

## DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ORBITAIS MOLECULARES DO BENZENO PELOS MÉTODOS DE HÜCKEL, HARTREE-FOCK E DFT

JORDANA DA SILVA GONÇALVES, GILBERTO AUGUSTO DE OLIVEIRA BRITO

**Palavras-chave:** Benzeno; Hückel; Hartree-Fock; DFT.

### INTRODUÇÃO

O benzeno é o arquétipo das moléculas aromáticas e sua estrutura eletrônica vem sendo estudada a mais de 100 anos. O objetivo desses estudos é a investigação para aprimorar a descrição da estrutura desta molécula e o uso dos conhecimentos obtidos em moléculas com anéis aromáticos ou de substâncias com unidades hexagonais de carbono (Medina et al., 2014; Liu *et al.*, 2020; Esselman et al., 2023).

Na molécula de benzeno ( $C_6H_6$ ), cada um dos 6 carbonos possui 3 orbitais híbridos  $sp^2$ , de forma que cada átomo de C faz 3 ligações  $\sigma$  com outros 2 átomos de C e com um átomo de H no plano do anel aromático. Os 6 orbitais atômicos  $2p_z$  dos átomos de C, perpendiculares ao plano do anel aromático, formam ligações  $\pi$ . Os seis elétrons  $p$  são deslocalizados e tal propriedade atribui ao benzeno uma série de propriedades como a equivalência de todas as ligações covalentes carbono-carbono (1,3971 angstrom) e a estabilidade da molécula. (Hernández-Espinosa *et al.*, 2020; Heo *et al.*, 2022)

Uma aproximação para o estudo da estrutura eletrônica do  $C_6H_6$  é a Teoria de Orbital Molecular de Hückel (teoria HMO) ou método de Hückel. Nesse método, usado para sistemas  $p$  conjugados, obtém-se, a partir do determinante secular de Hückel, os níveis de energia  $\pi$  (para o benzeno, níveis de energia de três orbitais  $p$  ligantes e três orbitais  $p$  antiligantes, sendo que os 6 elétrons  $p$  ocupam os orbitais ligantes). Este determinante é composto de termos de “energia”, as integrais coulombianas e de ressonância, que são denominadas  $a$  e  $b$  para os hidrocarbonetos. No benzeno,

assume-se que cada átomo de C tem os mesmos  $\alpha$  cada par de átomos adjacentes tem  $\beta$  iguais (Levine, 2014)

Embora seja uma aproximação simples, a Teoria HMO é um ponto de partida útil e o precursor de métodos mais sofisticados que incluem correlação eletrônica, efeitos magnéticos e vibracionais, todos necessários para reproduzir quantitativamente propriedades observadas do benzeno. (Levine, 2014)

Outra abordagem para o estudo da estrutura eletrônica do benzeno é o uso dos métodos de Hartree-Fock (HF) e da Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Estes métodos proporcionam considerável incremento no grau de precisão no cálculo das energias, densidades eletrônicas, orbitais moleculares e *gap* (diferença de energia entre o orbital molecular ocupado de maior energia, HOMO, e o orbital molecular desocupado de menor energia, LUMO). (Jensen, 2017; Tewari, 2024)

No método de HF, cada elétron orbita em um campo médio criado pelos outros elétrons. Também se consideram os termos de troca, porém, ignora-se a correlação eletrônica. A aplicação deste método para o benzeno permite determinar potenciais superficiais, superfícies de densidade de probabilidade eletrônica constante, energias de excitação e energias de ligação. Porém, por não se considerar a correlação eletrônica, tais propriedades podem ser sistematicamente super ou subestimadas. (Levine, 2014)

A DFT é um meio-termo prático entre custo computacional e exatidão: ao invés de tratar todos os pares de interação eletrônica explicitamente, ela trabalha com a densidade eletrônica como variável de entrada, utilizando funcionais para lidar com a energia de troca e a de correlação. As funções de troca-correlação modernas conseguem apreender os efeitos de deslocalização dos elétrons  $\pi$  do benzeno, bem como estimativas aceitáveis para os gaps eletrônicos, excitações etc., que não são identificadas nem precisas na Teoria HMO (Jensen, 2017).

