

## Método de Hückel – Método Semi-Empírico

A equação de Schrödinger para moléculas não pode ser exatamente resolvida. Isto ocorre porque a equação exata não é separável. Uma estratégia é de assumirmos que podemos permitir de escrever uma forma aproximativa de equação de Schrödinger para moléculas e principalmente que esta nova equação de Schrödinger se torne separável. E há então de procurar como resolveremos esta equação separável. O método de Hückel é uma possibilidade e de campo autoconsistente é um outro.

### Elaboração

Separação  $\sigma - \pi$

Para o tratamento de moléculas com elétrons  $\pi$  é possível escrever o Hamiltoniano total como:

$$H = H_{\pi} + H_{\sigma} + H_{\pi\sigma} \quad [1]$$

o método de Hückel extendido é

$$H(\sigma)|\Psi(\sigma)\rangle = E(\sigma)|\Psi(\sigma)\rangle \quad [2]$$

e o método de Hückel simples é

$$H(\pi)|\Psi(\pi)\rangle = E(\pi)|\Psi(\pi)\rangle \quad [3]$$

O Hamiltoniano que descreve a energia do elétron  $\pi$  é

$$H_{\pi}(i) = -\frac{1}{2}\nabla^2(i) + V_{\pi}(i) \quad [4]$$

Sendo o Hamiltoniano total

$$H_{\pi}^{Total}(i) = \sum_i^n H_{\pi}(i) \quad [5]$$

$$H_{\pi}^{Total}(i) = \sum_i^n -\frac{1}{2}\nabla^2(i) + V_{\pi}(i) \quad [6]$$

A função  $\Psi_\pi$  é antissimétrica de  $n$  orbitas moleculares  $\pi$ . A função antissimétrica  $\Psi_\pi$  descreve partículas que obedecem a estatística de Fermi-Dirac, para Férmions. O método de Hückel é um método classificado como semiempírico. Este pode ser simplificado no máximo a resolução das equações  $\langle E \rangle = \int \Psi^* H \Psi d\tau$ , ou seja ele utiliza do método variacional para solucionar problemas de moléculas com orbitais  $\pi$ , e para isso ele faz algumas considerações.

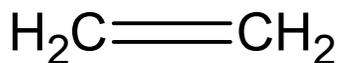
## Considerações do Método de Hückel

- i)  $S_{ij} = \delta_{ij}$  onde  $\delta$  é o delta de Krönecker.
- ii)  $H_{ii} = \alpha$  onde  $\alpha$  é um parâmetro coulombiano
- iii)  $H_{ij} = \beta$  se  $i$  e  $j$  pertencem a átomos ligados entre si e

Estas considerações são realizadas sobre a determinante secular

$$\left| H_{ij} - ES_{ij} \right| = 0 \quad [7]$$

## Aplicação do Método de Hückel no Etileno



A determinante secular  $H_\pi$  para o etileno  $\Psi_1 = 2p_{z(1)}$  e  $\Psi_2 = 2p_{z(2)}$  será 2x2

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} \end{vmatrix} = 0$$

Utilizando-se as condições de Hückel

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 \\ 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} \end{vmatrix} = 0, \quad x = \frac{\alpha - E}{\beta}$$

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Esta é conhecida como determinante de Hückel.

$$x^2 - 1 = 0, \quad x = \pm 1$$

para  $x=1$   $E = \alpha - \beta$  e para  $x=-1$   $E = \alpha + \beta$

$$\begin{pmatrix} x & 1 \\ 1 & x \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} c_1 x + c_2 = 0 \\ c_1 + c_2 x = 0 \end{cases}, \quad c_1 = c_2$$

