

## 4 Teoria de Orbitais Moleculares

### 4.1. Introdução

A Teoria dos orbitais moleculares desempenha um papel central na compreensão de problemas de caráter físico e químico para sistemas moleculares, onde a mecânica quântica na forma da equação de Schrödinger fornece a base para o entendimento e descrição de vários fenômenos, tais como a teoria de ligações químicas e a determinação da estrutura eletrônica, os quais se reduzem a uma investigação dos elétrons em moléculas e sólido. Embora, certos conceitos da teoria de ligação de valência são algumas vezes convenientes em discussões qualitativas. Hoje em dia, quase todos os cálculos em moléculas inorgânicas são realizados usando a teoria do orbital molecular (teoria OM). Assim, esta teoria OM não só descreve a estrutura eletrônica para moléculas de um elétron, mas também permite uma boa aproximação para moléculas de muitos corpos.

### 4.2. A Equação de Schrödinger

As propriedades das moléculas e das interações intermoleculares podem ser compreendidas pela análise das soluções da equação de Schrödinger eletrônico. Se considera um sistema em regime estacionário, de forma que pode ser tratado como um sistema de  $N$  núcleos e  $n$  elétrons independentes do tempo. Assim o Hamiltoniano total que descreve este sistema se escreve:

$$H^{TOTAL}(1,2,\dots,N;1,2,\dots,n) = \frac{-\hbar^2}{2} \sum_{A=1}^N \frac{\nabla_A^2}{M_A} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

aqui,  $M_A$  é a massa do núcleo  $A$ ;  $m$  e  $e$  são a massa e carga eletrônica, respectivamente.  $Z_A$  é a carga nuclear, e  $r_{ij}$  a distancia entre as partículas  $i$  e  $j$ . As somas envolvendo índices maiúsculos são sobre os núcleos atômicos e os índices minúsculos sobre os elétrons.

O significado de cada termo da equação é como segue:

- 1º Termo representa a energia cinética dos núcleos.
- 2º Termo a energia cinética dos elétrons.
- 3º Termo a energia de repulsão núcleo – núcleo.
- 4º Termo a energia de atração eletrostática elétron-núcleo.
- 5º Termo a energia de repulsão elétron-elétron.

Assim a equação de Schrödinger para este sistema se escreve:

$$H^{TOTAL}(1,2,\dots, N; 1,2,\dots, n)\psi(1,2,\dots, N; 1,2,\dots, n) = E_{N,n}\psi(1,2,\dots, N; 1,2,\dots, n) \quad (2)$$

sendo  $\psi$  uma autofunção para todas as partículas, e  $E$  a energia total do sistema. Uma vez que cada partícula tem sua trajetória descrita no  $R^3$ , esta é uma equação diferencial parcial com  $3n + 3N$  variáveis. Esta equação é ainda muito difícil de resolver. Uma simplificação pode ser feita baseada na diferença de massa entre elétrons e os núcleos, a chamada aproximação Born-Oppenheimer [44, 45, 46] discutida no próximo item.

### 4.3. Aproximação de Born – Oppenheimer

Esta aproximação toma em consideração que os núcleos se movem muito mais lentamente que os elétrons, devido a que a massa dos núcleos é muito superior à massa dos elétrons. Então podemos supor que os elétrons se ajustam tão rapidamente à nova posição dos núcleos que a qualquer instante do seu movimento, é como se o núcleo estivesse em repouso.

Assim, considerando-se que os núcleos estão imóveis, se simplifica grandemente a equação de Schrödinger. Em síntese, a aproximação de Born-Oppenheimer separa os termos da energia cinética nuclear e a repulsão núcleo-núcleo do Hamiltoniano  $H^{TOTAL}$ , desconsiderado o primeiro termo na equação 1, enquanto o terceiro termo pode ser considerado uma constante que deve ser adicionada à energia total do sistema. Definimos desta forma o operador Hamiltoniano eletrônico e a energia total do sistema para uma dada configuração nuclear:

$$H^{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

$$E = \epsilon + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (4)$$

Desta última equação,  $\epsilon$  é a energia de eletrônica e o segundo termo é a energia eletrostática de repulsão nuclear.

