



4300315

# Introdução à Física Atômica e Molecular

## **Aproximação de Hückel: Sistemas $\pi$ Conjugados**

# Moléculas Poliatômicas

O tratamento de moléculas poliatômicas é semelhante ao de moléculas diatômicas. No entanto, os orbitais moleculares são obtidos pela combinação de um maior número de orbitais atômicos,

$$\psi = \sum_i c_i \chi_i$$

Embora propriedades de simetria possam ser úteis para decompor o problema em outros de menor dimensionalidade, em geral é necessário recorrer a soluções numéricas do problema linear variacional:

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

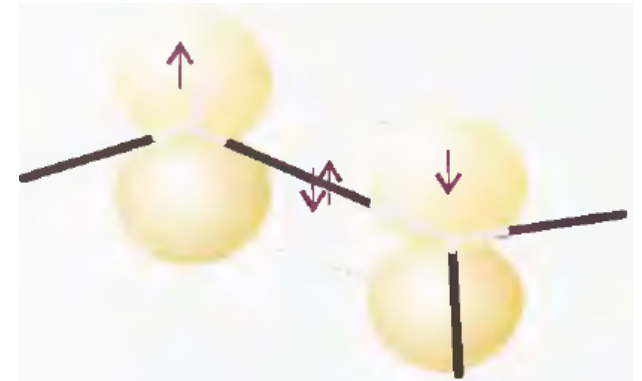
A *Aproximação de Hückel* (1931) constitui um caso em que a solução é particularmente simples. Essa aproximação, historicamente importante para estudo de sistemas  $\pi$  conjugados, ainda hoje é útil para entender, qualitativamente, as propriedades de sistemas grandes (macromoléculas), de difícil abordagem por métodos sofisticados.

# Aproximação de Hückel

O aspecto central da aproximação de Hückel é a *decomposição*  $\Sigma$ - $\Pi$ : em sistemas  $\pi$  conjugados, as ligações  $\sigma$  e  $\pi$  têm energias e propriedades de simetria distintas. Isso permite a decomposição *aproximada* da Hamiltoniana:

$$H = H_{\Sigma} + H_{\Pi} \quad |\Psi\rangle = |\Psi_{\Sigma}\rangle \otimes |\Psi_{\Pi}\rangle$$

Como ilustrado ao lado para a molécula de etileno (ou eteno,  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ ), assumindo que  $Oxy$  seja o plano molecular, as ligações  $\sigma$  são expandidas por orbitais atômicos  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$ , enquanto as ligações  $\pi$ , tendo  $Oxy$  como plano nodal, são expandidas pelos orbitais atômicos  $p_z$ . Dessa forma, a representação da Hamiltoniana pode ser separada em duas componentes, sendo uma expandida na base dos orbitais atômicos  $s$ ,  $p_x$  e  $p_y$  ( $H_{\Sigma}$ ) e a outra na base dos orbitais atômicos  $p_z$  ( $H_{\Pi}$ ).



Os orbitais ocupados  $\pi$  têm energias mais altas, e os desocupados têm energias mais baixas que os orbitais  $\sigma$ . Os orbitais  $\pi$  são, portanto, os principais responsáveis pelas propriedades químicas de sistema conjugados. Em geral, as propriedades são largamente determinadas pelas energias dos *orbitais de fronteira*: o orbital molecular ocupado de maior energia (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) e o orbital molecular desocupado de menor energia (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO).

# Aproximação de Hückel

Além da decomposição  $\Sigma$ - $\Pi$ , a aproximação de Hückel se constitui de uma série de simplificações:

- 1) Apenas os orbitais  $\pi$  são tratados explicitamente. Entende-se que os orbitais  $\sigma$  formam uma rede rígida que determina a forma da molécula. Assim considera-se apenas os orbitais atômicos  $p_z$  na expansão dos orbitais moleculares (e apenas os elétrons  $\pi$  de valência na ocupação desses orbitais);
- 2) Todos os átomos de carbono são idênticos, contribuindo com a mesma energia  $\alpha$  para os orbitais  $\pi$ , independente de sua posição na cadeia da molécula;
- 3) Todas as integrais de *overlap* são desprezadas,  $S = 0$ . Valores típicos giram em torno de  $S \sim 0,2$ , mas seu principal efeito é um deslocamento uniforme de todos os orbitais, não afetando significativamente as energias relativas;
- 4) As integrais de interferência entre átomos que não sejam vizinhos são desprezadas;
- 5) As integrais de interferência para qualquer par de átomos vizinhos é igual ( $\beta$ ), sendo seu valor convencionalmente negativo,  $\beta < 0$ .

