



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

RODRIGO AZEVEDO MOREIRA DA SILVA

MODELOS ALTERNATIVOS PARA A DESCRIÇÃO DE
HIDROCARBONETOS π -CONJUGADOS

Recife
2017

RODRIGO AZEVEDO MOREIRA DA SILVA

**MODELOS ALTERNATIVOS PARA A DESCRIÇÃO DE
HIDROCARBONETOS π -CONJUGADOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador:
Prof. Dr. Celso Pinto de Melo
Universidade Federal de Pernambuco

Recife
2017

Catálogo na fonte
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB 4- 1758

S586m Silva, Rodrigo Azevedo Moreira da.
Modelos alternativos para a descrição de hidrocarbonetos π -
conjugados / Rodrigo Azevedo Moreira da Silva. – 2017
109 f. fig., tab.

Orientador: Celso Pinto de Melo.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.
Física. Recife, 2017.
Inclui referências.

1. Física da matéria condensada. 2. Compostos orgânicos. 3.
Magnetismo. I. Melo, Celso Pinto de. (Orientador) II. Título

530.41 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2017-60

RODRIGO AZEVEDO MOREIRA DA SILVA

**MODELOS ALTERNATIVOS PARA A DESCRIÇÃO DE
HIDROCARBONETOS π -CONJUGADOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada em: 27/11/2017.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Celso Pinto de Melo
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Ernesto Carneiro Pessoa Raposo
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Maurício Domingues Coutinho Filho
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Fernando Jorge Sampaio Moraes
Examinador Externo
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Prof. Dr. Ricardo Luiz Longo
Examinador Externo
Universidade Federal de Pernambuco

RESUMO

As moléculas orgânicas pi conjugadas são de interesse fundamental para a física e a química. Do ponto de vista teórico, a fenomenologia experimental observada para esses sistemas é geralmente descrita por métodos *ab initio*. Porém, tais descrições se tornam extremamente difíceis quando essas moléculas possuem configurações eletrônicas não triviais. Uma metodologia alternativa empregada para descrever esses sistemas se baseia no uso de modelos hamiltonianos, que embora tornem mais clara a interpretação física das propriedades eletrônicas dessas moléculas, também costumam envolver um elevado custo computacional. Esta tese tem por objetivo a construção de um modelo hamiltoniano para a descrição de propriedades eletrônicas e de spin de hidrocarbonetos pi conjugados. A metodologia utilizada inicialmente se baseia em um modelo de apenas dois parâmetros, com baixo custo computacional, e os aspectos qualitativos gerais desses hidrocarbonetos podem ser interpretados com base na entropia da matriz densidade de uma partícula e sua relação com a energia de correlação. Posteriormente, uma descrição mais quantitativa é feita após a inclusão de um terceiro termo de três centros ao modelo, o que possibilita uma melhor comparação com os resultados experimentais disponíveis. A boa descrição quantitativa obtida se deve a esse termo de *hopping through-bond*, que não é comumente empregado em modelos hamiltonianos utilizados para a descrição de moléculas. De uma forma geral, nossa metodologia consiste na construção de um modelo a partir de sistemas mais simples, que possuem estados fundamentais singletos, até a posterior descrição de sistemas mais complexos, como os hidrocarbonetos magnetos orgânicos que têm estados fundamentais de spin alto. No caso dos sistemas com spin, os valores previstos para os *gaps* de spin são compatíveis tanto com os valores experimentais, como quanto os obtidos por métodos *ab initio*.

Palavras-chave: Modelo hamiltoniano. Entropia da matriz densidade de uma partícula. Moléculas pi conjugadas. Magnetos orgânicos.

ABSTRACT

Organic molecules presenting pi-conjugation are of fundamental interest in different areas of Physics and Chemistry. From the theoretical point of view, the experimental phenomenology observed for such systems is generally described by ab initio methods. However, such descriptions become extremely difficult when these molecules have nontrivial electronic configurations. An alternative methodology used for the description of these systems is based on the use of Hamiltonian models, which allows a clearer physical interpretation of the electronic properties of these molecules; however, the actual implementation of these models can also involve substantial computational cost. In this thesis we discuss the construction of Hamiltonian models for the description of electronic and spin properties of pi-conjugated hydrocarbons. The methodology initially used is based on a two-parameter Hamiltonian model, which demands low computational cost. With this, the general qualitative aspects of these hydrocarbons can be interpreted in terms of entropy of the one-particle density matrix and its relation to the correlation energy. Subsequently, a more quantitative description is implemented after the inclusion of an additional three-center term in the Hamiltonian, which leads to results that better compare to the available experimental results. The improvement in the quantitative description of the pi-conjugated systems can be associated to that through-bond hopping term, which is not commonly employed in Hamiltonian models used for the description of molecules. In general terms, our methodology consists on the construction of an initial model appropriate to the treatment of simple molecules with singlet ground states, and then in the improvement of the Hamiltonian model to allow the description of more complex systems, such as the hydrocarbons with high spin ground states. In this latter case, the predicted spin gaps are in good agreement with both the experimental values and those obtained by ab initio methods.

Keywords: Hamiltonian model. Entropy of the one-particle density matrix. Pi-conjugated molecules. Organic magnets.