Ao lidarmos com tais equações em mecânica quântica. É conveniente introduzir um sistema de unidades apropriado às dimensões atômicas: o sistema atômico de unidades. Neste sistema o operador Hamiltoniano eletrônico da equação (3) pode ser reescrito da seguinte forma:

$$H^{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (5)$$

A função de onda deve satisfazer à equação de Schrödinger.

$$H^{el}(1,2,\dots,n)\psi^{el}(1,2,\dots,n) = \epsilon\psi^{el}(1,2,\dots,n) \quad (6)$$

A aproximação de Born-Oppenheimer geralmente representa uma aproximação muito boa para tratar sistemas reais. Erros advindos de seu uso são muito menores que os originados de outras aproximações [44]. Esta aproximação é utilizada em praticamente todos os métodos de química quântica para cálculo de estrutura eletrônica de moléculas e sólidos [46].

#### 4.4. O Modelo do Elétron Independente

A principal dificuldade para tratar a equação 6 advém do termo envolvendo a interação entre pares de elétrons. O problema seria grandemente simplificado se ditos elétrons não interagissem. Desta forma o operador  $H^{el}$  seria uma soma de termos monoelétrônicos, permitindo assim descompor (6) em um sistema de equações [45, 47]. A aproximação do elétron independente consiste em ignorar este termo de interação. Assim pode-se procurar por soluções para a função de onda multi-eletrônica na forma de um produto de funções cada uma dependente somente das coordenadas de um único elétron.

$$\psi(1,2,\dots,n) = \varphi_1(1)\varphi_2(2)\dots\varphi_n(n) \quad (7)$$

Tais funções são denominadas orbitais e o lado direito da equação acima e conhecido como produto de Hartree. Uma característica muito importante das funções de onda multi-eletrônicas é a necessidade de que sejam anti-simétricas, já que os elétrons são férmions. Uma vez que elétrons são partículas indistinguíveis, nenhuma propriedade física do sistema pode ser afetada pela troca de rótulos de quaisquer dois elétron.

Os elétrons possuem um grau de liberdade adicional, o *spin*, que por ser independente das coordenadas espaciais, será multiplicativo. Todos estes requisitos são elegantemente condensados no determinante de Slater [44], que para um sistema de  $2n$  elétrons é

$$\psi(1,2,\dots,2n) = \frac{1}{\sqrt{(2n)!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(1)\alpha(1) & \varphi_1(1)\beta(1) & \varphi_2(1)\alpha(1) & \dots & \varphi_n(1)\beta(1) \\ \varphi_1(2)\alpha(2) & \varphi_1(2)\beta(2) & \dots & \dots & \varphi_n(2)\beta(2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_1(2n)\alpha(2n) & \varphi_1(2n)\beta(2n) & \dots & \dots & \varphi_n(2n)\beta(2n) \end{vmatrix} \quad (8)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  representam os estados de *spin*  $+1/2$  e  $-1/2$ , respectivamente. Além disso a condição de serem férmions impõe que a cada permutação de quaisquer dois elétrons, a função de onda total deve mudar de sinal. Matematicamente:

$$\psi(\dots, i, j, \dots) = -\psi(\dots, j, i, \dots) \quad (9)$$

De acordo com as propriedades dos determinantes, se tivermos duas linhas ou duas colunas idênticas o determinante é nulo. Isto implica que duas partículas (férmions) idênticas não podem ocupar o mesmo orbital. Como vemos o determinante de Slater nos conduz naturalmente ao princípio da exclusão de Pauli.

#### 4.5. Estruturas de Camadas Fechadas

Um sistema de camadas fechadas é definido como sendo um sistema descrito por uma função de onda cujo termo dominante é um determinante de Slater construído a partir de orbitais espaciais duplamente ocupados e tendo *spins* contrários [47].