# Aproximação de Hückel

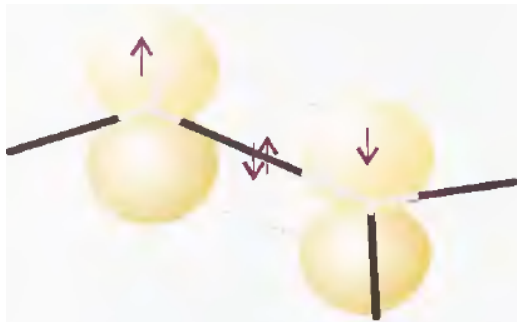
**Exemplo:** etileno,  $C_2H_4$  ( $H_2C=CH_2$ ). Assumindo a molécula no plano  $Oxy$ , teremos orbitais  $\sigma$  formados a partir de combinações dos orbitais atômicos  $H1s$ ,  $C2s$ ,  $C2p_x$  e  $C2p_y$ . O orbital  $\pi$  será formado pela combinação dos orbitais atômicos  $C2p_z$ . Denotando por  $\chi_1$  e  $\chi_2$  os orbitais  $2p_z$  dos átomos de carbono  $C_1$  e  $C_2$ , teremos:

$$\psi(\mathbf{r}) = c_1\chi_1(\mathbf{r}) + c_2\chi_2(\mathbf{r})$$

$$\langle \chi_1 | H | \chi_1 \rangle = \langle \chi_2 | H | \chi_2 \rangle = \alpha$$

$$\langle \chi_1 | H | \chi_2 \rangle = \langle \chi_2 | H | \chi_1 \rangle = \beta$$

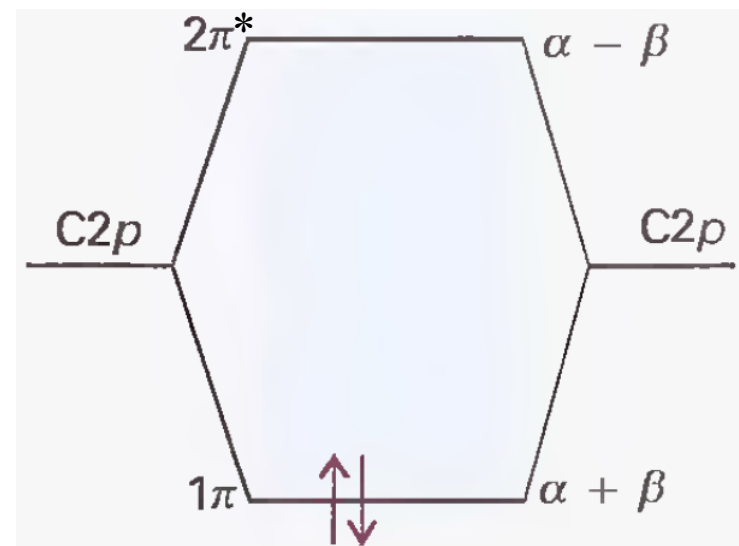
$$S = 0$$



Em sistema conjugados, cada átomo de carbono forma 3 ligações  $\sigma$  e 1 ligação  $\pi$ , contribuindo com 1 elétron de valência para cada uma dessas ligações. A figura acima indica que cada C contribui com 1 elétron para a ligação  $\pi$ .

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = (\alpha - E)^2 - \beta^2 = 0$$

$$E_{\pm} = \alpha \pm \beta$$

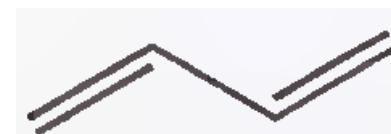


Lembre-se:  $\beta < 0$ , pois estabiliza o orbital ligante.

