

JUSTIFICACION DE LAS FORMULAS DEL METODO
DE HÜCKEL PARA SISTEMAS CONJUGADOS DE CADENA
RECTA Y DE UN SOLO ANILLO

JOSÉ LUIS VILLAVECES C. *

RESUMEN

Es bien sabido que el método de Hückel da para las energías de los distintos niveles en los sistemas conjugados de cadena recta de N átomos de C, la fórmula:

$$\epsilon_k = a - 2\beta \cos \frac{k\pi}{N+1}$$

y para los sistemas conjugados cíclicos con N átomos en el anillo:

$$\epsilon_k = a + 2\beta \cos \frac{2k\pi}{N}$$

Sin embargo, es muy raro encontrar en los textos la deducción de estas fórmulas. El autor sólo conoce dos métodos de deducirlas. El primero, dado por T. K. Rebane (9), utiliza la resolución de ecuaciones de diferencias finitas, que es un método matemático poco conocido por los químicos. El segundo es el que da el profesor R. Pauncz (7). Aunque el método utiliza técnicas matemáticas más conocidas, emplea el cambio de variable $X = 2\cos \theta$ que implica una reducción drástica del intervalo de variación de la X , sin justificar la posibilidad de hacer esta reducción. Este trabajo intenta demostrar que esta sustitución puede hacerse sin ningún peligro de alterar el significado físico de los resultados.

* Profesor Asistente, Sección Físicoquímica, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia.

ABSTRACT

As is well known, Hückel's method, when applied to straight-chain conjugate systems of N C atoms gives the formula:

$$\epsilon_k = a - 2\beta \cos \frac{k\pi}{N+1}$$

for the different energy levels.

For cyclic conjugated systems with N atoms in the ring, it gives:

$$\epsilon_k = a + 2\beta \cos \frac{2k\pi}{N}$$

However, in standard textbooks it is quite unusual to find the deduction of these formulas. The author knows only two methods for the deductions. The first, given by T. K. Rebane (9), uses the solution of finite difference equations, which is a mathematical tool unfamiliar to most chemists. The second is given by R. Pauncz (7). Even though the latter uses better known mathematical techniques, it employs the variable change $X = 2\cos \theta$. This implies a drastic reduction in the variation interval of X which is done without any justification. This work attempts to show that the change can be made without endangering the physical meaning of the results.

I PARTE

REPASO DE ALGUNOS ASPECTOS DEL METODO DE HÜCKEL

En el método de Hückel para el estudio de las moléculas conjugadas (1), (2), (3) y (4), el paso fundamental consiste en el planteamiento y resolución del determinante secular que permite obtener los valores permitidos de la energía para los estados estacionarios del sistema.

Si se tiene un sistema conjugado, con N átomos de carbono, el determinante secular en este método tiene la forma:

$$D_N = \begin{vmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & . & . & . & d_{1N} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & . & . & . & d_{2N} \\ . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . \\ d_{N1} & d_{N2} & d_{N3} & . & . & . & d_{NN} \end{vmatrix}$$

donde

$$d_{ij} = \begin{cases} X & \text{si } i = j \\ 1 & \text{si } i \neq j \text{ pero el átomo } i \text{ es vecino del} \\ & \text{átomo } j \text{ en el sistema} \\ 0 & \text{en cualquier otro caso.} \end{cases} \quad (2)$$

y X está definida por:

$$X = \frac{a - \epsilon}{\beta} \quad (3)$$

siendo así una variable que está relacionada directamente con la energía ϵ de los distintos orbitales del sistema. a y β son dos constantes para cada molécula, la primera de las cuales depende únicamente de la energía de un electrón en un átomo de carbono aislado, y la segunda de la energía de un electrón que está formando parte de un enlace π . Se las conoce, respectivamente, con los nombres de Integral de Coulomb e Integral de Intercambio.