SUMÁRIO

1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	8
2	ASPECTOS NUMÉRICOS	12
2.1	Introdução	12
2.2	A escolha da linguagem de programação Lua	15
2.3	Representação matricial dos operadores	17
2.3.1	Criação das bases do espaço de Hilbert	17
2.3.2	Ação dos operadores de criação	19
2.3.3	Ação dos operadores de destruição	21
2.3.4	Representação matricial de operadores genéricos	22
2.4	Diagonalização numérica de uma matriz esparsa	23
2.5	O método de Lanczos	23
2.5.1	Descrição do método	24
2.5.2	O problema da precisão finita	26
2.5.3	Reinício implícito	28
2.5.4	<i>Thick restart</i>	28
2.6	O método de Davidson	29
2.7	Conclusões e perspectivas	30
3	MODELO HAMILTONIANO COM DOIS PARÂMETROS	32
3.1	Introdução	32
3.2	O modelo de Hückel	35
3.3	Modelo hamiltoniano	36
3.4	Análise preliminar	38
3.4.1	Distribuição de cargas e energias relativas	38
3.4.1.1	Anulenos	38
3.4.1.2	Acenos	40
3.4.1.3	Pentaleno, Azuleno e Heptaleno	43
3.4.1.4	Íons aromáticos	44
3.4.2	Energia em função do número de partículas	44
3.5	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs)	45
3.5.1	Desbalanço de cargas e conectividade entre sítios	46
3.6	Análise adicional	50
3.6.1	Energia de correlação	50
3.6.2	Entropia da matriz densidade de uma partícula	52

3.6.3	Conjectura de Collins	54
3.7	Conclusão	55
4	MODELO HAMILTONIANO COM TRÊS PARÂMETROS: SISTEMAS SEM SPIN	57
4.1	Introdução	57
4.2	Modelo hamiltoniano	59
4.2.1	Energias dos estados fundamentais dos PAHs	60
4.2.2	Avaliação do hamiltoniano modelo	61
4.2.3	Limite do modelo hamiltoniano em $t = 0$	62
4.3	Entropia da matriz de densidade de um elétron	66
4.4	Diagrama de entropia	67
4.4.1	Entropia no corte $V = 7.5$	67
4.4.2	Níveis de energia e entropia no corte $V = 7.5$	69
4.4.3	Estados de baixa entropia	71
4.4.4	Estados de alta entropia	72
4.4.5	Estados com entropia intermediária	72
4.5	Conclusão	76
5	MODELO HAMILTONIANO COM TRÊS PARÂMETROS: SISTEMAS COM SPIN	77
5.1	Introdução	77
5.1.1	Diradicais	78
5.1.2	Poliradicais	81
5.1.3	Os Modelos de Heisenberg e PPP	81
5.2	Modelo hamiltoniano	83
5.3	Moléculas estudadas e metodologia	84
5.3.1	Resultados	85
5.4	Discussão	87
5.4.1	TME	87
5.4.2	TMM	88
5.4.3	MX, TriMB e TetraMB	88
5.4.4	3,3'-DMBP e Phenalenyl	90
5.5	Conclusões	91
6	CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS	93
	REFERÊNCIAS	98

1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

A física das moléculas orgânicas π -conjugadas é bastante rica. Essa tese consiste na construção e estudo de um modelo hamiltoniano capaz de descrever qualitativa e quantitativamente várias moléculas formadas pelos átomos de carbono e hidrogênio, os hidrocarbonetos.

Cada um dos quatro capítulos que se seguem são autocontidos e compostos por uma introdução dos aspectos gerais necessários ao entendimento do conteúdo a ser apresentado, que é seguido pelos resultados, discussão e as respectivas conclusões.

Um desafio desta tese se deve ao seu caráter heterogêneo. Como estamos tratando de muitos sistemas reais, os hidrocarbonetos π -conjugados, existe então uma literatura extremamente vasta e rica sobre os diversas fenomenologias observadas nesses sistemas. Esse grande interesse existente, tanto na grande área da química e engenharia de materiais, assim como na física, se revela nesta tese pela grande quantidade de referências utilizadas, que ultrapassa o número de 150 artigos.

Considerando que uma quantidade significativa desta literatura não são de conhecimento usual dos físicos e, conseqüentemente, os conceitos e metodologias adotadas, tentamos ao máximo deixar claro em cada capítulo quais são os conceitos chaves que estamos interessados em descrever e estudar.

Porém, não apenas a parte teórica é de nosso interesse. Iremos estudar sistemas que possuem diversas aplicações práticas, para os quais existe uma quantidade significativa de resultados experimentais disponíveis, com algumas lacunas de resultados bastante expressivas também, principalmente com relação aos sistemas mais complexos descritos no último capítulo desta tese. Um esforço grande foi feito no sentido de comparar os nossos resultados com os obtidos por outros métodos teóricos, assim como resultados experimentais, quando disponíveis.

De modo geral, optamos por distribuir os capítulos na seguinte ordem:

- **Capítulo 2:** Como iremos utilizar um hamiltoniano modelo para estudar as várias moléculas de interesse desta tese, um objetivo fundamental consiste na diagonalização da matriz esparsa resultante e da obtenção dos respectivos auto-valores e auto-vetores de menor energia. Uma complicação adicional se deve ao modo como obtemos a representação matricial dos operadores de forma numérica.

Esse capítulo trata dos aspectos numéricos relacionados à tese. Em especial,

são examinados alguns detalhes técnicos dos algoritmos e das abordagens envolvidas na obtenção da representação matricial dos operadores, e que de modo geral não são encontrados em monografias similares.

Nesse capítulo, a ênfase é essencialmente na parte algorítmica e numérica, com pouca física envolvida. Alertamos para o fato de que, apesar de parecer uma etapa simples, existem diversas monografias em física (principalmente da matéria condensada) que versam, ainda hoje, unicamente na construção de algoritmos e métodos computacionais para descrever sistemas descritos por hamiltonianos.

- **Capítulo 3:** Nele, começamos a construção do modelo hamiltoniano tendo em vista as moléculas aromáticas π conjugadas cujos estados fundamentais são singletos de spin.