Começemos por considerar a função de onda  $\psi$  dada pelo determinante de Slater da expressão (8), em que cada uma das  $n$  funções de onda  $\varphi_i$  descreve dois elétrons. Os orbitais  $\varphi_i$  podem ser considerados ortogonais sem perda da generalidade:

$$S_{ij} = \int \varphi_i^* \varphi_j d\tau = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (10)$$

em que  $\delta_{ij}$  é o símbolo delta de Kronecker, que é igual a 1 se  $i = j$  e é igual a zero se  $i \neq j$ . O produto antisimétrico para a camada fechada vem dada então por:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{[(2n)!]}} \sum_P (-1)^P P\{\varphi_1(1)\alpha(1)\varphi_1(2)\beta(2)\dots\dots\dots\varphi_n(2n-1)\alpha(2n-1)\varphi_n(2n)\beta(2n)\} \quad (11)$$

onde  $P$  é o operador de permutação que antisimetriza a função de onda  $\psi$  e é definida como: tomar as permutações de sequência 1,2, ..., n, atribuir o sinal (+) às permutações pares e (-) às ímpares. Quando um estado eletrônico é representado por  $\psi$ , sua energia eletrônica é dada por:

$$E^{el} = \int \psi_i^* H \psi_i d\tau \quad (12)$$

Substituindo-se (11) nesta expressão obtêm-se:

$$E^{el} = 2 \sum_i^n H_{ii} + \sum_i^n J_{ii} + \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (13)$$

Como  $K_{ii} = J_{ii}$ , a expressão (13) pode escrever-se na forma

$$E^{el} = 2 \sum_i^n H_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (14)$$

onde  $H_{ii}$ ,  $J_{ij}$  e  $K_{ij}$  são respectivamente as energias dos orbitais, as integrais de Coulomb e as energias de “troca” usualmente definidas por:

$$H_{ii} = \int \psi_i^*(1) H^{core}(1) \psi_i(1) d\tau_1 \quad (15)$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 = (ij | ij) \quad (16)$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1) \psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 = (ij | ji) \quad (17)$$

Analisando a expressão (14), vemos que o primeiro somatório representa a soma das energias de todos os elétrons na presença do campo gerado pelos núcleos. O fator 2 advém da possibilidade do elétron possuir projeção de *spin* 1/2 ou -1/2. O segundo termo representa as interações eletrônicas, a integral de 2 elétrons  $J_{ij}$  representa a interação entre a distribuição de carga  $\psi_i^* \psi_i$  e  $\psi_j^* \psi_j$ . O termo integral de troca  $K_{ij}$  entra com o sinal negativo e contribui para reduzir a energia de interação entre os elétrons com *spins* paralelos em diferentes orbitais  $\psi_i$  e  $\psi_j$ .

#### 4.6. O Método de Hartree-Fock para Estruturas de Camadas Fechadas

Estamos tentando determinar o melhor produto antisimétrico, ou seja, a função para o qual a energia atinge seu mínimo absoluto. Com um único determinante de Slater e uma expressão conveniente para a energia eletrônica é possível a determinação dos orbitais espaciais  $\psi_i$ . Temos então que minimizar (14) variando os orbitais moleculares dentro dos limites permitidos para que (10) seja válido. Isto, obviamente, não dará a correta função  $\psi$  de muitos elétrons, mas sim a mais próxima possível na forma de um único determinante de Slater. Estes orbitais são conhecidos como orbitais moleculares de Hartree-Fock que requer o cálculo auto-consistente. Em problemas variacionais desse tipo a técnica padrão para resolver este problema é o método dos multiplicadores de Lagrange [48,49,50], que envolve a minimização da função:

$$G = \varepsilon - 2 \sum_i^n \sum_j^n \varepsilon_{ij} S_{ij} \quad (18)$$

onde  $\varepsilon$  é dado pela expressão (14) da energia eletrônica e  $\varepsilon_{ij}$  são constantes a ser determinados (multiplicadores de Lagrange). A condição para que a função  $G$  atinja o ponto estacionário é que a variação em  $G$ ,  $\delta G$ , seja nula em primeira ordem:

$$\delta G = 0 \quad (19)$$

$$\delta G = 2 \sum_i \int \delta \psi_i \left[ H^{core} \psi_i + \sum_j (2J_j - K_j) \psi_i - \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j \right] d\tau = 0 \quad (20)$$

onde o operador de Coulomb  $J_j$  criado por um elétron numa orbital  $\psi_j$  é sentido por outro elétron noutra orbita  $\psi_j$ , é definido como:

$$J_j(1) = \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(2) d\tau_2 \quad (21)$$

e o operador de troca  $K_j$ , é o potencial de interação entre elétrons com o mesmo *spin*, define-se como:

$$K_i(1)\psi_i(1) = \left[ \int \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(2) d\tau_2 \right] \psi_i(1) \quad (22)$$

