

Um Programa de Cálculo do Modelo de Hückel em Microcomputador

M. Natália D.S. Cordeiro e J.A.N.F. Gomes ^a

1. Introdução

Em Mecânica Quântica poucos sistemas são passíveis de resolução exacta havendo que recorrer, na maior parte dos casos, a métodos aproximados.

O modelo de Hückel foi introduzido nos fins da década de 20 e permitiu a interpretação de muitas propriedades das moléculas de hidrocarbonetos conjugados. Ele é ainda hoje muito útil, nomeadamente para a apreensão de noções cruciais em Química Quântica, quer de estrutura quer de reactividade molecular.

O objectivo deste trabalho é mostrar como o cálculo pelo método de Hückel pode ser realizado num microcomputador permitindo uma cuidada análise e interpretação dos resultados para moléculas relativamente grandes.

Este programa de cálculo foi preparado a pensar em dois tipos de destinatários:

(a) Os estudantes de Química a quem permitirá concretizar algumas noções de estrutura e reactividade molecular sem exigir mais familiaridade com o microcomputador do que a de um utilizador de programas de jogos;

(b) Os químicos interessados em interpretar propriedades de hidrocarbonetos conjugados que poderão, de modo muito expedito, obter os resultados no modelo de Hückel.

Na secção 2 faz-se uma breve exposição do modelo de Hückel para fixar a notação e para recordar alguns dos conceitos que são correntemente usados. A parte mais demorada do cálculo é a diagonalização do determinante secular que, no programa, é feita pelo algoritmo de Jacobi sumariamente descrito na secção 3. Após a descrição sumária do programa (secção 4) referem-se ainda alguns processos para melhorar e tornar mais viável a utilização deste programa.

2. Modelo de Hückel

O modelo de Hückel foi proposto nos fins da década de vinte por E. Hückel para o estudo da estrutura electrónica de hidrocarbonetos conjugados.

Uma das simplificações cruciais usadas neste modelo é o estudo dos electrões π sem qualquer referência a electrões σ .

Esta separabilidade resulta da simetria de reflexão das moléculas planas; os electrões π considerados por Hückel estão associados a funções de estado antissimétricas com respeito à reflexão no plano, funções que são formadas por combinação linear de orbitais atômicas pz dos átomos de carbono. As orbitais moleculares ϕ_i são assim escritas

$$\phi_i = \sum_{k=1}^n C_{ik} \chi_k \quad (2.1)$$

onde χ_k é a orbital atômica pz centrada no átomo de carbono de índice k. A função de estado para o sistema completo de n electrões escreve-se

$$\Psi_{\pi}(1,2,\dots,n) = \prod_{i=1}^n \phi_i(i). \quad (2.2)$$

A energia associada a esta função num hamiltoniano electrónico

$$\hat{H}^{\pi}(1,2,\dots,n) = \sum_{i=1}^n \hat{h}^{\pi}(i) \quad (2.3)$$

é dada pela expressão

$$\begin{aligned} E_{\pi} &= \sum_{i=1}^n \int d\tau \phi_i^* \hat{h} \phi_i \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n C_{ik}^* C_{il} \int d\tau \chi_k^* \hat{h} \chi_l \\ &= \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n C_{ik}^* C_{il} h_{kl}^{\pi} \end{aligned} \quad (2.4)$$

Os integrais h_{kl}^{π} nunca são calculados, sendo antes identificados com os parâmetros empíricos

$h_{kl}^{\pi} = \alpha$ se $k=l$ se referir a um átomo de carbono,
 $h_{kl}^{\pi} = \beta$ se $k \neq l$ se referirem a átomos de carbono ligados e

$h_{kl}^{\pi} = 0$ se $k \neq l$ se referirem a átomos de carbono não ligados. (2.5)

Valores diferentes dos parâmetros são adoptados quando existam átomos diferentes do carbono (oxigénio ou azoto, no programa aqui apresentado). Se o átomo k for um heteroátomo X (X=O ou N),

$$h_{kl}^{\pi} = \alpha + h_x \beta \text{ se } k=l$$

$$h_{kl}^{\pi} = k_{l-x} \beta \text{ se } k \neq l \text{ e } l \text{ for um átomo de carbono.} \quad (2.6)$$

em que h_x e k_{l-x} são parâmetros empíricos característicos do heteroátomo.