O primeiro modelo adotado tem apenas dois termos e parte de uma hipótese que diminui consideravelmente o custo computacional. Devido a sua simplicidade, não conseguimos ajustar as energias obtidas às energias de referências obtidas por métodos *ab initio*. Mesmo assim, porém, mostramos através de várias medidas que ele descreve de forma qualitativa, e bastante consistente, a fenomenologia das moléculas estudadas.

As medidas utilizadas consistem, entre outras, na matriz densidade de uma partícula. Como os autovalores dessa matriz estão restritos ao intervalo $[0:1]$, podemos associar uma entropia a essa matriz densidade. Ademais, verificamos uma conjectura a respeito da relação entre essa entropia e a energia de correlação eletrônica desses sistemas.

De modo absolutamente especial, conseguimos criar uma medida baseada na correlação eletrônica capaz de descrever as estrutura de Kekulé e Clar¹ de várias moléculas. Ao melhor do nosso conhecimento, inexistente na literatura tratativo similar a partir de conceitos básicos e de um modelo hamiltoniano simples.

Apesar de qualitativos, os bons resultados obtidos nesse capítulo nos fazem seguir em direção à obtenção de resultados quantitativos que possam ser comparados com os resultados experimentais e os obtidos por métodos *ab initio*.

- **Capítulo 4:** Nesse capítulo, incluímos um terceiro termo, e consequentemente um novo parâmetro, ao nosso modelo hamiltoniano, o que nos permitirá obter resultados quantitativamente mais confiáveis.

Esse termo adicional depende da interação entre três sítios das redes que representam nossas moléculas. Ao melhor do nosso conhecimento, não existe um modelo hamiltoniano que utilize um operador que envolva três centros utilizada para a descrição de moléculas.

¹ Essas representações de moléculas serão discutidas no Capítulo 3.

Uma vantagem deste novo termo é permitir o ajuste preciso, com erro médio de poucas kcal/mol, da energia do estado fundamental das moléculas estudadas. Entre essas moléculas estão incluídas estruturas alternantes e não alternantes, com todas elas possuindo estados fundamentais do tipo singlete de spin.

Uma característica bastante importante de nossa abordagem consiste na utilização de *apenas um conjunto de parâmetros* para a obtenção das energias dos estados fundamentais de todos os sistemas estudados nesse capítulo, o que demonstra um grau de transferibilidade dos parâmetros entre diversas situações químicas. Como veremos, essa característica não é encontrada em vários outros modelos comumente utilizados na descrição desses sistemas. Ademais, quando ajustamos as energias dos estados fundamentais das moléculas estudadas nesse capítulo, encontramos uma região do espaço de parâmetros estudados que é descrita por uma *relação linear* entre os parâmetros do modelo, e que ao mesmo tempo possui menor desvio quadrático médio com relação aos valores de referência obtidos por cálculos *ab initio*.

Adicionalmente, e de forma marcante, utilizamos novamente a entropia da matriz densidade de uma partícula para estudar o espaço dos parâmetros desse novo modelo, quando encontraremos que a relação linear encontrada na análise quantitativa pertence a uma região limítrofe de entropia. Um fato relevante é que esses parâmetros obtidos estão localizados na transição entre uma região de entropia máxima e uma de entropia mínima. Analisaremos também as várias regiões de entropias intermediárias que observamos.

Esses resultados nos deram confiança de que nosso modelo pode ser utilizado para a descrição de sistemas ainda mais desafiadores, como os hidrocarbonetos cujos estados fundamentais não são singletos de spin.

- **Capítulo 5:** Aqui, tratamos dos hidrocarbonetos magnéticos.

Essas moléculas são atualmente de difícil obtenção experimental. Uma vez que tais dificuldades relativas à síntese e estabilização desses compostos sejam superadas, é de se esperar que elas possam vir a ser utilizadas em diversas aplicações prática, como por exemplo, na construção de dispositivos baseados em spintrônica de moléculas orgânicas, possibilitando uma revolução na construção de computadores. Ademais, vários estudos fundamentais correlacionam tais moléculas à física de compostos orgânicos interestelares, e à própria origem da vida.

O modelo utilizado nesse capítulo será o mesmo que encontramos no capítulo anterior. Deve ser notado, porém, que os sistemas aqui estudados são extremamente mais complexos, por possuírem estados fundamentais ou estados excitados facilmente acessíveis, que não são singletos. Em vários casos, a alta

multiplicidade de spin alcançada por esses sistemas não é compreendida, de forma trivial, com base em regras empíricas da química orgânica.

Do ponto de vista teórico, os métodos necessários à obtenção de resultados acurados do gap de spin se baseiam na utilização de diversos determinantes de Slater, o que aumenta consideravelmente a complexidade dos procedimentos computacionais *ab initio*.

O modelo que construímos é capaz de descrever os gaps de spin de vários sistemas de forma bastante efetiva, e com excelente concordância experimental. Ademais, como no capítulo anterior, encontramos uma relação muito simples entre os dois únicos parâmetros livres do modelo, o que nos permite descrever todas as nove moléculas estudadas nesse capítulo com base em um *único conjunto de parâmetros*.

Nas conclusões de cada capítulo será também discutida algumas consequências físicas e implicações computacionais do nosso modelo, assim como desenvolvimentos futuros dos tópicos abordados.

2 ASPECTOS NUMÉRICOS

2.1 Introdução

Neste capítulo, iremos descrever o método original por nós desenvolvido para a obtenção da representação matricial dos operadores quânticos escritos utilizando o formalismo de segunda quantização. Uma vez que tenhamos a representação matricial, necessitaremos encontrar os autovalores/autovetores de um operador específico, o hamiltoniano, a fim de obtermos o estado fundamental do sistema estudado.