# Aproximação de Hückel

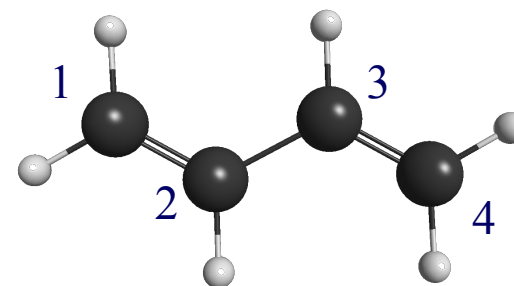
**Exemplo:** O método de Hückel pode ser facilmente aplicado ao butadieno. Sendo a matriz  $H$  tridiagonal, sua diagonalização relativamente simples (lembre-se,  $\beta < 0$ ):

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & H_{14} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & H_{24} \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} & H_{34} \\ H_{41} & H_{42} & H_{43} & H_{44} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$



Butadieno:  
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

$$E = \begin{pmatrix} \alpha + 1.62\beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha + 0.62\beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha - 0.62\beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha - 1.62\beta \end{pmatrix}$$



$$C = \begin{pmatrix} 0.372 & 0.602 & 0.602 & -0.372 \\ 0.602 & 0.372 & -0.372 & 0.602 \\ 0.602 & -0.372 & -0.372 & -0.602 \\ 0.372 & -0.602 & 0.602 & 0.372 \end{pmatrix}$$

A matriz que diagonaliza  $H$  (isto é, que define a transformação  $C^{-1}HC = E$ ) fornece os coeficientes dos orbitais moleculares (ao longo das colunas).

## Aproximação de Hückel

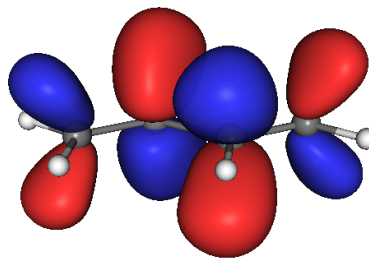
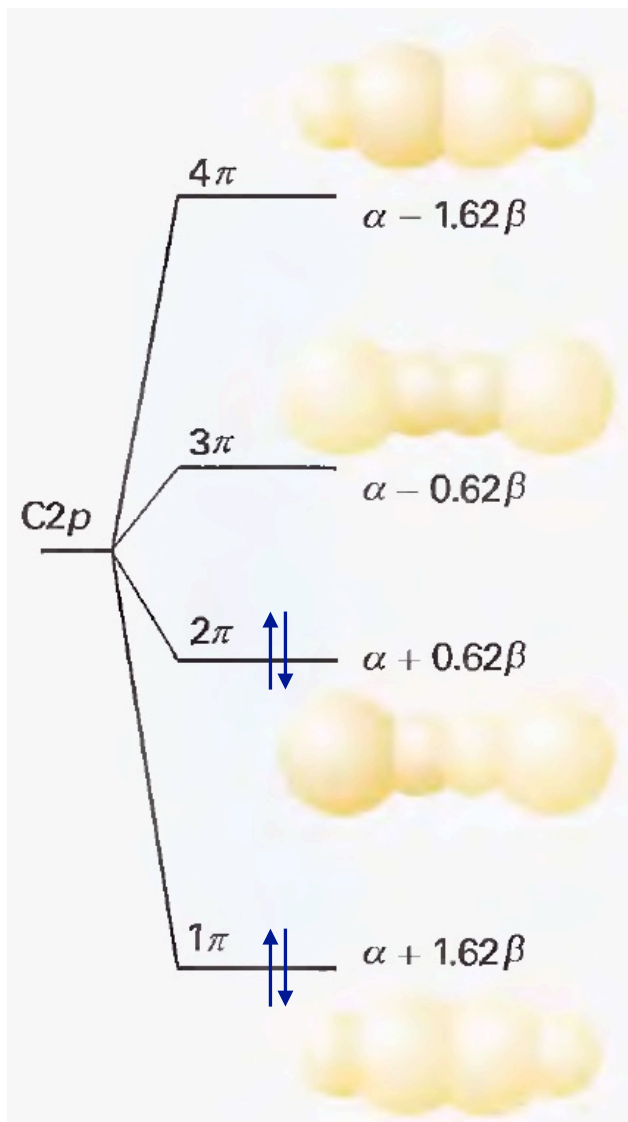
$$E = \begin{matrix} & E_1 & E_2 & E_3 & E_4 \\ \begin{pmatrix} \alpha + 1.62\beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \alpha + 0.62\beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha - 0.62\beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \alpha - 1.62\beta \end{pmatrix} \end{matrix}$$

$$C = \begin{matrix} & \psi_1 & \psi_2 & \psi_3 & \psi_4 \\ \begin{pmatrix} 0.372 & 0.602 & 0.602 & -0.372 \\ 0.602 & 0.372 & -0.372 & 0.602 \\ 0.602 & -0.372 & -0.372 & -0.602 \\ 0.372 & -0.602 & 0.602 & 0.372 \end{pmatrix} \end{matrix}$$