D_N es entonces un polinomio de orden N en la variable X , y la parte más importante del cálculo de una molécula por este método es hallar las N raíces.

$$X_1, X_2, X_3, \dots, X_N$$

de D_N . Es decir, los valores de X para los cuales

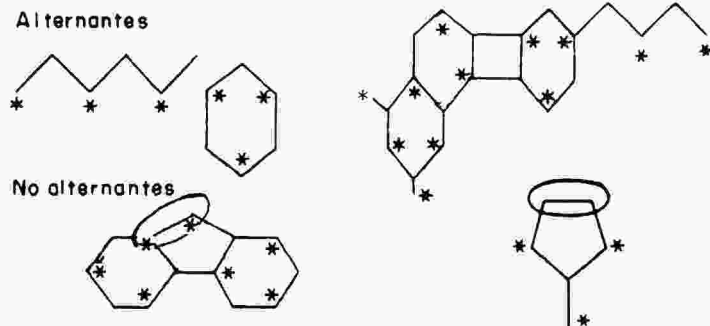
$$D_N(X) = 0 \quad (4)$$

Aunque, en general, el problema se convierte entonces en la resolución de una ecuación algebraica de orden N , problema que no ha podido ser resuelto completamente más que para los valores más pequeños de N ; existen, sin embargo, algunos sistemas conjugados que, debido a la regularidad en la disposición de sus átomos, dan origen a determinantes seculares de extrema simplicidad, cuya solución puede hallarse fácilmente.

A. HIDROCARBUROS ALTERNANTES

Un hidrocarburo alternante es uno en el cual podemos marcar arbitrariamente algunos átomos, y dejar otros sin marcar, en forma tal que no quede unida en la molécula ninguna pareja de átomos del mismo tipo (marcados o sin marcar).

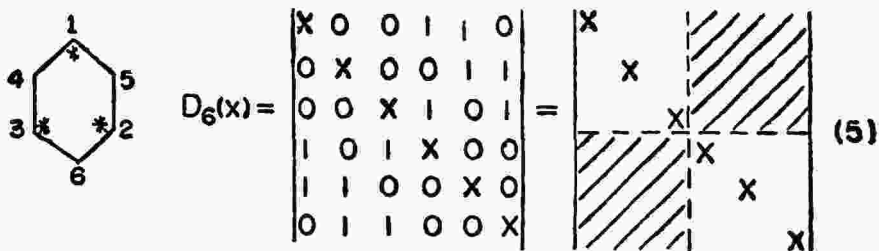
Ejemplos :



Si en un sistema alternante marcamos los átomos comenzando por los marcados y siguiendo por los no marcados, obtenemos un determinante de forma muy particular.

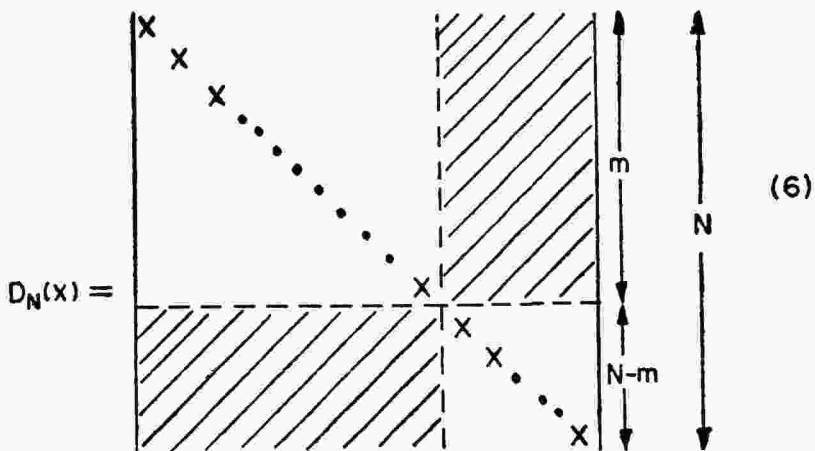
Ejemplo :

Benceno.