Assim a aplicação do princípio variacional usando o método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange resulta na emergência de um novo Hamiltoniano, o Hamiltoniano de Fock, obtendo-se um conjunto de equações diferenciais de um elétron para cada orbital  $\psi_i$  [51].

$$\left[ H^{core} + \sum_j (2J_j - K_j) \right] \psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j, \quad i=1, \dots, n \quad (23)$$

onde  $H^{core}$  permanece como o Hamiltoniano de um elétron movendo-se sob a influência do potencial eletrostático dos núcleos. A expressão acima se pode reescrever como

$$F\psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j, \quad i=1, \dots, n \quad (24)$$

em que  $F$  representa o Hamiltoniano de Fock e  $\varepsilon_{ij}$  são constantes a determinar. A equação (24) também pode ser escrita em forma matricial, como resultado obtêm-se as equações:

$$F\psi_i = \varepsilon_i \psi_i, \quad i=1, \dots, n \quad (25)$$

Considera-se um conjunto de orbitais  $\psi_i$  que irão permitir o cálculo dos integrais de Coulomb e de troca para se obter um valor aproximado para o operador  $F$ , assim resolve-se a equações (25), e compara-se os resultados obtidos com os valores iniciais.

Guiados por esta comparação obtêm-se um novo conjunto de funções próprias  $\psi_i'$ , que constituem um segundo conjunto de funções de teste. Este processo continua até se considerar satisfeito um critério de estabilidade, normalmente associado à minimização da energia. É nisto que consiste o celebrado método auto-consistente e os orbitais calculados são ditas auto-consistentes ou de Hartree-Fock (H-F).

#### 4.7. O Método LCAO – as equações de Roothaan

O problema para o tratamento de sistemas moleculares se simplifica se usamos aproximações para os orbitais moleculares (MO). Consideram-se os MOs como uma combinação linear de orbitais atômicos linearmente independentes (LCAO - Linear Combination of Atomic Orbitals). Podemos generalizar este procedimento representando todos os elétrons da molécula por LCAO-MO, dados por:

$$\psi_i = \sum_u c_{ui} \phi_u \quad (26)$$

onde  $\phi_u$  são os orbitais atômicos normalizados e os parâmetros ajustáveis  $c_{ui}$  são os coeficientes de expansão. Como queremos que os orbitais  $\psi_i$  formem uma base ortonormal, isto implica em:

$$\sum_{uv} c_{ui}^* c_{vj} S_{uv} = \delta_{ij} \quad (27)$$

sendo  $\delta_{ij}$  o símbolo delta de Kronecker e  $S_{uv}$  é o integral de sobreposição entre as orbitais atômicas  $\phi_u$  e  $\phi_v$ , tal que

$$S_{uv} = \int \phi_u^*(1) \phi_v(1) d\tau_1 = \langle \phi_u | \phi_v \rangle \quad (28)$$

Com o uso da expansão linear da expressão (23), pode ser rescrita a energia total eletrônica em termos dos orbitais atômicos, assim:

$$H_{ii} = \sum_{uv} c_{ui}^* c_{vi} H_{uv} \quad (29)$$

sendo agora  $H_{uv}$  a expressão correspondente ao integral (15) considerando orbitais atômicas

$$H_{uv} = \int \phi_u^*(1) H^{core} \phi_v(1) d\tau_1 \quad (30)$$

analogamente, pode escrever-se

$$J_{ij} = \sum_{u\lambda v\sigma} c_{ui}^* c_{\lambda j}^* c_{vi} c_{\sigma j} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \quad (31)$$

$$K_{ij} = \sum_{u\lambda v\sigma} c_{ui}^* c_{\lambda j}^* c_{vi} c_{\sigma j} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \quad (32)$$

