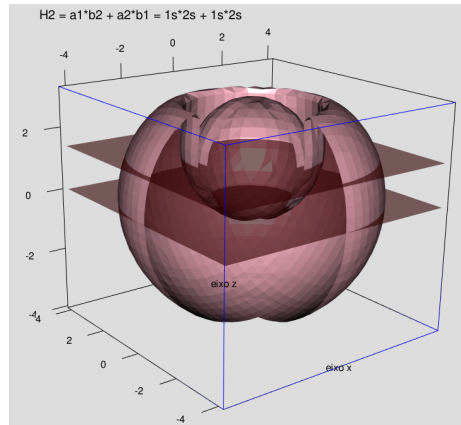


Figura 10: Molécula de hidrogênio na configuração $1s 2s$.

7 Conclusão

A visualização de funções com 3 variáveis é um problema gráfico que exige técnicas computacionais avançadas. Com a pesquisa do artigo (Dai Feng, 2008), pude notar que seria possível visualizar orbitais atômicos e moleculares utilizando a linguagem

R. O código fonte compartilhado é flexível e pode ser implementado para outras situações.

Referências

Dai Feng, L. T. (2008). *Computing and Displaying Isosurfaces in R*. *Jornal of Statistical Software*, Volume 28 (1), September.

Peter Atkins, R. F. (2011). *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, ISBN 978-0-19-954142-3, 5th edition.

Willian E. Lorensen, H. E. C. (1987). *Marching cubes: A high resolution 3D surface construction algorithm*. *Computer Graphics*, Volume 21 (4), July.