En la forma esquemática del determinante, las zonas claras corresponden a zonas donde todos los elementos son iguales a cero; en las zonas oscuras puede haber unos o ceros.

No es difícil darse cuenta de que, en general, para todo hidrocarburo alternante de N átomos de C , m de los cuales están marcados, se obtendrá un determinante de la forma :



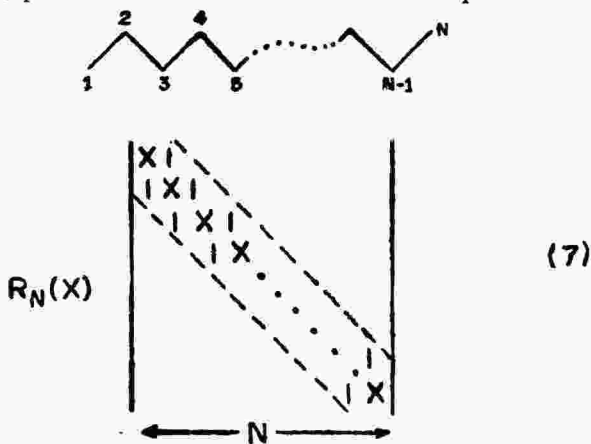
Esta forma tan peculiar del determinante hace que las soluciones de este tipo de sistemas tengan una serie de propiedades especiales, la más importante de las cuales es el Teorema de Apareamiento debido a Coulson y Rushbrooke (5) :

“Si un hidrocarburo alternante tiene el nivel de energía $\alpha + X\beta$, entonces también tiene el nivel $\alpha - X\beta$. Esto es, las raíces del determinante secular forman siempre parejas iguales en magnitud y de signo opuesto”.

Aunque el teorema tiene más implicaciones, en este contexto nos basta con este enunciado.

B. LAS CADENAS RECTAS NO RAMIFICADAS.

Un hidrocarburo que forme una cadena recta conjugada no ramificada, presenta un determinante secular particularmente sencillo:



Resolviendo el determinante por cofactores:

$$R_N = X \begin{vmatrix} X & & & & \\ |X| & & & & \\ & |X| & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & |X| & \\ & & & & |X| \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} X & & & & \\ |X| & & & & \\ & |X| & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & |X| & \\ & & & & |X| \end{vmatrix} \quad (8)$$

$\longleftarrow N-1 \qquad \qquad \qquad \longleftarrow N-2$

Es decir:

$$R_N = X \cdot R_{N-1} - R_{N-2} \quad (9)$$

La relación (9) nos proporciona una fórmula de recurrencia entre los determinantes correspondientes a cadenas rectas. Esta relación es idéntica a la presentada por los polinomios de Chebyshev (6), que se define

$$\begin{aligned} R_0(X) &= 1 \\ R_1(X) &= X \\ R_N(X) &= X \cdot R_{N-1}(X) - R_{N-2}(X). \end{aligned} \quad (10)$$

Si se hace la sustitución:

$$X = 2 \cos \theta \quad (11)$$

es fácil probar por inducción que

$$R_N(X) = \frac{\text{sen}(N+1)\theta}{\text{sen } \theta} \quad (12)$$

ya que:

para $N = 0$:

$$R_0(X) = \frac{\text{sen } \theta}{\text{sen } \theta} = 1 \quad (13)$$

para $N = 1$:

$$R_1(X) = \frac{\text{sen } 2\theta}{\text{sen } \theta} = 2 \cos \theta = X \quad (14)$$

y, para cualquier valor de N :

$$\begin{aligned} R_N(X) + R_{N-2}(X) &= \frac{\text{sen}(N+1)\theta}{\text{sen } \theta} + \frac{\text{sen}(N-1)\theta}{\text{sen } \theta} \\ &= 2 \cos \theta \frac{\text{sen } N\theta}{\text{sen } \theta} \\ &= X R_{N-1}(X) \end{aligned} \quad (15)$$

por lo tanto, la fórmula de recurrencia se cumple en el caso general.