O hamiltoniano que utilizaremos para descrever as moléculas/redes do nosso interesse, corresponde a representações matriciais *esparsas*, ou seja, são descritas por uma matriz em que a maioria dos seus elementos são zeros. Ademais, o tamanho dessas matrizes pode, facilmente, se tornar muito grande.

Por exemplo, para uma cadeia de N spins $S = 1/2$ com 2 estados por sítios, $\uparrow$ e $\downarrow$, temos

$$\binom{N}{N_{\uparrow}} = \frac{N!}{(N - N_{\uparrow})!(N_{\uparrow})!} \quad (2.1)$$

estados possíveis¹ com N spins $\uparrow$, onde a projeção em Z é dada por $S_{\text{total}}^Z = \frac{1}{2}(2N_{\uparrow} - N)$.

Considerando um sistema com **apenas** 12 sítios, a quantidade de bases associadas a cada setor do espaço de Fock com um projeção em S^Z bem definida é mostrada na Tabela 1 para sistemas com diferentes *spins*. Observando essa tabela, fica óbvio que, com o aumento do número de estados possíveis por sítio, rapidamente obtemos um número de bases que se torna intratável computacionalmente.

Essa classe de matrizes é inabordável com os algoritmos comumente utilizados no caso de matrizes densas. Assim, na última década, uma quantidade muito grande de algoritmos iterativos para realizar procedimentos algébricos com essas matrizes foi desenvolvida. No nosso caso, optamos por um procedimento de diagonalização que é uma variação do famoso algoritmo descrito por Cornelius Lanczos (1) em 1950, e que iremos detalhar mais adiante.

Os procedimentos numéricos necessários ao nosso trabalho, a saber,

1. representação matricial dos operadores e
2. diagonalização de uma matriz esparsa,

¹ De forma geral, temos 2^N estados possíveis para um sistema com N sítios e dois estados por sítio.

Tabela 1 – Número de bases para uma cadeia de 12 *spins* em função do número de sítios.

S_{total}^Z	$S = 3/2$	$S = 1$	$S = 1/2$
0	1.703.636	73.789	924
1	1.650.792	69.576	792
2	1.501.566	58.278	495
3	1.281.280	43.252	220
4	1.024.464	28.314	66
5	766.272	16.236	12
6	534.964	8.074	1
7	347.568	3.432	
8	209.352	1.221	
9	116.336	352	
10	59.268	78	
11	27.456	12	
12	11.440	1	
13	4.224		
14	1.353		
15	364		
16	78		
17	12		
18	1		

são de difícil abordagem de uma forma geral, sendo geralmente específicos a uma determinada classe de problemas. De fato, foram desenvolvidas diversas bibliotecas² numéricas com o objetivo de resolver os dois pontos anteriores, com aplicações práticas em física da matéria condensada. Duas bibliotecas de interesse são:

- A biblioteca Pomerol (2), que é um código que realiza a diagonalização exata de matrizes esparsas, sendo escrito em C++, com o objetivo de resolver problemas em matéria condensada de férmions fortemente interagentes, onde os operadores quânticos são escritos em segunda quantização e as redes são finitas. Ela também é capaz de calcular as funções de Green de uma e duas partículas, sendo possível então trabalhar com sistemas a temperatura finita utilizando o formalismo de Matsubara/Lehmann (3, 4).
- O projeto ALPS (5) (*Algorithms and Libraries for Physics Simulations*) é um programa em código aberto que visa fornecer códigos de simulação *high-end* para sistemas quânticos fortemente correlacionados, bem como bibliotecas C++ para simplificar o desenvolvimento de tal código.

Ambas as bibliotecas possuem ótima performance computacional, principalmente

² Do inglês *library*: um conjunto de algoritmos que podem ser reutilizados em diferentes códigos.

em *clusters* computacionais de alto desempenho, o que as torna também bastante complexas.

A priori, os dois exemplos dados poderiam resolver nossos dois problemas numéricos. Porém, ambos os projetos anteriores possuem objetivos específicos, que não incluem hamiltonianos arbitrários³ e também o uso de operadores arbitrários. Ou seja, apesar de ser possível adicionar novos modelos e operadores, por termos acesso ao código fonte dessas bibliotecas, a complexidade de tal tarefa se torna, por si só, uma parte importante⁴ do projeto de pesquisa. Como iremos trabalhar com modelos arbitrários e também iremos utilizar operadores arbitrários, se torna mais conveniente desenvolvermos nosso próprio código. Ademais, a modificação deste código se torna muito mais fácil, pois dominamos a tecnologia necessária, assim como a sua implementação. Essa é uma característica muito importante, principalmente em um projeto de pesquisa de física/química, onde a flexibilidade na obtenção de novos resultados é mais importante do que a performance máxima obtida em supercomputadores.

A vantagem de se trabalhar com a diagonalização de hamiltonianos, ao invés de dos métodos aproximativos de correlação eletrônica, é o fato de termos acesso à física em qualquer regime dos parâmetros, mesmo para partículas altamente correlacionadas. Logo, essa tecnologia representa um caixa de ferramentas genéricas para o tratamento de problemas de mecânica quântica, que podemos aplicar não somente aos sistemas estudados nesta tese, como também a diversos outros sistemas de interesse como, por exemplo,

- Magnetos quânticos: natureza de novas fases, pontos críticos em 1D, funções de correlação dinâmica em 1D e 2D.
- Modelos fermiônicos (Hubbard/t-J): *gaps*, propriedades de emparelhamento, expoentes de correlação, etc.
- Estados Hall quânticos fracionários: *gaps* de energia, sobreposição com modelos efetivos, espectro de emaranhamento.
- Modelos de dímeros quânticos ou outros modelos com vínculos, como, por exemplo, *cadeias de anyons*.
- **Interação de configurações** em química quântica,

³ Em geral, quando encontramos bibliotecas para diagonalização exata de hamiltonianos para físicos, os hamiltonianos são essencialmente os de Hubbard (estendidos), Anderson, t-J, spin, Heisenberg e outros modelos "canônicos" de matéria condensada.