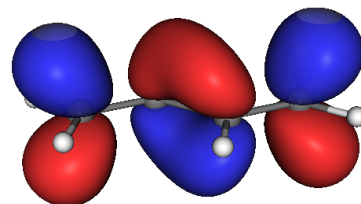
É essencial saber “enxergar” os orbitais moleculares e suas energias na representação matricial. Isso pode ser feito a partir da definição das matrizes  $H$ ,  $C$  e  $E$ .

$$\begin{array}{ll} E_1 = \alpha + 1.62\beta & \psi_1 = 0.372\chi_A + 0.602\chi_B + 0.602\chi_C + 0.372\chi_D \\ E_2 = \alpha + 0.62\beta & \psi_2 = 0.602\chi_A + 0.372\chi_B - 0.372\chi_C - 0.602\chi_D \\ E_3 = \alpha - 0.62\beta & \psi_3 = 0.602\chi_A - 0.372\chi_B - 0.372\chi_C + 0.602\chi_D \\ E_4 = \alpha - 1.62\beta & \psi_4 = -0.372\chi_A + 0.602\chi_B - 0.602\chi_C - 0.372\chi_D \end{array}$$

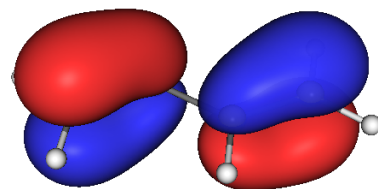
# Butadieno



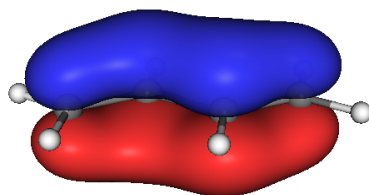
$$\psi_4 = -0.372\chi_A + 0.602\chi_B - 0.602\chi_C + 0.372\chi_D$$



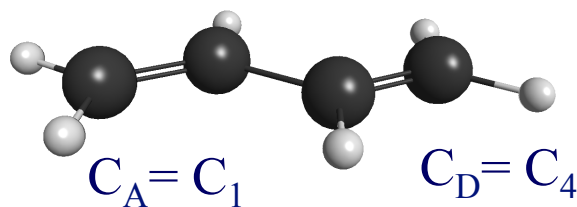
$$\psi_3 = 0.602\chi_A - 0.372\chi_B - 0.372\chi_C + 0.602\chi_D$$



$$\psi_2 = 0.602\chi_A + 0.372\chi_B - 0.372\chi_C - 0.602\chi_D$$

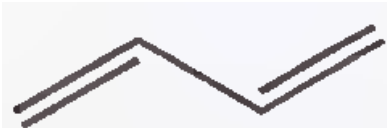
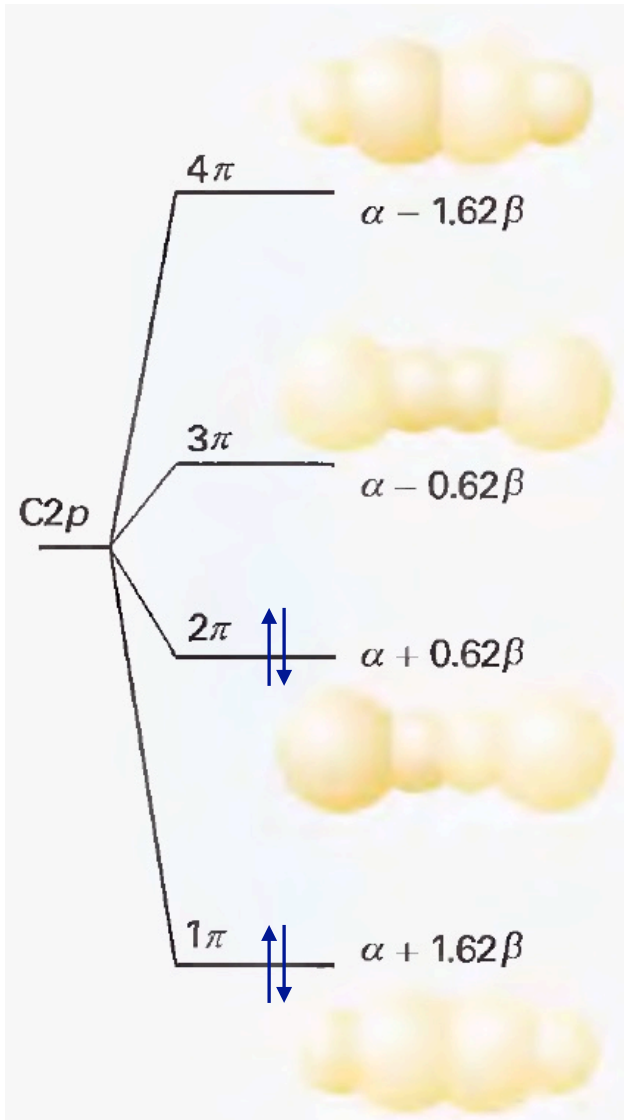