Para resolver ahora el determinante correspondiente a la cadena de N átomos de carbono, basta con hacer

$$R_N = - \frac{\text{sen}(N + 1)\theta}{\text{sen } \theta} = 0 \quad (16)$$

que se cumple siempre que

$$(N + 1)\theta = K\pi \quad K = 0, 1, 2, \dots \quad (17)$$

o, lo que es lo mismo:

$$X = 2 \cos \frac{K\pi}{N + 1} \quad (18)$$

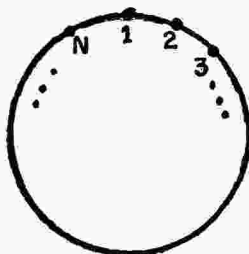
La energía de los distintos niveles estará dada entonces por

$$\epsilon_k = \alpha - 2\beta \cos \frac{k\pi}{N + 1} \quad (19)$$

El método de deducción dado para la fórmula (19) es el enseñado por Pauncz (7), y a pesar de su elegancia tiene un problema grave, pues el cambio de variable (11) implica una reducción drástica del rango de variación de X , que en el determinante original es de $-\infty$ a ∞ , y al hacer la sustitución queda restringido a $-2 \leq X \leq 2$. El objeto de este trabajo es mostrar que esa reducción puede hacerse sin ningún peligro, tanto para el caso de las cadenas rectas como para el de los anillos de N átomos de carbono. En la segunda parte se dará esta demostración.

C. LOS ANILLOS DE N ATOMOS DE CARBONO

Para un anillo de N átomos de C:



el determinante secular adopta también una forma bastante simple:

$$C_N(X) = \begin{vmatrix} X & & & & & & & & 1 \\ & X & & & & & & & \\ & & X & & & & & & \\ & & & X & & & & & \\ & & & & X & & & & \\ & & & & & \dots & & & \\ & & & & & & X & & \\ & & & & & & & X & \\ & & & & & & & & X \end{vmatrix} \quad (20)$$

Reduciendo por cofactores, es fácil mostrar que (8) :

$$C_N = R_N - R_{N-2} - 2(-1)^N \quad (21)$$

donde R_N y R_{N-2} son los determinantes correspondientes a una cadena recta de N átomos y a una de $N - 2$ átomos de carbono, respectivamente.

Si se acepta la forma (16) para estos determinantes, se tiene:

$$C_N = \frac{\text{sen}(N+1)\theta}{\text{sen}\theta} - \frac{\text{sen}(N-1)\theta}{\text{sen}\theta} - 2(-1)^N \quad (22)$$

de donde:

$$C_N = 2 \cos N\theta - 2(-1)^N \quad (23)$$

y las raíces del determinante estarán dadas por la condición:

$$C_N = 2 \cos N\theta - 2(-1)^N = 0 \quad (24)$$

o

$$\cos N\theta = (-1)^N \quad (25)$$

que se cumple siempre que

$$N\theta = N\pi + 2K\pi \quad K = 0, 1, 2, \dots \quad (26)$$

Y, por tanto, recordando el cambio de variable (11) :

$$X = 2 \cos \left[\frac{N\pi + 2K\pi}{N} \right] = 2 \cos \left[\frac{2K\pi}{N} + \pi \right] = -2 \cos \frac{2K\pi}{N} \quad (27)$$

con lo cual resulta que la energía de los distintos niveles del anillo está dada por:

$$\epsilon_k = \alpha + 2\beta \cos \left[\frac{2K\pi}{N} \right] \quad (28)$$

De nuevo, el método de deducción de la expresión (28) es válido sólo si se muestra que la sustitución $X = 2 \cos \theta$ es válida también en este caso. A continuación pasamos a mostrar esto.