⁴ Lembramos que alterações feitas nos códigos geralmente acarretam em *bugs* que precisam ser corrigidos.

mas não somente esses. Nossa limitação consiste basicamente no poder computacional a nossa disposição, e na nossa capacidade de criar modelos hamiltonianos úteis a uma determinada aplicação.

O nosso método de obtenção do estado fundamental dos sistemas estudados nesta tese consiste na diagonalização da representação matricial dos hamiltonianos. Para tanto, o procedimento completo adotado é composto pelos seguintes passos:

1. Definir os números quânticos pertinentes ao problema e criar o espaço de Hilbert associado a esses números quânticos.
2. Escrever um operador genérico em função dos operadores de criação e destruição.
3. Agir com os operadores de criação e destruição que descrevem um operador genérico na base do espaço de Hilbert, obtendo assim sua representação matricial.

Cada um destes passos exige diversas escolhas de algoritmos e implementações (*design*), em que temos que escolher entre as características que queremos, mas que nem sempre são compatíveis entre si, ou seja, uma série de compromissos entre usabilidade, implementação e desempenho. O primeiro desses compromissos está na escolha da linguagem de implementação dos algoritmos.

2.2 A escolha da linguagem de programação Lua

Uma vez que conhecemos a álgebra dos operadores de criação e destruição, podemos aplicar qualquer operador escrito em termos destes a um determinado estado. Em especial, a ação de um operador em uma determinada base nos dá sua representação matricial, necessária para obtermos todos os observáveis físicos. Porém, a ação de uma operador em uma base (ou um estado, de forma geral) implica na tediosa manipulação da respectiva álgebra. Outrossim, quando o número de bases se torna demasiadamente grande, tais procedimentos se tornam inviáveis de serem feitos manualmente. Felizmente, um computador é plenamente capaz de realizar repetidas operações algébricas de forma eficiente. Isso nos leva a pensar em uma implementação computacional da álgebra de operadores em segunda quantização.

Temos então que escolher em que linguagem implementar os algoritmos. A precedência com relação ao algoritmo *per se* se dá devido às diferentes características das linguagens de computação existentes.

A linguagem Fortran (FORmula TRANslation) foi introduzida em 1957 e permanece ainda hoje a linguagem de escolha em muitos ambientes científicos. Sua

última padronização incluiu extensões que são familiares aos usuários de C e C++. Algumas das mais importantes características do Fortran são sub-rotinas recursivas, alocação dinâmica de memória e ponteiros, estrutura de dados definida pelo usuário, módulos, e principalmente sua habilidade intrínseca de utilizar *arrays*. No entanto, existem muitas outras e linguagens que estão substituindo o Fortran nas bibliotecas numéricas sendo escritas atualmente.

De fato, C++ está se tornando extremamente popular na criação de novas bibliotecas numéricas. Por exemplo, os dois códigos descritos acima neste capítulo são escritos em C++. A vantagem desta linguagem reside na estruturação do código, onde podemos utilizar o paradigma de orientação a objetos, e na imensa quantidade de rotinas disponíveis. O paradigma de orientação a objetos também está presente nas especificações mais recentes de Fortran. Porém, nós não escolhemos nenhuma dessas linguagens para implementar nosso código.

Optamos por basear nossa implementação algébrica na linguagem de programação Lua (6). Ela foi criada no laboratório TECGRAF da PUC-Rio no ano de 1993, e vem sendo desenvolvida e aprimorada desde então, ocupando hoje um lugar de destaque em diversos nichos tecnológicos. Conferências mundiais são realizadas todos os anos com a presença dos principais criadores da linguagem, indústria de software. Sua implementação de referência (PUC-Rio, em puro ANSI C) é utilizada em diversos cursos de computação ao redor do mundo, como exemplo de estudo e práticas de programação.

Essa linguagem é utilizada em diversos softwares, como por exemplo, Adobe Photoshop, Adobe Lightroom; nos jogos World of Warcraft, Angry Birds; os servidores Apache HTTP Server, Apache Traffic, Firefox Web browser, assim como os novos sistemas LuaTeX, LuaLaTeX, sucessores do famoso PDFLaTeX, e mais inúmeras aplicações em indústrias, e a linguagem Lua também está embutida no *kernel* de sistemas operacionais, como o NetBSD.

Entre suas várias características, podemos destacar:

1. Pequena: sua implementação é feita em aproximadamente apenas 20 KLOC⁵.
2. **RÁPIDA**: é considerada a linguagem de programação de *script* mais rápida existente.
3. Simples, porém poderosa: paradigmas procedural, funcional, imperativa e extensível.

⁵ Acrônimo para *Kilo Lines of Code* (em português, mil linhas de código), é uma medida para tamanho de grandes programas de computadores. Funciona como medida (métrica) do tamanho de um programa.

4. Possui tipagem dinâmica com gerenciamento automático de memória (*garbage collector*).
5. Uma única estrutura de dados universal, um array associativo com uma tabela de *hash*⁶.

Seu manual de referência básico está disponível livremente na Internet, e um de seus autores escreveu um livro (7) onde explica, na prática, todas as características desta linguagem.

