

## Questão 5

Ainda não respondida

Vale 100,00 ponto(s).

**Exercício – Hückel  $\pi$  simples em Piridina ( $C_5H_5N$ )**

Considere a **piridina**, um anel aromático de 6 sítios  $p_z$  contendo **um nitrogênio piridínico** e cinco carbonos. Vamos modelar apenas o sistema  $\pi$  com o método de Hückel (somente primeiros vizinhos), sem condições periódicas.

**1) Numeração e conectividade**

Numere os sítios no sentido horário como 1, 2, 3, 4, 5, 6. Defina o sítio 1 como o **nitrogênio (N)** e os sítios 2...6 como **carbonos (C)**. As ligações  $\pi$  de primeiros vizinhos são: (1, 2), (2, 3), (3, 4), (4, 5), (5, 6), (6, 1).

**2) Parâmetros (usar exatamente estes valores)**

- Diagonais:  $\alpha_C = 0.00$ ,  $\alpha_N = +0.50$
- Acoplamentos de 1º vizinhos:  $\beta_{CC} = -1.00$ ,  $\beta_{CN} = -0.90$

*Observação:* meça todas as energias em unidades de  $\beta_{CC}$  (ou seja,  $\beta_{CC} = -1.00$  define a unidade).

**3) Hamiltoniana**

Na base  $\{1, 2, 3, 4, 5, 6\}$ , a Hamiltoniana  $H$  tem elementos:

- Diagonais:  $H_{11} = \alpha_N$ ,  $H_{ii} = \alpha_C$  ( $i = 2, \dots, 6$ )
- Fora da diagonal (somente 1º vizinhos):  $H_{12} = H_{21} = \beta_{CN}$ ,  $H_{61} = H_{16} = \beta_{CN}$ ,  
 $H_{23} = H_{32} = \beta_{CC}$ ,  $H_{34} = H_{43} = \beta_{CC}$ ,  $H_{45} = H_{54} = \beta_{CC}$ ,  $H_{56} = H_{65} = \beta_{CC}$  e os demais elementos nulos.

Monte a matriz  $6 \times 6$  completa com os valores numéricos acima e diagonalize:

$$H \mathbf{c}^{(\mu)} = E_{\mu} \mathbf{c}^{(\mu)}, \quad \mu = 1, \dots, 6.$$

**4) Tarefas**

1. **Espectro** – Liste os autovalores  $E_{\mu}$  (ordenados) e faça o “stick plot” de  $E_{\mu}$  (em unidades de  $\beta_{CC}$ ).
2. **Ocupação** – A piridina tem 6 sítios  $\Rightarrow$  6 elétrons  $\pi$ . Preencha os orbitais em ordem crescente de energia com 2 elétrons por MO; identifique HOMO, LUMO e calcule  $E_{\text{gap}} = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ .
3. **Populações por sítio** – Calcule  $q_i = \sum_{\mu \in \text{ocupados}} 2 |c_i^{(\mu)}|^2$ ,  $i = 1, \dots, 6$ , e verifique a soma  $\sum_i q_i = 6$ .
4. **Ordens de ligação  $\pi$**  – Para cada ligação de 1º vizinhos  $(i, j)$ ,  $p_{ij} = \sum_{\mu \in \text{ocupados}} 2 c_i^{(\mu)} c_j^{(\mu)}$ . Compare ligações C–N (1–2 e 6–1) com as C–C.
5. **Mapas HOMO/LUMO** – Faça diagramas “bolha” (raio  $\propto |c_i|$ ; cor/sinal para a fase) para HOMO e LUMO.

**5) Entrega (ordem obrigatória; cada figura com legenda e comentada)**

1. Figura – Esquema da piridina numerada (1 = N).
2. Figura – Stick plot do espectro com HOMO/LUMO destacados.
3. Tabela – Autovalores  $E_{\mu}$  e ocupações.
4. Tabela – Populações  $q_i$ .
5. Tabela – Ordens  $p_{ij}$  das ligações (separe C–N e C–C).
6. Figuras – Mapas de HOMO e de LUMO.
7. Texto – Comentário breve (6–10 linhas) relacionando  $q_i$  e  $p_{ij}$  às diferenças entre  $\alpha_N$ ,  $\beta_{CN}$  e  $\beta_{CC}$ .

*O código utilizado deve ser disponibilizado em um repositório no GitHub e referenciado no relatório.*