A equação para a energia total eletrônica se reduz a:

$$\varepsilon = \sum_{uv} P_{uv} H_{uv} + \frac{1}{2} \sum_{uv\lambda\sigma} P_{uv} P_{\lambda\sigma} \left[ \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right] \quad (33)$$

onde:

$$P_{uv} = 2 \sum_i^n c_{ui}^* c_{vi} \quad (34)$$

a determinação dos coeficientes  $c_{ui}$  e  $c_{vi}$  é feita pela minimização da energia, mais uma vez através do princípio variacional [52]. Como resultado obtêm-se a equação de Roothaan.

$$\sum_v (F_{uv} - \varepsilon_i S_{uv}) c_{vi} = 0 \quad (35)$$

com

$$F_{uv} = H_{uv} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[ \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - \frac{1}{2} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle \right] \quad (36)$$

A equação (35) pode ser escrita em forma matricial:

$$FC = SC\varepsilon \quad (37)$$

então podemos considerar sem perda de generalidade que  $\varepsilon$  é uma matriz diagonal, com elementos reais. Assim a expressão reduz-se a:

$$FC_i = \varepsilon_i SC_i \quad (38)$$

$$(F - \varepsilon S)C = 0 \quad (39)$$

Na equação acima  $F$  e  $S$  são matrizes dadas,  $C$  e  $\varepsilon$  devem ser determinadas. Note-se que (39) é uma generalização do problema de autovalores e autovetores para uma matriz Hermitiana. Os elementos de matriz do operador Hamiltoniano de Hartree-Fock são dependentes dos orbitais através dos elementos de  $P_{uv}$  e as equações de Roothaan são resolvidas assumindo primeiramente uma condição inicial para a expansão dos coeficientes  $c_{ui}$ , gerando a matriz de densidade correspondente  $P_{uv}$ , e através da equação (36) obtêm-se  $F_{uv}$  e com este uma nova matriz  $C$  é obtida. Este procedimento é repetido até que os coeficientes atinjam uma convergência. São estas as equações de partida que trataremos no capítulo a seguir para apresentar o método de Hückel.

#### 4.8.

#### **O Método de Hückel Aplicado a Moléculas**

A teoria molecular de Hückel foi introduzida por E. Hückel em 1930 [52]. Este método muito simples e útil dá uma visão valiosa sobre o comportamento químico das moléculas permitindo o estudo qualitativo de sistemas de elétrons  $\pi$  em moléculas conjugadas planares. Dita teoria assume o sistema  $\pi$  de moléculas conjugadas podem ser tratados de forma independente dos orbitais  $\sigma$ , assim simplificando enormemente o procedimento do cálculo. Esta aproximação sugere que é possível calcular muitas propriedades físicas e químicas importantes de

sistemas conjugados dentro de um tratamento “puramente  $\pi$ ” ignorando os orbitais  $\sigma$ . Assim, a energia total eletrônica da molécula pode ser escrita como:

$$E = E_{\sigma} + E_{\pi} \quad (40)$$

onde  $E_{\sigma}$  e  $E_{\pi}$ , são respectivamente, as energias eletrônicas que surgem devido aos elétrons  $\sigma$  e  $\pi$  da molécula. Esta separação é baseada no seguinte argumento: Uma molécula conjugada é em geral um sistema planar, ou quase planar. Nesta situação muito especial, os orbitais moleculares MOs descrevendo a molécula pode ser dividida em dois grupos ortogonais: MOs  $\sigma$  que são simétricos e MOs  $\pi$  que são antisimétricos à reflexão no plano da molécula.

Existe uma diferença fundamental entre os orbitais  $\sigma$  e  $\pi$ : para os primeiros a superposição envolve basicamente os orbitais em átomos vizinhos, conferindo assim um caráter localizado à ligação. Por outro lado o mesmo não acontece com os orbitais  $\pi$ , que tem um caráter deslocalizado sobre toda a molécula. Assim um elétron neste orbital é tratado como um elétron móvel deslocando-se sobre todo o esqueleto da molécula, interagindo quimicamente entre si cada parte do sistema. Neste ponto temos  $\psi = \psi_{\sigma} \psi_{\pi}$ . No método dos orbitais moleculares,  $\psi_{\pi}$  é aproximada como um produto de orbitais moleculares, cada um deles no método da combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) é uma combinação linear dos orbitais  $\pi$ , representado como:

$$\psi_{\pi_j} = \sum_{r=1}^n c_{jr} \phi_r \quad (41)$$

onde  $\psi_{\pi_j}$  é o  $j$ -ésimo orbital molecular,  $\phi_r$  é o orbital atômico (orbital  $\pi$ ) para o  $r$ -ésimo átomo, e  $c_{jr}$  é o coeficiente do  $r$ -ésimo orbital atômico no  $j$ -ésimo orbital molecular. Estes orbitais moleculares são autofunções do operador Hamiltoniano considerando somente o sistema dos orbitais  $\pi$  o qual denominaremos por  $H$ . A teoria de Hückel é baseada no princípio variacional, que é a seguinte: Se uma função de onda arbitrária é usada para calcular a energia do orbital molecular da equação (41), o valor calculado nunca é menor do que a verdadeira energia.

Assim, de acordo com este princípio tomamos primeiro coeficientes arbitrários para construir a função de onda da molécula e calcular a energia da molécula como:

$$\varepsilon = \frac{\int \psi_{\pi_j}^* H \psi_{\pi_j} d\tau}{\int \psi_{\pi_j}^* \psi_{\pi_j} d\tau} \quad (42)$$

A expressão para a energia deve ser minimizada com relação a todos os coeficientes  $c_r$ , assim temos:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial c_r} = 0 \quad (43)$$

Substituindo a equação (41) em (42) e omitindo os índices dos orbitais moleculares temos:

$$\frac{\sum_r \sum_s c_r^* c_s \int \phi_r^* H \phi_s d\tau}{\sum_r \sum_s c_r^* c_s \int \phi_r^* \phi_s d\tau} \quad (44)$$

Considera-se:

$$H_{rs} = \int \phi_r^* H \phi_s d\tau \quad (45)$$

$$S_{rs} = \int \phi_r^* \phi_s d\tau \quad (46)$$

A equação (44) pode então ser simplificada:

$$\varepsilon = \frac{\sum_r \sum_s c_r^* c_s H_{rs}}{\sum_r \sum_s c_r^* c_s S_{rs}} \quad (47)$$

Uma vez que o denominador da equação (47) constitui uma série de integrais de “overlap” cuja soma sempre é não nula, temos então:

$$\varepsilon \sum_r \sum_s c_r^* c_s S_{rs} = \sum_r \sum_s c_r^* c_s H_{rs} \quad (48)$$

Diferenciando a equação (48) em relação à  $c_r$  obtemos:

$$\varepsilon \sum_r c_r^* S_{rt} + \varepsilon \sum_s c_s S_{ts} = \sum_r c_r^* H_{rt} + \sum_s c_s H_{ts} \quad (49)$$

como o operador  $H$  é hermitiano,  $H_{rs} = H_{sr}$  e  $S_{rs} = S_{sr}$  então

$$\varepsilon \sum_r c_r S_{rt} = \sum_r c_r H_{rt} \quad \text{ou} \quad \sum_r c_r (H_{rt} - \varepsilon S_{rt}) = 0 \quad (50)$$

Considera-se os seguintes termos:

- $$H_{rr} = \int \phi_r^* H \phi_r d\tau = \alpha \quad (51)$$

este termo é conhecido como integral de Coulomb. O significado físico das integrais é que elas representam aproximadamente a energia Coulombiana de um elétron (descrito por  $\phi_r$ ) no orbital atômico  $\pi$  e sujeito ao potencial molecular.

- $$H_{rs} = \int \phi_r^* H \phi_s d\tau = \begin{cases} \beta, & r \neq s \quad \text{se } r \text{ e } s \text{ são átomos ligados} \\ 0, & \text{em qualquer outro caso} \end{cases} \quad (52)$$

este termo é conhecido como integral de ressonância ou integral de ligação, e representam a energia de interação entre pares de orbitais. Esta interação depende da distância de separação entre os dois orbitais.

- $$S_{rs} = \int \phi_r^* \phi_s d\tau = \delta_{rs} = \begin{cases} 0 & \text{se } r \neq s \\ 1 & \text{se } r = s \end{cases} \quad (53)$$

os termos  $S_{rs}$  são as integrais de sobreposição ou integrais de “overlap”, onde  $\delta_{rs}$  é o delta de Kronecker. Considerando orbitais atômicos normalizados.