$$\psi_1 = 0.372\chi_A + 0.602\chi_B + 0.602\chi_C + 0.372\chi_D$$





# Aproximação de Hückel



Como mostrado no diagrama de níveis de energia ao lado, a configuração dos elétrons  $\pi$  é  $1\pi^2 2\pi^2$ , sendo  $2\pi$  e  $3\pi$  os orbitais de fronteira (HOMO e LUMO, respectivamente). Vamos agora definir a *Energia de Ligação dos Elétrons  $\pi$*  ( $E_\pi$ ), dada pela soma das energias de cada um desses elétrons. Calculando  $E_\pi$  para o etileno (1 ligação  $\pi$ ) e para o butadieno (2 ligações  $\pi$ ), teremos:

$$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \quad E_\pi = 2(\alpha + \beta) = 2\alpha + 2\beta$$



$$E_\pi = 2(\alpha + 1.62\beta) + 2(\alpha + 0.62\beta) = 4\alpha + 4.48\beta$$

A energia das duas ligações  $\pi$  do butadieno é menor do que duas vezes a energia da ligação  $\pi$  do etileno pelo fator  $0,48 \times \beta$ . Essa estabilização adicional de sistemas conjugados se deve à *deslocalização* dos orbitais  $\pi$  sobre os átomos de carbono, sendo denominada *Energia de Deslocalização*.

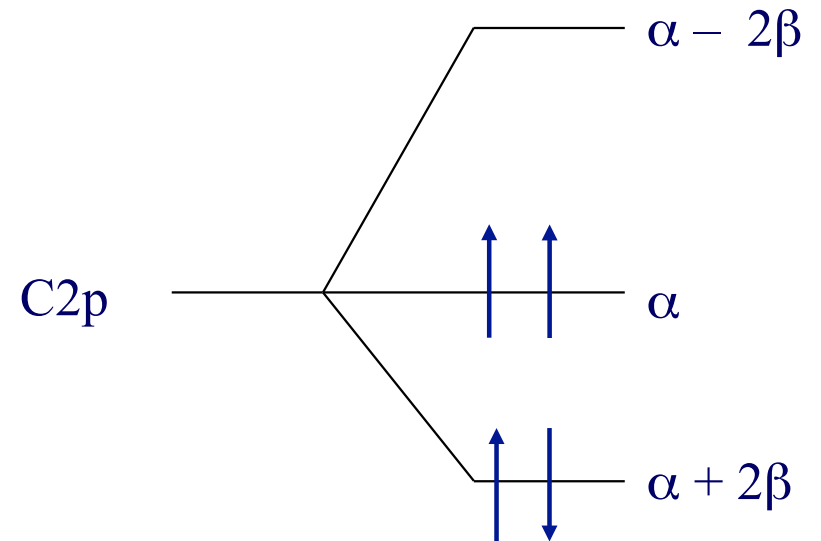
# Aproximação de Hückel

**Exercício:** Utilize a aproximação de Hückel para estimar a energia de deslocalização do ciclo-butadieno.

1) Seguindo os mesmos passos do exemplo do butadieno, e observando que os átomos 1 e 4 agora são vizinhos

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

$$\begin{array}{c} C_1 = C_2 \\ | \quad | \\ C_4 = C_3 \end{array}$$



2) O resultado da diagonalização de  $H$  é:

$$E = \alpha + 2\beta, \quad \alpha, \quad \alpha, \quad \alpha - 2\beta$$

Resposta: A energia de deslocalização é zero.