Por não fazer parte dos objetivos desta tese, não iremos discutir a sintaxe da linguagem, o que pode ser facilmente encontrado em diversos tutoriais na Internet. Na verdade, sua sintaxe é tão simples que se aproxima da descrição algorítmica, o que facilita bastante a compreensão dos códigos por não usuários da linguagem.

Ressaltamos que, na implementação computacional dos procedimentos descritos abaixo, utilizamos diversas características desta linguagem. Sua interface simplificada de interação com códigos escritos em C foi fundamental para obtermos boa performance quando necessário, mesmo mantendo os complexos algoritmos escritos de forma simplificada em Lua. Ademais, uma técnica bastante comum para a implementação dos códigos de diagonalização exata de operadores está baseada em tabelas de *hash*, que é uma parte fundamental de Lua, já extremamente otimizada para aplicações práticas.

Uma vez escolhida a linguagem, podemos analisar os algoritmos que serão implementados. Primeiramente, iremos descrever a representação matricial dos operadores escritos em segunda quantização e, posteriormente, descreveremos como foi feita a diagonalização dos hamiltonianos esparsos e também os problemas encontrados durante esse procedimento.

2.3 Representação matricial dos operadores

No que se segue, utilizamos $\hat{c}^\dagger$ ($\hat{c}$) para representar um operador de criação (destruição) genérico. Os símbolos $\hat{f}^\dagger$ ($\hat{f}$) e $\hat{b}^\dagger$ ($\hat{b}$) serão utilizados para distinguir entre os operadores fermiônicos e bosônicos, respectivamente, quando necessário.

2.3.1 Criação das bases do espaço de Hilbert

O primeiro problema consiste na escolha dos números quânticos associados a um determinado modelo hamiltoniano. Por exemplo, no caso do modelo de Hubbard com N sítios, podemos definir

⁶ Na computação, uma tabela de *hash* (mapa de *hash*) é uma estrutura de dados que implementa um tipo de dados abstratos de matriz associativa, uma estrutura que pode mapear chaves em valores.

$$\begin{array}{l|l}
\beta = 1 \rightarrow 1 \uparrow & \dots \\
\beta = 2 \rightarrow 1 \downarrow & \dots \\
\beta = 3 \rightarrow 2 \uparrow & \beta = 2N-1 \rightarrow N \uparrow \\
\beta = 4 \rightarrow 2 \downarrow & \beta = 2N \rightarrow N \downarrow,
\end{array}$$

em que β é um índice que associamos a cada conjunto de números quânticos pertinente ao hamiltoniano, que nesse caso possui apenas dois estados por sítio.

A identificação, e posterior enumeração, dos números quânticos é a parte mais fácil do problema. O passo seguinte consiste na utilização (ou não) das simetrias que o hamiltoniano e/ou a rede possui. Em nossa implementação, optamos por utilizar uma tabela de *hash* de tempo de acesso constante para mapearmos as simetrias espaciais existentes nas redes. Dessa forma, quando criarmos os estados de base de Fock, podemos facilmente mapear uma base arbitrária (dada pela ação de um operador em uma base) em uma base simétrica. As simetrias devido à natureza do modelo hamiltoniano, especialmente devido aos spins, são melhor tratadas durante a construção do espaço de Hilbert, o que será abordado posteriormente.

A criação das bases do espaço de Hilbert é feita da seguinte maneira. Dado um conjunto ordenado de números quânticos $\{\beta_i\}$, $\beta = 1 \dots n$, com n elementos, definimos os respectivos operadores de criação $\{\hat{c}_\beta^\dagger\}$. A base do nosso espaço é dada pelo conjunto $\{|\phi_i\rangle\}$ de estados de L partículas

$$|\phi_i\rangle = \underbrace{\hat{c}_z^\dagger \dots \hat{c}_b^\dagger \hat{c}_a^\dagger}_{L \text{ operadores}} |0\rangle \quad (2.2)$$

em que $|0\rangle$ é por definição o vácuo, tal que $\hat{c}|0\rangle = |\emptyset\rangle$.

Para termos um conjunto $\{\phi_i\}$ ordenado de maneira conveniente para computação, definimos que a *string* de operadores $\hat{c}_z^\dagger \dots \hat{c}_b^\dagger \hat{c}_a^\dagger$ será tal que os índices subscritos $z \dots ab \in \beta$ estão em ordem decrescente, e.g., $|\phi_1\rangle = \hat{c}_3^\dagger \hat{c}_2^\dagger \hat{c}_1^\dagger |0\rangle$. Então, como os estados representados na Equação (2.2) são, por definição, ortogonais,

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}, \quad (2.3)$$

e a base do espaço de Hilbert é formada por uma conjunto completo arbitrário de vetores ortogonais, a ordenação dos operadores de criação é feita apenas por conveniência algorítmica. Computacionalmente, utilizamos o algoritmo *quicksort* para ordenar a *string* de operadores. Desta forma, o conjunto $\{|\phi_i\rangle\}$ se torna único, e podemos então armazená-lo na memória do nosso computador, ou gerá-lo novamente quando necessário.

Dado um conjunto discreto de operadores de criação com n elementos, e como queremos criar bases de Fock com L operadores ("partículas"), o que temos

é um problema combinatorial, em que a ordem dos elementos em cada base não é importante⁷.

A fim de gerarmos todas as bases possíveis, observamos que, para **férmions**, temos uma combinação simples sem repetição

$$\binom{n}{L} = C_L^n, \quad (2.4)$$

enquanto que para **bósons** temos uma combinação com repetição

$$\binom{n+L-1}{L} = C_k^{n+L-1} = \frac{(n+L-1)!}{(n-1)L!}, \quad (2.5)$$

de n operadores de criação e L partículas.