Para heteroátomos com orbitais d (caso do enxôfre), o tratamento é ligeiramente diferente do anterior. Foram também propostas modificações do modelo base em que carbonos substituídos (por exemplo por metilo, —C—CH₃) são tratados como se fossem heteroátomos com valores característicos de h_x e k_{l-x} .

^a Departamento de Química,
 Faculdade de Ciências, Universidade do Porto
 4000 Porto

O objectivo primeiro do cálculo de Hückel é a resolução do sistema de equações

$$\sum_{l=1}^n C_{il}(h_{kl} - \epsilon_i) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (2.7)$$

com h dados por (2.5) ou por (2.6) acima. Os valores próprios da matriz dos coeficientes h_{kl} são as energias das orbitais, ϵ_i , relacionadas com os coeficientes por

$$\epsilon_i = \sum_{k=1}^n C_{ik}^2 \alpha_k + \sum_{k=1}^n \sum_{l=1}^n C_{ik}^* C_{il} \beta_{kl} \quad (2.8)$$

A energia total do sistema electrónico da molécula é

$$E_\pi = \sum_{i=1}^n N_i \epsilon_i \quad (2.9)$$

onde N_i (igual a 0, 1, ou 2) é o número de electrões na orbital molecular ϕ_i .

As quantidades C_{ik}^2 e $C_{ik}^* C_{il}$ que surgem na equação (2.8) acima dão uma medida da distribuição da carga electrónica do sistema π . Define-se

(i) a carga electrónica total no átomo k

$$q_k = \sum_{i=1}^n N_i C_{ik}^2 \quad (2.10)$$

(ii) ordem de ligação entre os átomos k e l

$$p_{kl} = \sum_{i=1}^n N_i C_{ik}^* C_{il} \quad (2.11)$$

Outras quantidades calculáveis na teoria de Hückel têm sido correlacionadas com a reactividade molecular.

A valência livre (F_k) dá uma medida da capacidade residual dos átomos de carbono de radicais para estabelecer ligações e é calculada como a diferença entre a capacidade máxima de ligação π de um átomo de carbono e o seu valor no sistema considerado,

$$F_k = \sqrt{3} - \sum_l p_{kl} \quad (2.12)$$

onde o somatório se refere apenas a átomos l vizinhos de k .

A polarizibilidade atômica, π_{kl} , reflecte a mudança que ocorre (em primeira ordem de teoria de perturbações) na densidade de carga π de um átomo k em consequência de uma alteração unitária da densidade de carga π do átomo l e é dada por

$$\pi_{kl} = -\frac{\partial q_k}{\partial \alpha_l} = 4 \sum_i \sum_j \frac{C_{ik}^2 C_{jl}^2}{\epsilon_i - \epsilon_j} \quad (2.13)$$

onde os somatórios incluem apenas orbitais ocupadas e desocupadas com energia diferente, $\epsilon_i \neq \epsilon_j$.

3. Resolução das equações seculares.

Algoritmo de Jacobi

Nesta secção expõe-se de uma forma abreviada o método de Jacobi para a diagonalização de matrizes. Usa-se a notação matricial para evitar expressões aparentemente complexas pela ocorrência de índices repetidos.

A leitura desta secção não é essencial para a compreensão das seguintes nem para a utilização do programa. A principal dificuldade do modelo de Hückel reside na resolução das equações seculares apresentadas em (2.7)

$$\sum_l C_{il}(h_{kl} - \epsilon_i) = 0 \quad (3.1)$$

Traduzindo ou representando essas equações na forma matricial, ter-se-á

$$\mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{C} \mathbf{E} \quad (3.2)$$

em que \mathbf{H} e \mathbf{C} são matrizes quadradas ($n \times n$) com elementos h_{kl} e C_{il} , e \mathbf{E} é a matriz quadrada diagonal ($n \times n$) cujos valores próprios ϵ_i são as energias das orbitais moleculares (OM), ϕ_i .