O orbital  $2\pi$  é degenerado, com energia  $E_{2\pi} = \alpha$ . A ocupação se faz com spins paralelos, pela primeira regra de Hund.

# Aproximação de Hückel

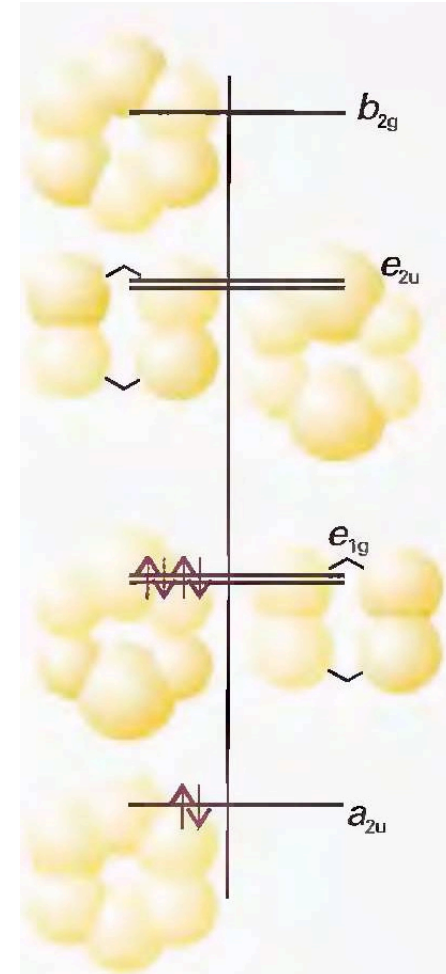
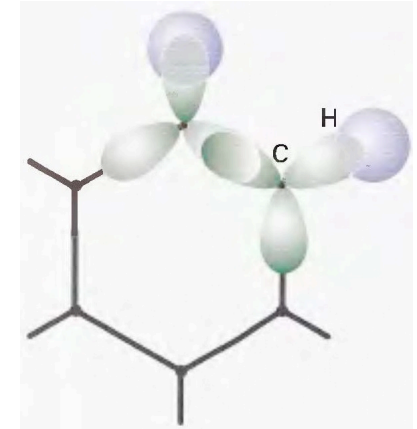
A molécula de benzeno é formada por átomos de carbono com hibridação  $sp^2$ , que formam uma estrutura de ligações  $\sigma$  C–C e C–H. Sendo  $120^\circ$  o ângulo interno de hexágono, essa forma se “encaixa perfeitamente” com a hibridação  $sp^2$ . Considerando a molécula no plano  $Oxy$ , teremos 6 orbitais atômicos  $C_{2p_z}$  capazes de formar ligações  $\pi$ , que podem ser entendidas na aproximação de Hückel:

$$H = \begin{pmatrix} \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 & \beta \\ \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha & \beta \\ \beta & 0 & 0 & 0 & \beta & \alpha \end{pmatrix}$$

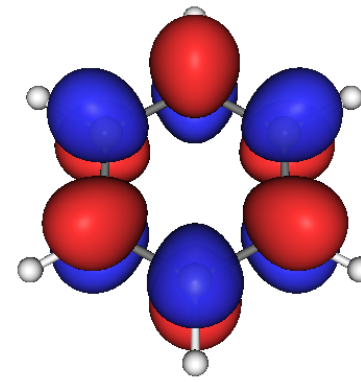
A convenção de nomenclatura dos orbitais  $\pi$  não será discutida aqui (poderíamos utilizar  $1\pi$ ,  $2\pi$ , etc). Vale notar que o segundo orbital  $2\pi$  é degenerado, podendo acomodar 4 elétrons:  $1\pi^2 2\pi^4$ . A energia de deslocalização vale  $(6\alpha + 8\beta) - (6\alpha + 6\beta) = 2\beta$ , substancialmente maior que a obtida para o butadieno. O benzeno fornece um dos principais exemplos de estabilização por deslocalização. A estabilidade dos compostos aromáticos deve a dois fatores principais: (i) a rede não tensionada de ligações  $\sigma$  e (ii) alta energia de deslocalização.