Nesse caso, o problema consiste em criar algoritmos que sejam capazes de gerar todas as combinações possíveis com a memória limitada que temos disponível nos computadores. Lembrando que o número de bases pode facilmente ultrapassar o tamanho máximo que um tipo inteiro (*int* de C) pode representar em um sistema de 32 bits⁸, isso se torna um problema real. Felizmente, a linguagem que escolhemos é suficientemente poderosa para nos fornecer mecanismos que nos possibilitem resolver esse problema de forma satisfatória. A implementação^{9,10} para a obtenção desses estados pode ser feita utilizando recursão e algoritmos amplamente disponíveis.

A estrutura de dados que escolhemos para representar a álgebra dos operadores de criação e destruição, a ser discutida nas duas seções seguintes, é dada por um conjunto formado por uma *string* e um escalar¹¹. A *string* armazena o estado atual dos operadores, enquanto que o escalar contém a informação de sinal e do número de partículas com mesmo β (no caso de bósons) da *string*.

2.3.2 Ação dos operadores de criação

Uma vez que temos acesso às bases, queremos agora aplicar um operador de criação fermiônico em uma determinada base.

A ação de um operador de criação $\hat{f}_\alpha^\dagger$ no estado $|\phi_i\rangle$ é dada simplesmente pela justaposição do operador $\hat{f}_\alpha^\dagger$ à *string* existente:

$$\hat{f}_\alpha^\dagger |\phi_i\rangle = \hat{f}_\alpha^\dagger \hat{f}_z^\dagger \dots \hat{f}_b^\dagger \hat{f}_a^\dagger |0\rangle. \quad (2.6)$$

⁷ Observe que não estamos considerando as simetrias. Isso é feito durante a geração das bases, na implementação do algoritmo.

⁸ Se desconsiderarmos o sinal, um tipo *int* pode representar de zero até o número 4.294.967.295.

⁹ Utilizamos os conceitos de corotinas e recursividade para criarmos um iterador que pode ser utilizado em um 'for' genérico da linguagem Lua.

¹⁰ Corotina é um componente de um programa de computador que generaliza subrotinas para permitir múltiplos pontos de entrada e a suspensão e o resumo da execução em determinados pontos do código.

¹¹ Um tipo C *double*.

A fim de termos um conjunto $\{\phi_i\}$ de bases ordenadas, podemos anticomutar os índices $\alpha, a, b, \dots, z$, e definir uma *ordem* dos números quânticos. Escolhemos a mesma ordem em que criamos as bases, ou seja, decrescente em β .

Por exemplo, o novo estado $\phi_x = (\hat{f}_2^\dagger)(\hat{f}_1^\dagger \hat{f}_3^\dagger)$ não está ordenado. Porém, utilizando o fato que $[\hat{f}_1^\dagger, \hat{f}_2^\dagger]_+ = \hat{f}_1^\dagger \hat{f}_2^\dagger + \hat{f}_2^\dagger \hat{f}_1^\dagger = 0$, temos

$$\phi_x = \hat{f}_2^\dagger \hat{f}_1^\dagger \hat{f}_3^\dagger = -\hat{f}_1^\dagger \hat{f}_2^\dagger \hat{f}_3^\dagger, \quad (2.7)$$

de modo que agora a *string* ϕ_x está ordenada e é única. Podemos identificar ϕ_x com um dos elementos da base criada na seção anterior.

De modo geral, a ação de um operador de criação em uma *string* ordenada genérica é dada em pseudo código por

```

— Ação de um operador de criação fermiônico em uma string ordenada
— Input:  $\phi$ , vetor com a string ordenada
—  $\beta$ , label do estado a ser criado
— Output: array com o novo estado ordenado
— e sinal devido as trocas de posição
c = 1
while true do
  if  $\phi[c] = \beta$  then — princípio da exclusão de Pauli
    return {}, 0 — conjunto vazio
  end
  if c > length( $\phi$ ) then
    — acabou o array, inserir na última posição
    insert( $\phi, \beta$ )
    return  $\phi, (-1)^c$ 
  end
  if  $\phi[c] > \alpha$  then
    — inserir em uma posição no meio do array,
    — deslocando os demais elementos
    insert( $\phi, \beta, c$ )
    return  $\phi, (-1)^c$ 
  end
  c = c+1

```

Algoritmo 2.1 – Adicionar uma partícula de um estado.

Esse algoritmo simples, que permite uma implementação eficiente em casos gerais, é a parte mais demorada de todos os processos computacionais envolvidos na criação da representação matricial de um operador.

No caso de bósons temos um algoritmo semelhante, consideramos os possíveis diversos operadores de criação com mesmo β presentes na nova *string* de estado.

2.3.3 Ação dos operadores de destruição

O caso dos operadores de destruição é mais complexo, pois a ação deste

$$\hat{f}_\alpha |\phi_i\rangle = \hat{f}_\alpha \hat{f}_a^\dagger \hat{f}_b^\dagger \dots \hat{f}_z^\dagger |0\rangle \quad (2.8)$$

faz com que tenhamos operadores de criação e destruição em uma mesma *string*. Nossa estratégia para criarmos uma *string* composta apenas por operadores de criação é deslocar o operador de destruição, até que ele seja o primeiro a atuar no vácuo. Por exemplo,

$$\phi_x = \hat{f}_2 \hat{f}_1^\dagger \hat{f}_2^\dagger \hat{f}_3^\dagger = -\hat{f}_1^\dagger \hat{f}_2 \hat{f}_2^\dagger \hat{f}_3^\dagger \quad (2.9)$$