Com a introdução destas aproximações adicionais a equação (50) se reduz

a:

$$\begin{array}{cccccccc}
 c_1(\alpha - \varepsilon) & + & c_2\beta_{12} & + & \dots & + & c_n\beta_{1n} & \\
 c_1\beta_{21} & + & c_2(\alpha - \varepsilon) & + & \dots & + & c_n\beta_{2n} & \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot & \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \dots & \cdot & \cdot & \\
 c_1\beta_{n1} & + & c_2\beta_{n2} & + & \dots & + & c_n(\alpha - \varepsilon) & 
 \end{array} \quad (54)$$

O conjunto de equações tem solução não trivial se o correspondente determinante secular é nulo:

$$|M| = \begin{vmatrix}
 (\alpha - \varepsilon) & \beta_{12} & \beta_{13} & \dots & \beta_{1n} \\
 \beta_{21} & (\alpha - \varepsilon) & \beta_{23} & \dots & \beta_{2n} \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\
 \beta_{n1} & \beta_{n2} & \beta_{n3} & \dots & (\alpha - \varepsilon)
 \end{vmatrix} = 0 \quad (55)$$

onde  $M$  é denominado o determinante de Hückel. As energias orbitais  $\varepsilon_j$  são obtidas a partir das raízes deste determinante, e substituindo cada valor  $\varepsilon_j$  obtido no sistema de equações (54), conjuntamente com a condição da normalização:  $\sum_j c_j^2 = 1$ . Como vemos, nosso problema foi reduzido a encontrar os autovalores (energias) e os autovetores da matriz  $M$  (que são as autofunções  $\psi_{\pi_j}$ ). A matriz  $M$  é construída dentro da aproximação de Hückel Simples como:

$$M = \sum_i \alpha_i |i\rangle\langle i| + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \beta_{ij} |i\rangle\langle j| \quad (56)$$

onde  $i$  e  $j$  são os índices dos sítios dos átomos com elétrons  $\pi$ , considerando-se a interações somente entre os primeiros vizinhos dentro da metodologia *tight-binding* [53] e os parâmetros  $\alpha_i$  e  $\beta_{ij}$  são tomados da bem conhecida parametrização de Streitwieser [52] (ver Tabela 1).

Uma vez que ela trata de maneira diferenciada os nitrogênios amina e imina e especialmente o nitrogênio imina protonada, o que é de extrema importância para uma descrição qualitativa precisa do espectro de valência das polianilinas. De acordo com esta parametrização, os carbonos ligados a heteroátomos (átomos diferentes do carbono) possuem uma alteração em sua energia de sítio, chamado efeito indutivo. Assim todos, os carbonos ligados aos nitrogênios, por exemplo, possuem sua energia de sítio dada por  $\alpha'_c = \alpha_c + 0.1\alpha_N$ , onde  $\alpha_N$  é a energia de sítio do átomo de nitrogênio ligado ao átomo de carbono.

Tabela 1. Parâmetros de Hückel para as PANs, em unidades de  $\beta_0 = 2,5 eV$ , obtidos da parametrização de Streitwieser [52].

Sítio	$\alpha$	Ligação	$\beta$
$C : C - NH$	-0,15	$C - C^{(a)}$	-0,90
$C : C - N =$	-0,05	$C = C^{(a)}$	-1,10
$C : C - \oplus NH =$	-0,20	$C - C^{(b)}$	-0,90
$C : C$	0,00	$C = C^{(b)}$	-1,00
$N : -NH -$	-1,50	$C - NH$	-0,80
$N : -N =$	-0,50	$C - N =$	-0,80
$N : -\oplus NH =$	-2,00	$C - \oplus NH =$	-0,80
		$C = N -$	-1,00
		$C = \oplus NH -$	-1,00

(a) anéis de estrutura quinóide; (b) anéis benzenóides

Dentro desta aproximação de Hückel simples, a melhor maneira de incorporar o efeito de um grupo metil ligado a um carbono de um anel, é incluir um efeito indutivo deste grupo sobre o carbono ao qual se encontra ligado:  $\alpha'_c = \alpha_c + 0,5\beta_0$ , onde  $\beta_0 = 2,5 eV$ .