$$E = \alpha \pm 2\beta, \alpha \pm \beta, \alpha \pm \beta$$

$$E_\pi = 2(\alpha + 2\beta) + 4(\alpha + \beta) = 6\alpha + 8\beta$$

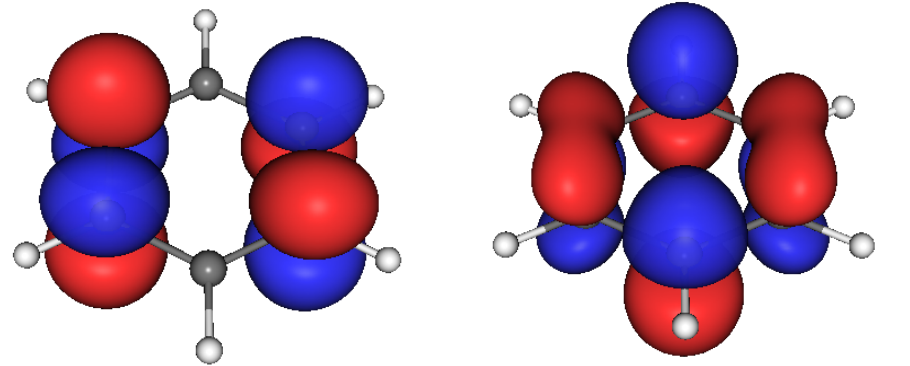


# Benzeno

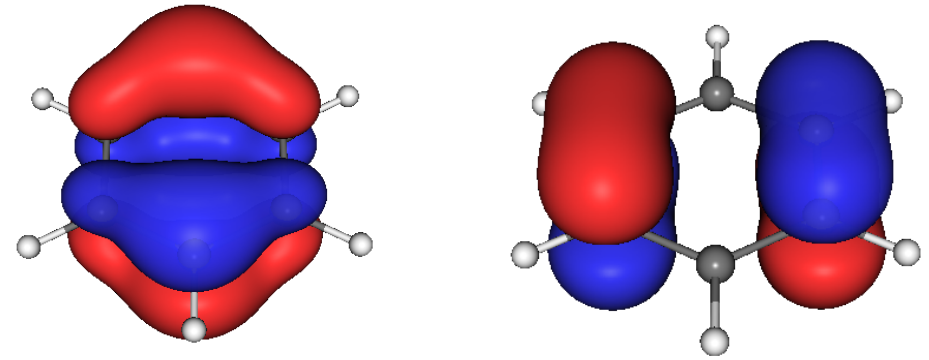


$4\pi$

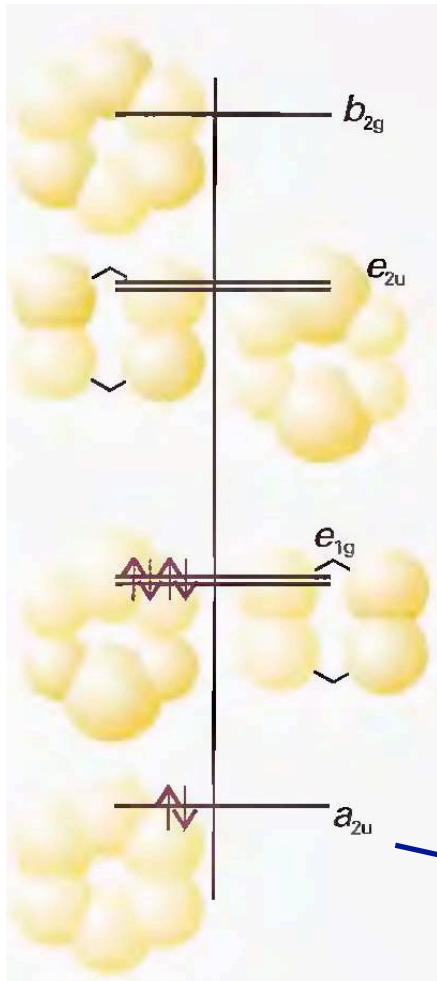
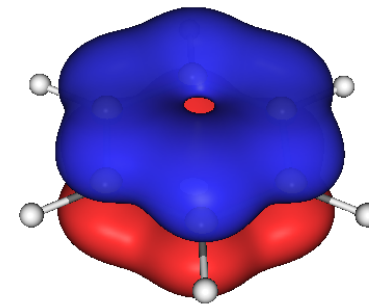
LUMO  $3\pi$