O presente trabalho tem por objetivo comparar os valores de energia dos orbitais moleculares da molécula de benzeno estudadas com a Teoria HMO, o método HF e a DFT.

## MATERIAL E MÉTODOS

Para o cálculo das energias dos orbitais da molécula de benzeno com o método HMO, foram utilizadas informações da literatura sobre os valores de  $a$  e  $b$ . Os cálculos com os métodos Hartree-Fock e DFT foram realizados com o software Orca 6.0. Nos cálculos com DFT, foram utilizados: o funcional B3LYP em conjunto com a base def2-SVP(DFT). Os cálculos com Hartree-Fock foram realizados com uma variante deste (RHF) com a base def2-SVP. Os resultados dos dois métodos computacionais foram tratados com o software Avogadro.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1, estão os valores de energia dos orbitais moleculares calculados pelos métodos HF e DFT. HOMO corresponde ao orbital molecular ocupado de mais alta energia e HOMO-1 HOMO-2 são o orbitais moleculares cujos níveis de energia vêm imediatamente ao nível de energia do HOMO. LUMO é o orbital molecular desocupado de menor energia enquanto LUMO+1 e LUMO+2 correspondem aos orbitais com nível de energia imediatamente maior do que a energia do LUMO. Os orbitais HOMO são orbitais ligantes e os orbitais LUMO são orbitais antiligantes. Seis elétrons estão nos orbitais HOMO (no estado fundamental do benzeno).

**Tabela 1** – Energias dos orbitais moleculares (em eV) obtidas pelos diferentes métodos computacionais para o benzeno.

| Orbital | DFT (B3LYP/def2-SVP) | HF (RHF/def2-SVP) |
|---------|----------------------|-------------------|
| LUMO+2  | 1,640                | 4,948             |
| LUMO+1  | -0,155               | 3,618             |
| LUMO    | -0,156               | 3,618             |
| HOMO    | -6,875               | -9,175            |
| HOMO-1  | -6,877               | -9,176            |
| HOMO-2  | -9,329               | -13,495           |

Para comparar os valores de energia da Tabela 1 com os valores obtidos com o método HMO, devem ser consideradas as expressões de energia dos orbitais  $p$  ligantes e antiligantes:  $e_i = a + 2b$ ,  $a + b$ ,  $a + b$ ,  $a - b$ ,  $a - b$ ,  $a - 2b$ . Considerando  $a$  igual ao valor negativo do primeiro potencial de ionização do benzeno e  $b$  igual à energia de ressonância do benzeno (calculada experimentalmente a partir de

entalpias de combustão, os valores de  $\epsilon_i$  podem ser calculados). Os valores a serem utilizados são  $a = -9,25$  eV e  $b = -1,22$  eV. Os valores de energia dos orbitais ligantes e antiligantes estão na Tabela 2. (Stevenson, 1972; Grubb *et al.*, 1984; Levine, 2014)

**Tabela 2** – Energias dos orbitais moleculares (em eV) obtidas pelo método de Hückel para o benzeno.

| $\epsilon_i$ | Energia |
|--------------|---------|
| $\epsilon_1$ | -11,7   |
| $\epsilon_2$ | -10,5   |
| $\epsilon_3$ | -10,5   |
| $\epsilon_4$ | -8,03   |
| $\epsilon_5$ | -8,03   |
| $\epsilon_6$ | -6,81   |

As energias  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$  e  $\epsilon_3$  correspondem aos orbitais ligantes e as energias  $\epsilon_4$ ,  $\epsilon_5$  e  $\epsilon_6$  aos orbitais antiligantes.