Por outro lado, como as OM, ϕ_i , devem ser ortonormais, a matriz dos coeficientes C_{il} terá de satisfazer a relação

$$\mathbf{C}^* \mathbf{C} = \mathbf{1} \quad (3.3)$$

onde a notação $*$ indica conjugação de Hermite (ou transposição se \mathbf{C} for real) e a matriz $\mathbf{1}$ é a matriz unidade. A matriz \mathbf{C} diz-se ortogonal, por satisfazer a relação anterior.

Existem vários métodos numéricos de resolução do problema matricial de valores próprios expresso em (3.2), sendo talvez, o mais usado em Química Quântica, o método de Jacobi. Este é um método bem estabelecido, fácil de implementar num programa de cálculo e fornece simultaneamente os valores próprios ϵ e correspondentes vectores próprios \mathbf{C} .

Repare-se que se se multiplicar a equação (3.2) por \mathbf{C}^* e atendendo a que \mathbf{C} é uma matriz ortogonal, obter-se-á:

$$\mathbf{C}^* \mathbf{H} \mathbf{C} = \mathbf{C}^* \mathbf{C} \mathbf{E} = \mathbf{1} \mathbf{E} = \mathbf{E} \quad (3.4)$$

Reduz-se então o problema à determinação de uma matriz \mathbf{C} ortogonal, constituída pelos vectores próprios C_{ib} , que por uma transformação de similaridade do tipo (3.4) diagonalize a matriz simétrica de Hückel \mathbf{H} . Esta matriz \mathbf{C} é, no método de Jacobi, obtida por um processo de aproximações sucessivas, em que a matriz \mathbf{H} vai sendo progressivamente modificada ($\mathbf{H}^{(1)} \rightarrow \mathbf{H}^{(2)} \rightarrow \mathbf{H}^{(3)} \rightarrow \mathbf{H}^{(4)} \rightarrow \dots \rightarrow \mathbf{H}^{(n)}$)

$$\mathbf{O}_1^* \mathbf{H} \mathbf{O}_1 = \mathbf{H}^{(1)}$$

$$\mathbf{O}_2^* \mathbf{H}^{(1)} \mathbf{O}_2 = \mathbf{H}^{(2)}, \text{ etc.,}$$

até se achar uma matriz $\mathbf{H}^{(n)}$ aproximadamente diagonal,

$$\mathbf{O}_n^* \mathbf{H}^{(n-1)} \mathbf{O}_n = \mathbf{H}^{(n)} = \mathbf{E} \quad (3.5)$$

O que é equivalente a

$$\mathbf{O}_n^* \mathbf{O}_{n-1}^* \dots \mathbf{O}_1^* \mathbf{H} \mathbf{O}_1 \dots \mathbf{O}_{n-1} \mathbf{O}_n = \mathbf{E} \quad (3.6)$$

sendo a matriz \mathbf{C} dos coeficientes, dada então pelo produto:

$$\mathbf{C} = \sum_{p=1}^n \mathbf{O}_p \quad (3.7)$$

As matrizes ortogonais O_p usadas, são matrizes de rotação de forma semelhante à apresentada seguidamente para O_1

$$O_1 = \begin{pmatrix} \cos w & 0 & \sin w & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ -\sin w & 0 & \cos w & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

A matriz O_1 , neste caso, realiza sobre H uma rotação de ângulo w no plano (1,3). Os elementos h_{13} e h_{31} podem ser anulados por escolha conveniente do valor w . Cada matriz O_p é constituída de modo a anular o elemento $h_{kl}^{(p)}$, da matriz $H^{(p)}$, de maior valor absoluto. Este processo cíclico considera-se terminado quando os elementos não diagonais da matriz produzida na transformação n não forem superiores a um dado valor predeterminado (geralmente 10^{-8} ou 10^{-10}).