HOMO  $2\pi$



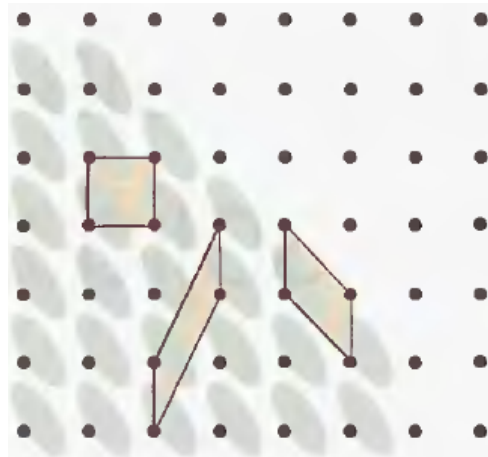
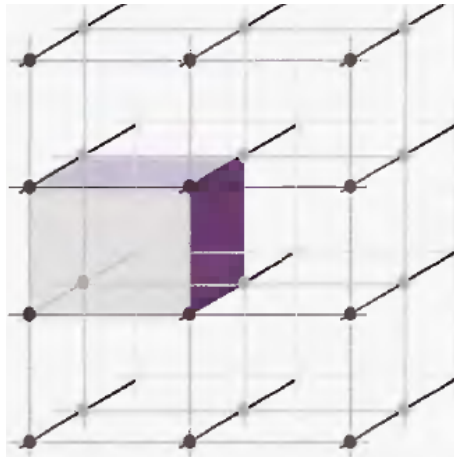
$1\pi$



Configuração Eletrônica:  $1\pi^2 2\pi^4$

# Periodicidade

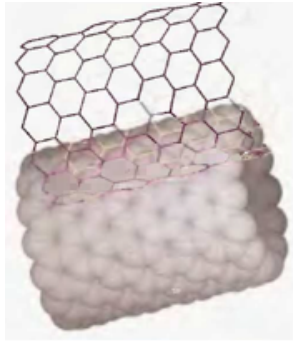
**Periodicidade:** Uma das características essenciais dos sólidos é a existência de *periodicidade espacial*, que caracteriza os *cristais*. Essa periodicidade diz respeito a um arranjo regular de moléculas (átomos) ou grupos de moléculas (átomos), que se repete indefinidamente em  $n$  dimensões ( $n = 1,2,3$ ).



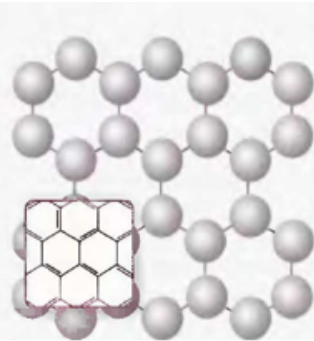
Uma *célula unitária* é um paralelepípedo construído a partir de pontos adjacentes da rede, que podem ser entendidos como a unidade básica da estrutura cristalina: o cristal é constituído por repetições regulares da célula unitária (em analogia, um muro infinito pode ser entendido como a repetição periódica de um tijolo). A escolha da célula unitária não é única, sendo possível construir uma dada rede utilizando diferentes células unitárias, como mostrado na figura da direita.

# Periodicidade

O propósito aqui é construir um entendimento elementar sobre o conceito de *banda de energia* por meio de um protótipo: a rede unidimensional de átomos ou moléculas. Vale notar que existem diversos exemplos importantes de sólidos covalentes e sólidos moleculares:



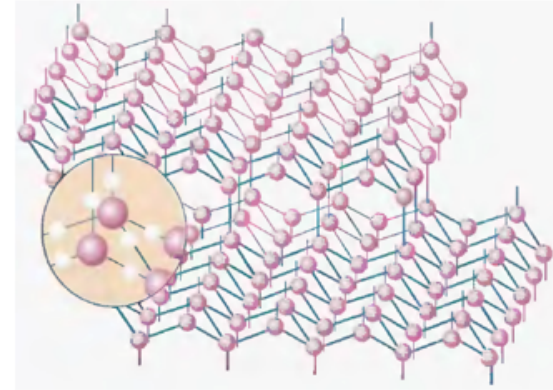
nanotubo de carbono



folha de grafeno



crystal de grafite



gelo (crystal I)

Iremos nos ocupar de uma cadeia de átomos, mas o modelo é mais geral, podendo tratar de uma cadeia de *sítios*. A figura abaixo ilustra o sítio de uma cadeia de polietileno, cuja fórmula é  $(C_2H_4)_nH_2$ .