Os métodos Hartree-Fock e DFT consideram as contribuições de todos os orbitais atômicos dos átomos de carbono e hidrogênio do benzeno. Isto leva a diferenças nos valores de energia calculados. No caso dos métodos de Hückel e DFT, os valores de energia são todos negativos, porém, no método DFT os valores em módulo são muito menores. Já no método HF, embora os valores de energia dos orbitais ligantes sejam próximos aos do método HMO, os valores de energia dos orbitais antiligantes são positivos. Em termos de estrutura dos níveis de energia, os métodos tiveram resultados análogos: 2 orbitais ligantes degenerados e 2 orbitais antiligantes degenerados. Os valores de energia calculados pelo método HF é o mais próximo dos valores encontrados na literatura que utilizam o método de Interação de Configuração. (Niessen, 1976)

Os valores do *gap* HOMO-LUMO, tanto no método HF quanto DFT, é da ordem de aproximadamente 6 eV, próximo ao valor encontrado na literatura. Embora os valores das energias dos orbitais moleculares serem muito diferentes, o DFT descreve bem o *gap* HOMO-LUMO. Os valores diferentes obtidos no método DFT se deve a que os orbitais calculados não são verdadeiros orbitais como os obtidos no método HF. (Niessen, 1976; Jensen, 2017)

---

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os valores de energia dos seis elétrons de maior energia da molécula de benzeno calculados mostraram que o método HF dá melhores resultados. Isto se deve à consideração ao termo de troca e à utilização de uma base adequada.

## AGRADECIMENTOS

Um dos autores agrade à FAPEMIG pela bolsa de iniciação científica concedida.

## REFERÊNCIAS

- ESSELMAN, Brian J.; ZDANOVSKAIA, Maria A.; OWEN, Andrew N.; STANTON, John F.; WOODS, R. Claude; McMAHON, Robert J. Precise equilibrium structure of benzene. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 145, n. 40, p. 21785-21797, 2023. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.3c03109>.
- GRUBB, S. C. A precise determination of the first ionization potential of benzene. **Chemical Physics Letters**, v. 108, n. 5, p. 420-424, 1984.
- HEO, In; LEE, Jong Chan; ÖZER, Begüm Rukiye; SCHULTZ, Thomas. Mass-correlated high-resolution spectra and the structure of benzene. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 13, p. 8278-8283, 2022. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c02035>.
- HERNÁNDEZ-ESPINOSA, Y.; MÉNDEZ-SÁNCHEZ, R. A.; SADURNÍ, E. On the electronic structure of benzene and borazine: an algebraic description. **Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics**, 2020. In press. DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6455/ab7c3e>.
- JENSEN, Frank. **Introduction to computational chemistry**. 3. ed. Chichester, UK; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2017.
- LEVINE, Ira N. **Quantum chemistry**. 7. ed. Boston: Pearson, 2014.
- LIU, Yu; KILBY, Phil; FRANKCOMBE, Terry J.; SCHMIDT, Timothy W. The electronic structure of benzene from a tiling of the correlated 126-dimensional wavefunction. **Nature Communications**, v. 11, n. 1210, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15039-9>.

MEDINA, J.; AVILÉS, F.; TAPIA, A. The bond force constants of graphene and benzene calculated by density functional theory. **Molecular Physics: An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics**, [S. l.], [s. n.], [s. d.].

NIESSEN, W.; L. S. CEDERBAUM, L. S.; KRAEMER, W. P. **The electronic structure of molecules by a manybody approach. I. Ionization potentials and oneelectron prop perties of benzene.** The Journal of Chemical Physics **65**, 1378 (1976).

STEVENSON, G. R. The Determination of the resonance energy of benzene. A physical chemistry laboratory experiment **Journal of Chemical Education**, v. 49, n. 11, p. 781-782, 1972.

TEWARI, Devesh. An overview of computational chemistry. **Journal of Medicinal Organic Chemistry**, v. 07, n. 4, p. 237-238, 2024.

## AUTORES

**Jordana da Silva Gonçalves**, Discente graduando do curso de Licenciatura em Física na Universidade Federal de Uberlândia (UFU-Ituiutaba). E-mail: [jordana.goncalves@ufu.br](mailto:jordana.goncalves@ufu.br)

**Gilberto Augusto de Oliveira Brit**, Docente na Universidade de Uberlândia (Campus do Pontal – Ituiutaba-MG). Graduado em Licenciatura em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Mestre em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Doutor em Físico-Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). E-mail: [gilberto.oliveira@ufu.br](mailto:gilberto.oliveira@ufu.br)