Genericamente, os elementos da matriz $H^{(p+1)}$ obtidos na rotação p , tem a forma:

$$h_{km}^{(p+1)} (m \neq k, l) = h_{km}^{(p)} \cos w - h_{lm}^{(p)} \sin w = h_{mk}^{(p+1)} \quad (3.9)$$

$$h_{lm}^{(p+1)} (m \neq k, l) = h_{km}^{(p)} \sin w - h_{lm}^{(p)} \cos w = h_{ml}^{(p+1)} \quad (3.10)$$

$$h_{kk}^{(p+1)} = \frac{1}{2} (h_{kk}^{(p)} + h_{ll}^{(p)}) + \frac{1}{2} (h_{kk}^{(p)} - h_{ll}^{(p)}) \cos 2w - h_{kl}^{(p)} \sin 2w \quad (3.11)$$

$$h_{ll}^{(p+1)} = \frac{1}{2} (h_{kk}^{(p)} + h_{ll}^{(p)}) - \frac{1}{2} (h_{kk}^{(p)} - h_{ll}^{(p)}) \cos 2w - h_{kl}^{(p)} \sin 2w \quad (3.12)$$

$$h_{kl}^{(p+1)} = h_{lk}^{(p+1)} = 0 = \frac{1}{2} (h_{kk}^{(p)} - h_{ll}^{(p)}) \sin 2w - h_{kl}^{(p)} \cos 2w \quad (3.13)$$

O valor w é então dado pela expressão

$$-(h_{kk}^{(p)} - h_{ll}^{(p)}) \sin 2w + 2h_{kl}^{(p)} \cos 2w = 0 \quad (3.14)$$

ou seja,

$$\tan(2w) = 2h_{kl}^{(p)} / (h_{kk}^{(p)} - h_{ll}^{(p)}) \quad (3.15)$$

com $w \in [-\pi/4, \pi/4]$.

Contudo, verifica-se geralmente que o número de transformações necessárias à diagonalização de H é superior ao número de elementos não diagonais desta. De facto, não existe garantia de que um elemento h_{kl} anulado numa dada transformação, não volte a ser tornado diferente de zero numa transformação posterior. Deste modo, o processo de Jacobi pode tornar-se muito lento.

Depois de determinadas, por este método, as matrizes C e E , rapidamente se calculam as propriedades já referidas, nomeadamente:

- As orbitais moleculares (equação 2.1)
- A energia electrónica π total (equação 2.4)
- As densidades de carga electrónica π (equação 2.10)
- As ordens de ligação π (equação 2.11)
- As valências livres (equação 2.12)
- E as polarizabilidades atômicas (equação 2.13)

4. Estrutura do programa HÜCKEL

O programa HÜCKEL, foi escrito na linguagem de programação Applesoft/Basic e pode ser executado em microcomputadores da família Apple //.

O programa permite realizar cálculos de hidrocarbonetos conjugados constituídos por, no máximo, 30 átomos de carbono, sendo também aplicável a hidrocarbonetos com heteroátomos de azoto, oxigénio ou enxofre. Os valores dos parâmetros α_k e β_{kl} utilizados por este programa, no caso de heteroátomos, são os recomendados por Streitwieser (1).

O programa está subdividido num programa principal e 6 subprogramas cujas designações e objectivos são os seguintes:

— Programa principal HELLO: Inicia a leitura dos dados da molécula necessários à construção da matriz de Hückel. Contém ainda um menu que permite, ao utilizador, escolher a propriedade que deseja conhecer para a molécula em estudo.

— Subprograma DADOS: Diagonaliza a matriz de Hückel utilizando o método de Jacobi. Ordena também, por ordem crescente, os elementos da matriz E resultante e permuta convenientemente as colunas da matriz C que com eles devem permanecer associados.

— Subprograma OM: Constroi todas as orbitais moleculares (ligantes, não ligantes e anti-ligantes) e determina a energia electrónica π total do sistema.

— Subprograma CARGAS: Calcula a densidade de carga electrónica π de cada átomo do sistema.

— Subprograma ORDENS: Determina a ordem de ligação π para cada par de átomos do sistema.

— Subprograma VAL: Calcula as valências livres de cada átomo do sistema.

— Subprograma POL: Determina as polarizabilidades atômicas para cada par de átomos do sistema se este for de camada fechada (número de electrões par).