II PARTE

A. PROPIEDADES GENERALES DE LOS R_N

Los determinantes R_N correspondientes a las cadenas rectas pueden definirse por:

$$\begin{aligned} R_0 &= 1 \\ R_1 &= X \\ R_N &= X \cdot R_{N-1} - R_{N-2} \end{aligned} \tag{29}$$

Esta definición los dota de algunas propiedades interesantes:

TEOREMA 1

Para $X = 2$, todo R_N tiene el valor:

$$R_N(2) = N + 1 \tag{30}$$

Prueba por inducción:

i. Se cumple para $N = 0$:

$$R_0(2) = 1 = 0 + 1$$

ii. Se cumple para $N = 1$:

$$R_1(2) = 2 = 1 + 1$$

iii. Si se cumple para R_{N-2} y para R_{N-1} , entonces se cumple para R_N :

$$R_{N-2}(2) = N - 2 + 1 = N - 1$$

$$R_{N-1}(2) = N - 1 + 1 = N$$

$$\begin{aligned} R_N(2) &= 2 \cdot R_{N-1}(2) - R_{N-2}(2) \\ &= 2N - (N - 1) \\ &= N + 1 \end{aligned}$$

Q.E.D.

TEOREMA 2

Si para algún N se cumple que, para todo $X > 2$

$$R_{N-1}(X) > R_{N-2}(X) > 0$$

entonces

$$R_N(X) > R_{N-1}(X) \text{ para } X \geq 2 \tag{31}$$

Prueba.

En el intervalo $X \geq 2$

$$\begin{aligned} R_N(X) &= XR_{N-1}(X) - R_{N-2}(X) \geq 2R_{N-1}(X) - R_{N-2}(X) \\ &= R_{N-1}(X) + R_{N-1}(X) - R_{N-2}(X) \\ &= R_{N-1}(X) + A \end{aligned}$$

donde obviamente hemos hecho

$$A = R_{N-1}(X) - R_{N-2}(X)$$

Se tiene entonces

$$R_N(X) \geq R_{N-1}(X) + A$$

pero, de acuerdo con la hipótesis, A es una cantidad estrictamente positiva y, por tanto,

$$R_N(X) > R_{N-1}(X) \quad \text{Q.E.D.}$$

Es obvio que la prueba sólo es válida para $X \geq 2$, puesto que si $X < 2$ no se puede plantear la primera desigualdad.

Corolario.

Para $X \geq 2$ todos los R_N son positivos, más aún,

$$R_N(X) > R_{N-1}(X) > R_{N-2}(X) > \dots > R_1(X) > R_0(R) > 0 \quad (32)$$

El corolario se sigue inmediatamente del hecho de que $R_1(X)$ y $R_0(X)$ cumplen la hipótesis del teorema 2.

TEOREMA 3

La derivada de R_N está dada por:

$$R_N' = \sum_{k=0}^{N-1} R_k R_{N-1-k} \quad (33)$$

Prueba.

En general, la derivada del determinante

$$D = \begin{vmatrix} d_{11} & d_{12} & \dots & d_{1N} \\ d_{21} & d_{22} & \dots & d_{2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ d_{N1} & d_{N2} & \dots & d_{NN} \end{vmatrix}$$

está dada por:

$$D' = \begin{vmatrix} d'_{11} & d'_{12} & \dots & d'_{1N} \\ d'_{21} & d'_{22} & \dots & d'_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ d'_{N1} & d'_{N2} & \dots & d'_{NN} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} d_{11} & d_{12} & \dots & d_{1N} \\ d'_{21} & d'_{22} & \dots & d'_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ d_{N1} & d_{N2} & \dots & d_{NN} \end{vmatrix} + \dots + \begin{vmatrix} d_{11} & d_{12} & \dots & d_{1N} \\ d_{12} & d_{22} & \dots & d_{2N} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ d'_{N1} & d'_{N2} & \dots & d'_{NN} \end{vmatrix} \quad (34)$$