Quando normalizamos as funções  $\int \Psi^* \Psi d\tau = 1$  nós achamos os valores de  $c_1$

$$\int (c_1 \Psi_1^* + c_2 \Psi_2^*) (c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2) d\tau = 1$$

$$c_1^2 \int \Psi_1^2 d\tau + c_1^2 \underbrace{\int \Psi_1^* \Psi_2 d\tau}_0 + c_1^2 \underbrace{\int \Psi_1 \Psi_2^* d\tau}_0 + c_1^2 \int \Psi_2^2 d\tau = 1$$

$$c_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

logo achamos as funções  $\Psi_1$  e  $\Psi_2$

$$\Psi_1 = 0.707\Psi(p_{z1}) + 0.707\Psi(p_{z2})$$

$$\Psi_2 = 0.707\Psi(p_{z1}) - 0.707\Psi(p_{z2})$$

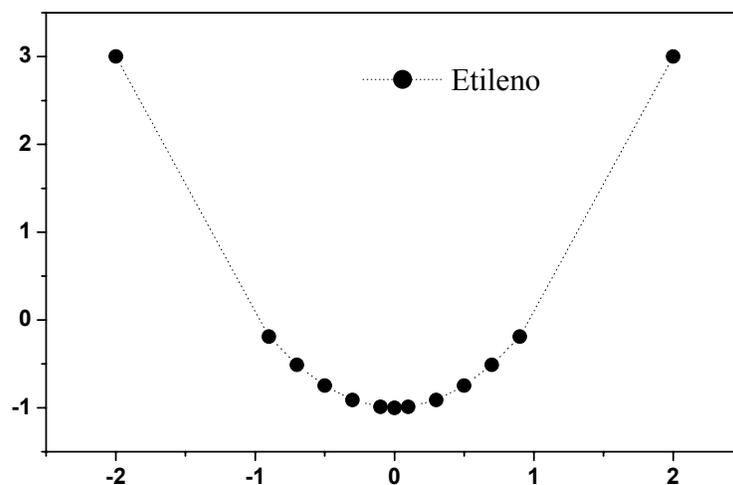


Figura 1: comportamento da função de segundo grau do Etileno

## Aplicação do Método de Hückel no Butadieno

A molécula 1,3 Butadieno é plana e tem preferência como isômero *trans* e tem fórmula

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} \\ H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - ES_{44} \end{vmatrix} = 0$$

Fazendo as considerações do método de Hückel

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} \frac{1}{\beta} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 & 0 & 0 \\ 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 \\ 0 & 0 & 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} \end{vmatrix} = 0$$

sendo  $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

quando se tem uma determinante diagonal simétrica, utilizamos a fórmula abaixo

$$\prod_{j=1}^n \left[ a - 2(bc)^{1/2} \cos\left(\frac{j \cdot \pi}{n+1}\right) \right]$$

sendo  $j = 1, 2, \dots, n$

$$\begin{vmatrix} x_a & 1_b & 0 & 0 \\ 1_c & x_a & 1_b & 0 \\ 0 & 1_c & x_a & 1_b \\ 0 & 0 & 1_c & x_a \end{vmatrix} = 0$$

$$4x^4 - 3x^2 + 1 = 0$$

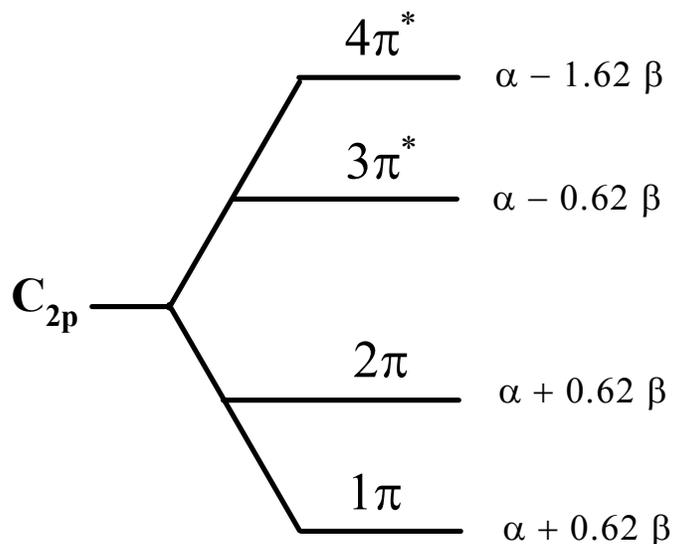
as raízes são  $x = \pm 0.62$  e  $x = \pm 1.62$

