

# MÉTODO DE HÜCKEL USANDO O GENERALIZED SIMULATED ANNEALING – GSA

Lourdes Martins de Moraes<sup>1\*</sup> (IC), Luana Quirino de Souza<sup>2</sup> (IC), João Rodolfo Q. Faria<sup>3</sup> (IC), Kleber Carlos Mundim<sup>4</sup> (PQ). \*[lourdesmora@aluno.unb.br](mailto:lourdesmora@aluno.unb.br)

Instituto de Química, Universidade de Brasília, Campus Darcy Ribeiro, Brasília (DF), Brasil.

Palavras Chave: Método de Hückel, Generalized Simulated Annealing.

## Introdução

O físico alemão Erich Hückel, por volta de 1930, enquanto estudava sistemas aromáticos de elétrons introduziu a primeira aproximação na teoria do orbital molecular quando restringiu o sistema eletrônico analisado apenas aos elétrons  $\pi$ . Sendo, portanto o precursor dos métodos semi-empíricos atuais.

Esse método fornece propriedades químicas importantes de sistemas com elétrons  $\pi$  conjugados planos. Devido a sua grande simplicidade teórica e da obtenção de resultados satisfatórios, tornou-se bastante popular, sobretudo nas áreas de química orgânica, analítica e quântica. Em sistemas pequenos, os cálculos podem ser obtidos sem o uso de computadores. Mas quando o sistema eletrônico fica maior o cálculo torna-se difícil e impraticável, exceto se houver simetria na molécula. No sentido de minimizar estes problemas, propõe-se neste trabalho procedimento alternativo para determinar as energias moleculares no método de Hückel. Este procedimento é baseado no método estocástico denominado *Generalized Simulated Annealing –GSA*<sup>1</sup> e é aplicável ao método de Hückel independente da dimensão do sistema molecular.

## Resultados e Discussão

No método de Hückel, a base atômica é substituída apenas pela combinação linear dos orbitais atômicos com simetria  $\pi$ , a separação dos sistemas eletrônicos  $\sigma$  e  $\pi$  é possível devido à diferença de simetria entre ambos na reflexão em relação ao plano molecular.

Considerando o butadieno, escrevemos os orbitais moleculares como a combinação linear dos orbitais atômicos de simetria  $\pi$ , nesse caso os orbitais  $2p$  dos carbonos perpendiculares ao plano molecular. Consideramos todos os átomos de carbonos idênticos, podemos usar o método variacional para determinar os coeficientes  $C_i$  que tornam a energia mínima:

$$E = \frac{\int (C_{11}\psi_1 + C_{12}\psi_2 + C_{13}\psi_3 + C_{14}\psi_4) \hat{H} (C_{11}\psi_1 + C_{12}\psi_2 + C_{13}\psi_3 + C_{14}\psi_4) \partial \tau}{\int (C_{11}\psi_1 + C_{12}\psi_2 + C_{13}\psi_3 + C_{14}\psi_4) (C_{11}\psi_1 + C_{12}\psi_2 + C_{13}\psi_3 + C_{14}\psi_4) \partial \tau}$$

Basta resolver o sistema linear formado por:

$$\frac{\partial \mathcal{E}_i}{\partial C_{i\mu}} = 0$$

Chegamos ao seguinte determinante secular, onde  $S_{ji}$  é a integral de recobrimento e  $\beta_{ji}$  é a integral de ressonância entre  $i$  e  $j$ :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta_{12} - ES_{12} & \beta_{13} - ES_{13} & \beta_{14} - ES_{14} \\ \beta_{21} - ES_{21} & \alpha - E & \beta_{23} - ES_{23} & \beta_{24} - ES_{24} \\ \beta_{31} - ES_{31} & \beta_{32} - ES_{32} & \alpha - E & \beta_{34} - ES_{34} \\ \beta_{41} - ES_{41} & \beta_{42} - ES_{42} & \beta_{43} - ES_{43} & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

Aproximando que todas as integrais de recobrimento são nulas, que as integrais de ressonância de átomos não vizinhos são nulas e que as integrais de ressonância entre vizinhos são iguais a  $\beta$ . Podemos escrever o determinante como uma equação:

$$(\alpha - E)^4 - 3(\alpha - E)^2 + \beta^4 = 0 \quad (1)$$

E transformando  $(\alpha - E)^2 / \beta^2 = x$ , podemos escrever esse determinante na forma de equação quadrática:

$$x^2 - 3x + 1 = 0 \quad (2)$$

Obtemos rapidamente os valores da energia  $E = \alpha \pm 1.62\beta$  e  $E = \alpha \pm 0.62\beta$ . Obviamente, a equação (2) é extremamente trivial de ser resolvida. Entretanto quando aumentamos o sistema estudado, a complexidade da equação a ser resolvida também cresce, por exemplo, para o benzeno temos:

$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0 \quad (3)$$

E para o benzopireno, que possui 20 átomos de carbono, temos:

$$x^{20} - 20x^{18} + 167x^{16} - 759x^{14} + 2055x^{12} - 3415x^{10} + 3465x^8 - 2065x^6 + 663x^4 - 96x^2 + 4 = 0 \quad (4)$$

Os métodos atuais de resolver equações com graus altos, com o as 3 e 4, são bastante tediosos e muitas vezes impraticáveis. Entretanto, utilizando o algoritmo de otimização *Generalized Simulated Annealing – GSA* obtemos os resultados exatos das equações rapidamente. Para o benzeno, os valores de energia obtidos pelo método Hückel-GSA que correspondem a  $E = \alpha \pm 1,0\beta$  e  $E = \alpha \pm 1,99\beta$  e para o 2,4-pentadieno temos  $E = \alpha \pm 1,73\beta$  e  $E = \alpha \pm 0,99\beta$  e  $E = \alpha$ , ambos coerentes com os valores obtidos utilizando o método de Hückel tradicional.

## Conclusões

O acoplamento do GSA ao método de Hückel é bastante interessante principalmente por possibilitar um grande aumento no número de moléculas que podem ser analisadas e pela diminuição do tempo de cálculo de sistemas maiores sem prejudicar a precisão de método de Hückel.

<sup>1</sup> K.C. Mundim and C. Tsallis, *Int. J. Quantum Chem.* **58**:(4) 373-381 (1996)