Aplicando la relación (34) al determinante R_N , obtenemos después de desarrollar por cofactores y factorizarlos por bloques:

$$R'_N = R_{N-1} + XR_{N-2} + R_2R_{N-3} + R_3R_{N-4} + \dots \\ \dots + R_{N-3}R_2 + R_{N-2}X + R_{N-1}$$

o en notación más compacta:

$$R'_N = \sum_{K=0}^{N-1} R_K R_{N-1-K} \quad \text{Q.E.D.}$$

TEOREMA 4

Para N par, $N = 2m$, R_N es una función simétrica en X :

$$R_{2m}(-X) = R_{2m}(X) \quad (35)$$

Para N impar, $N = 2m + 1$, R_N es una función antisimétrica en X :

$$R_{2m+1}(-X) = -R_{2m+1}(X) \quad (36)$$

Prueba.

La prueba se sigue inmediatamente de la definición (29) de los R_N , ya que de acuerdo con ella, para N par, R_N consta únicamente de potencias pares de X , mientras que para N impar, sólo aparecen en R_N las potencias impares de X .

B. EL INTERVALO DE VALORES DE LA ENERGIA EN LAS CADENAS RECTAS

TEOREMA 5

Todas las raíces de $R_N(X)$ están comprendidas en el intervalo $-2 < X < 2$

Prueba.

La fórmula (32) que se obtuvo como corolario al teorema 2 implica que todos los $R_N(X)$ son estrictamente positivos para

$X \geq 2$ y, por tanto, no pueden tener ninguna raíz en esa región. Como, más aún, de acuerdo con el teorema 1, $X = 2$ nunca puede ser una raíz de $R_N(X)$, se concluye que todas las raíces del polinomio corresponden a valores de X menores que 2.

Ahora bien, $R_N(X)$ es el determinante correspondiente a un hidrocarburo conjugado de cadena recta, y un hidrocarburo de este tipo siempre es alternante, de modo que según el Teorema de Apareamiento, si $R_N(X)$ no tiene ninguna raíz para $X \geq 2$, tampoco puede tenerla para $X \leq -2$. Además, estas raíces corresponden a los valores propios de un hamiltoniano, que por ser un operador hermítico sólo puede tener valores propios reales, con lo cual se concluye que $R_N(X)$ tiene N raíces reales en el intervalo $-2 < X < 2$, quedando así completa la prueba del teorema.

El teorema 5 implica que si estamos interesados en el determinante $R_N(X)$ sólo por el valor de sus raíces, podemos hacer con tranquilidad la sustitución:

$$X = 2\cos\theta$$

Así, la prueba dada anteriormente de la fórmula (19) puede considerarse ahora como completamente rigurosa.

Cabe mencionar, como conclusión, que las energías de los distintos niveles en los hidrocarburos conjugados de cadena recta están comprendidas todas en el intervalo

$$a + 2\beta < \epsilon < a - 2\beta \quad (37)$$

C. EL INTERVALO DE VALORES DE LA ENERGIA EN LOS ANILLOS CONJUGADOS

TEOREMA 6

Todas las raíces de $C_N(X)$ están comprendidas en el intervalo

$$-2 \leq X \leq 2$$

Prueba.

Para probar el teorema, comenzaremos por ver cuánto vale $C_N(2)$:

Según la fórmula (21):

$$\begin{aligned} C_N(2) &= R_N(2) - R_{N-2}(2) - 2(-1)^N \\ &= (N+1) - (N-1) - 2(-1)^N \\ &= 2 - 2(-1)^N \end{aligned} \quad (38)$$

entonces, si N es par, $N = 2m$:

$$C_{2m}(2) = 0 \quad (39)$$

si N es impar, $N = 2m + 1$:

$$C_{2m+1}(2) = 4 \quad (40)$$

Estas igualdades nos muestran en particular que $C_N(2)$ siempre es un número positivo o cero

$$C_N(2) \leq 0 \quad (40a)$$

Ahora vamos a estudiar la derivada de C_N :

a partir de la relación (21) se obtiene:

$$C'_N = R'_N - R'_{N-2}$$

y, utilizando el teorema (3):