$$E_1 = \alpha + 1.62\beta$$

$$E_2 = \alpha + 0.62\beta$$

$$E_3 = \alpha - 0.62\beta$$

$$E_4 = \alpha - 1.62\beta$$



$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{cases} xc_1 + c_2 = 0 \\ c_1 + c_2 + c_3 = 0 \\ c_2 + xc_3 + c_4 = 0 \\ c_3 + xc_4 = 0 \end{cases}$$

Agora que temos o sistema montado para o Butadieno, podemos calcular todas as funções de onda relacionadas com as ligações do Butadieno. Iniciando a calcular  $\Psi_1$  o orbital de menor energia, utilizamos  $x = -1.62$ , vem:

$$\begin{cases} c_2 = 1.62c_1 \\ c_3 = -c_1 + 1.62c_2 = 1.62c_1 \\ xc_3 = 1.62c_4 \\ c_2 = c_3 \\ c_1 = c_4 \end{cases}$$

Agora com a condição de normalização de  $\Psi_1$  (para  $S_{ij}=0$ )

$$\int (c_1^* \Psi_1^* + c_2^* \Psi_2^* + c_3^* \Psi_3^* + c_4^* \Psi_4^*) (c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + c_3 \Psi_3 + c_4 \Psi_4) d\tau = 1$$

$$\Psi_1 = cf_1 + \underbrace{1.62c}_c f_2 + \underbrace{1.62c}_c f_3 + cf_4$$

$$c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + c_4^2 = 1$$

$$c_1^2 + (1.62c)^2 + (1.61c)^2 + c_4^2 = 1$$

$$7,24c^2 = 1 \rightarrow c = 0.372$$

substituindo  $c$  em  $\Psi_1$ , temos o resultado da primeira combinação

$$\Psi_1 = 0.372\psi_1 + 0.602\psi_2 + 0.602\psi_3 + 0.372\psi_4$$

e assim para acharmos  $\Psi_1$ ,  $\Psi_2$  e  $\Psi_3$  devemos substituir no sistema acima apresentado.

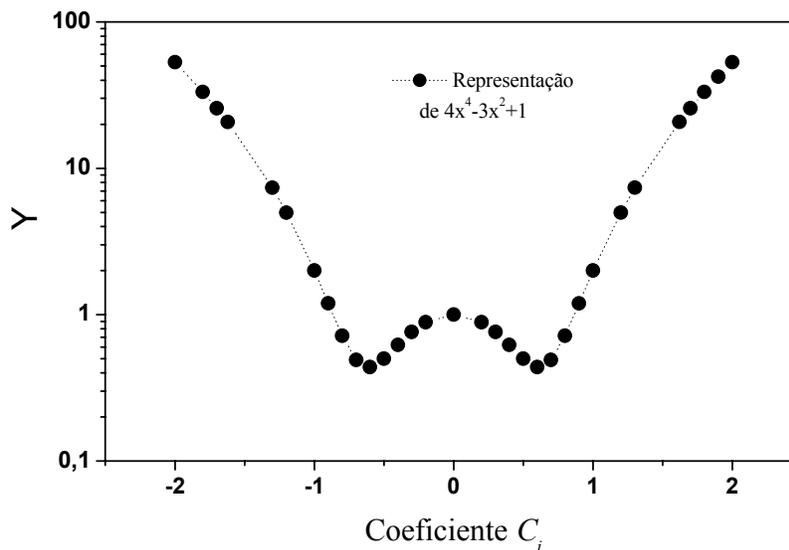


Figura 2: comportamento do determinante do butadieno

## Aplicação do Método de Hückel para o Ciclobutadieno

A molécula do Ciclobutadieno difere da molécula do Butadieno porque esta possui os carbonos ligados 2 em 2. lembrando que a determinante secular é