Na figura 1 apresenta-se em esquema a estrutura do programa HÜCKEL, na qual se procura evidenciar o fluxo de controle gerado durante a sua execução.

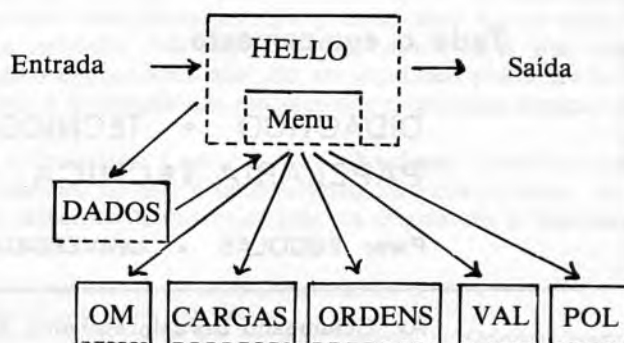


Fig. 1 — Diagrama de fluxos do programa HÜCKEL


5. Resultados e conclusões

O programa HÜCKEL aqui apresentado foi testado com uma série de moléculas, tendo os resultados sido verificados por comparação com resultados publicados (refs. 1, 2 e 3).

Na execução do programa, a fase que consome mais tempo é a diagonalização da matriz de Hückel, sendo os resultados obtidos num Apple //e apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 — Tempo gasto na diagonalização da matriz de Hückel para várias espécies químicas

Espécie química	n.º de átomos de carbono	tempo(s)
Etileno	2	12
Alilo	3	47
Butadieno	4	40
Pentadienilo	5	76
Benzeno	6	149
Heptatrienilo	7	187
Octatetraeno	8	293
Benzociclopentadienilo	9	386
Bifenilo	12	723
1-Femalenilo (*)	16	2530

(*) Espécie radicalar que se pode representar sob a forma 

Deve notar-se que o tempo de execução do programa, especialmente para moléculas de maior dimensão, poderá vir a ser diminuído por utilização de um algoritmo de diagonalização mais eficaz ou de uma linguagem compilável. Nomeadamente:

(a) utilização do método de Householder ou de Givens para a diagonalização da matriz de Hückel ou (b) a programação em FORTRAN ou PASCAL ou, pelo menos, num BASIC compilável.

Na preparação do programa HÜCKEL pretendeu-se adoptar um algoritmo relativamente simples e numa versão da linguagem BASIC muito expandida e onde alguns utentes poderão vir a introduzir modificações que adaptem este programa às suas necessidades específicas.

O programa HÜCKEL, escrito para microcomputadores Apple //e ou Apple //c, é posto à disposição dos leitores. Para obter uma cópia do programa e manual respectivo deverá enviar aos autores um disco magnético flexível de 5 1/4 e 100\$00 para despesas de expedição.

BIBLIOGRAFIA

- 1 — A. Streitwieser — Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, Inc. (1962).
- 2 — J.P. Lowe — Quantum Chemistry, Student Edition, Academic Press, Inc. (1978).
- 3 — R. Zahradnik e P. Cársky — Organic Quantum Chemistry Problems, Plenum Press (1973).
- 4 — A.R. Gourbuey e G.A. Watson — Computational Methods for Matrix Eigenproblems, John Wiley & Sons, Ltd. (1973).
- 5 — G. Beech — Fortran IV in Chemistry, An Introduction to Computer Assisted Methods, John Wiley & Sons, Ltd. (1975).

Todo o equipamento :

nucleon

EQUIPAMENTOS DE PRECISÃO LDA.

DIDÁCTICO • TÉCNICO • CIENTÍFICO • DESENHO
PAPELARIA TÉCNICA • TOPOGRAFIA E GEODESIA

Para: ESCOLAS • UNIVERSIDADES • INVESTIGAÇÃO • INDÚSTRIA

Av. Columbano Bordalo Pinheiro, 57-A — Telef. 724748/722039 — 1000 LISBOA
Telex MUNTER 16691 COIMBRA E PORTO — Av. Sá da Bandeira, 62, Telef. 33778, 3000 COIMBRA