$$C'_N = R_K R_{N-1-K} - R_K R_{N-3-K}$$

$$C'_N = R_{N-1} R_0 + R_{N-2} R_1$$

que, recordando la definición de R_1 y de R_0 se convierte en:

$$C'_N = R_{N-1} + X R_{N-2} \quad (41)$$

Y, como sabemos que para todo $X > 2$

$$R_{N-1} > R_{N-2} > 0$$

vemos, que para $X > 2$,

$$C'_N > 0 \quad (42)$$

o; siempre para $X > 2$,

$$C_N(X) > C_N(2) > 0 \quad (43)$$

y así, $C_N(X)$ no puede tener ninguna raíz mayor que 2.

En el caso de que N sea par, el anillo de N átomos de C es un sistema alternante, y el teorema de apareamiento implica que C_N tampoco puede tener raíces inferiores a -2 ; sin embargo, para ver que esto es válido también para valores impares de N no es suficiente este criterio, puesto que ahora el anillo no es alternante.

Para N impar, $N = 2m + 1$, recordamos el teorema (4):

$$R_{2m+1}(-X) = -R_{2m+1}(X)$$

Reemplazando esta igualdad en la fórmula de recurrencia de los C_N obtenemos:

$$\begin{aligned} C_{2m+1}(-X) &= R_{2m+1}(-X) - R_{2m-1}(-) + 2 \\ &= -R_{2m+1}(X) + R_{2m-1}(X) + 2 \\ &= -(R_{2m+1}(X) - R_{2m-1}(X) + 2) + 4 \end{aligned}$$

es decir,

$$C_{2m+1}(-X) = -C_{2m+1}(X) + 4 \quad (44)$$

Si recordamos ahora que $C_{2m+1}(2) = 4$:

$$C_{2m+1}(-2) = -4 + 4 = 0$$

con lo cual queda comprobado incidentalmente, que -2 es siempre una raíz de C_{2m+1} y, por lo tanto, de cualquier C_N , puesto que ya sabíamos que lo era de C_{2m} .

Ahora, reemplazando la relación (43) en la (44), obtenemos para todo $X > 2$:

$$C_{2m+1}(-X) = -C_{2m+1}(X) + 4 < -C_{2m+1}(2) + 4 = 0 \quad (45)$$

que prueba que para $X < -2$, C_{2m+1} es estrictamente negativo y no puede tener raíces en este intervalo.

Esto completa la prueba del teorema 6.

Conclusión.

Hemos mostrado que la sustitución

$$X = 2\cos\theta$$

dada generalmente sin justificación, es estrictamente válida tanto para hidrocarburos alternantes como para hidrocarburos cíclicos con número par o impar de átomos de carbono.

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece al doctor Marcel Ewert las valiosas sugerencias que le hizo para la resolución de este problema.

BIBLIOGRAFIA

1. A. STREITWIESER, JR. "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists". J. Wiley and Sons. New York, 1961.
2. L. SALEM. "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems". W. A. Benjamin Inc. New York, 1966.
3. J. D. ROBERTS. "Notes on Molecular Orbital Calculations". W. A. Benjamin Inc. New York, 1961.
4. E. HEILBRONNER & H. BOCK. "Das HMO - Modell und seine Anwendung". Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
5. Ver, por ejemplo, F. L. PILAR. "Elementary Quantum Chemistry". Mc Graw-Hill Book Co. New York, 1968. Pág. 597.
6. R. COURANT & HILBERT. "Methods of Mathematical Physics" Vol. I, pp. 88-90. Interscience Publishers Inc. New York, 1953.

7. R. PAUNCZ, en el Seminario Internacional de Química Cuántica, organizado por el Grupo de Química Cuántica de la Universidad de Uppsala, Suecia, 1969 y 1970.
8. Ver HEILBRONNER & H. BOCK, ref. 4, pág. 116.
9. T. K. REBANE en M. G. Veselov (ed) "Methods of Quantum Chemistry". Academic Press. New York, 1965.