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} \\ H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - ES_{44} \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - E & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} \cdot \frac{1}{\beta} = 0 \quad \begin{vmatrix} \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 & 0 & 1 \\ 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 & 0 \\ 0 & 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} & 1 \\ 1 & 0 & 1 & \frac{\alpha - E}{\beta} \end{vmatrix} = 0$$

sendo  $x = \frac{\alpha - E}{\beta}$

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0; \quad x^4 - 4x^2$$

$$x = 0 \quad e \quad x = \pm 2$$

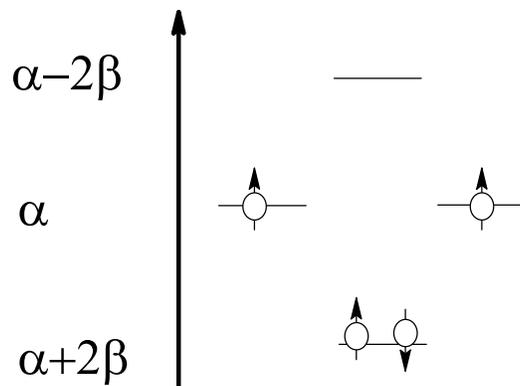
$$E_1 = \alpha + 2\beta$$

$$E_2 = \alpha$$

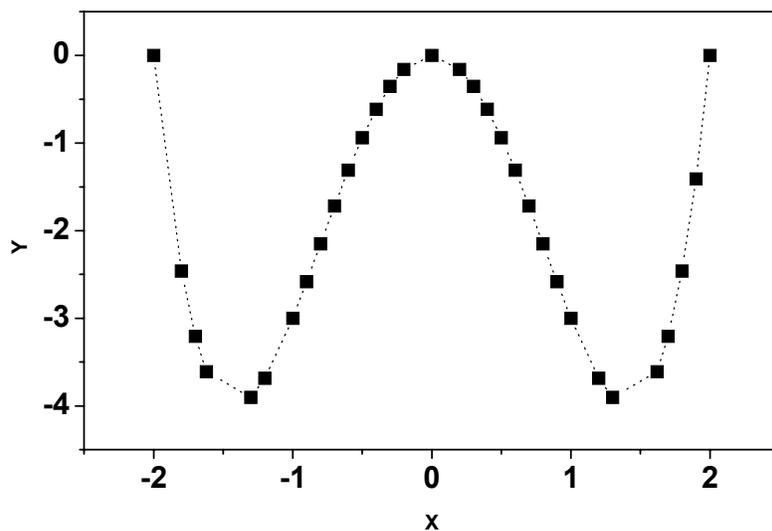
$$E_3 = \alpha$$

$$E_4 = \alpha - 2\beta$$

onde  $E_2$  e  $E_3$  são degenerados



$$\begin{pmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \begin{cases} xc_1 + c_2 + c_3 = 0 \\ c_1 + xc_2 + c_3 = 0 \\ c_2 + xc_3 + c_4 = 0 \\ c_1 + c_3 + xc_4 = 0 \end{cases}$$



## Referência:

- (1) Vidal, B. *Chimie Quantique: de l'atome à la théorie de Hückel*. Ed. Masson: Paris, **1993**
- (2) Gil, V. M. S., *Orbitais em Átomos e Moléculas*, Fundação Calouste Gulbenkian, **1996**
- (3) Rogers, D. W. *Computational Chemistry Using the PC*, 2º Ed. VCH: New York, **1994**
- (4) Bernath, P. F. *Spectra of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1995**
- (5) Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, 4º Ed. Prentice Hall, New Jersey, **1991**
- (6) Hanna, M. W. *Quantum Mechanics in Chemistry*, 2º Ed. Benjamin, Colorado, **1969**
- (7) Anderson, P. W. *Phys. Rev.* **181**, 25 (1969)