$$= -\hat{f}_1^\dagger (1 - \hat{f}_2^\dagger \hat{f}_2) \hat{f}_3^\dagger = -\hat{f}_1^\dagger \hat{f}_3^\dagger + \hat{f}_1^\dagger \hat{f}_2^\dagger \hat{f}_2 \hat{f}_3^\dagger \quad (2.10)$$

$$= -\hat{f}_1^\dagger \hat{f}_3^\dagger - \hat{f}_1^\dagger \hat{f}_2^\dagger \hat{f}_3^\dagger \hat{f}_2, \quad (2.11)$$

em que utilizamos as regras de anticomutação. Lembrando que estamos atuando com ϕ_x no vácuo, e que $\hat{f}_\alpha |0\rangle = |\emptyset\rangle$, assim como $\hat{f}_\alpha \hat{f}_\alpha^\dagger |0\rangle = |0\rangle$, o segundo termo de ϕ_x

$$-\hat{f}_1^\dagger \hat{f}_2^\dagger \hat{f}_3^\dagger \hat{f}_2 |0\rangle = |\emptyset\rangle \quad (2.12)$$

se anula, enquanto que o primeiro termo já está ordenado

$$\phi_x = -\hat{f}_1^\dagger \hat{f}_3^\dagger, \quad (2.13)$$

representando um elemento de uma base de Fock com uma partícula a menos, como esperado.

O algoritmo para resolver esse problema, da mesma forma que no exemplo anterior, tem que considerar a posição em que encontramos o operador de criação com o mesmo β , assim como o número total de operadores de criação que temos na base original, para que possamos definir o sinal anteposto à *string*.

— Ação de um operador de destruição fermiônico em uma *string* ordenada

— Input: ϕ , vetor com a *string* ordenada,

— β , label do estado a ser criado

— Output: array com o novo estado ordenado

— e sinal devido as trocas de posição

nfermions = length(ϕ)

pos = 0 — posição do operador de criação com índice β

— procurando posição de β

for j=1,length(ϕ) do

 if $\phi[j] = \beta$ then

 if pos = 0 then

 pos = j

 end

 break

end

```

if pos > 0 then —  $\beta$  foi encontrado em pos
  — remove do array o elemento da posição pos,
  — deslocando os outros elementos, apagando o último slot
  remove( $\phi$ , pos)
  return  $\phi, (-1)^{\text{pos} + \text{nfermions}}$ 
end
return {}, 0 — conjunto vazio

```

Algoritmo 2.2 – Remover uma partícula de um estado.

que também pode ser implementado de forma simples.

2.3.4 Representação matricial de operadores genéricos

A ação de um operador $\hat{O}$ genérico

$$\hat{O} = \hat{d}_i \hat{d}_j^\dagger \dots \hat{d}_k \quad (2.14)$$

em um dos estados $|\phi\rangle = \hat{d}_1^\dagger \hat{d}_2^\dagger \dots \hat{d}_n^\dagger |0\rangle$ é dada por

$$\hat{O}|\phi\rangle = \hat{O}(\hat{d}_1^\dagger \hat{d}_2^\dagger \dots \hat{d}_n^\dagger |0\rangle) \quad (2.15)$$

$$= (\hat{d}_i \hat{d}_j^\dagger \dots \hat{d}_k) (\hat{d}_1^\dagger \hat{d}_2^\dagger \dots \hat{d}_n^\dagger |0\rangle) \quad (2.16)$$

$$= \hat{d}_i \hat{d}_j^\dagger \dots \hat{d}_k \hat{d}_1^\dagger \hat{d}_2^\dagger \dots \hat{d}_n^\dagger |0\rangle \quad (2.17)$$

$$= |\phi_x\rangle. \quad (2.18)$$

Assumindo que todos os operadores de criação e destruição são fermiônicos, podemos utilizar os Algoritmos 2.1 e 2.2 acima a fim de obtermos o estado $|\phi_x\rangle$ e sua respectiva *string* de operadores de criação. Esse procedimento geral nos possibilita programar facilmente novos operadores.

De fato, os operadores de interesse geralmente são compostos por combinações lineares de *strings* de operadores de criação/destruição

$$\hat{O} = \sum_k C_k \phi_k, \quad (2.19)$$

em que ϕ_k representa uma *string* arbitrária de operadores. Desse modo, cada elemento do somatório aplicado a um estado da base nos dá um novo estado ordenado da base, com um novo coeficiente

$$\sum_k C_k \phi_k |\phi_l\rangle = \sum_k C'_k |\phi_m\rangle. \quad (2.20)$$

Lembrando que a representação matricial é dada por $\langle \phi_l | \hat{O} | \phi_m \rangle$, o resultado da aplicação do operador $\hat{O}$ em ϕ_l nos dá um vetor coluna, ou seja, os coeficientes C'_k são as elementos da coluna cujo $\beta = l$.

Como os hamiltonianos que iremos trabalhar são discretizados na rede, observamos que sua representação matricial é dada por uma matriz esparsa, ou seja, com a maioria de seus elementos sendo zero.

Uma vez que temos a representação matricial do operador hamiltoniano, o próximo passo consiste em sua diagonalização, para que possamos ter acesso ao estado fundamental dos sistemas que estudaremos. A diagonalização de matrizes esparsas é tratada em detalhes nas seções que se seguem.

2.4 Diagonalização numérica de uma matriz esparsa

Um problema que iremos enfrentar é o da diagonalização de matrizes. O espaço de Hilbert utilizado para descrever nossas redes pode se tornar rapidamente muito grande, e o número de bases necessárias para descrever um estado torna o problema da diagonalização intratável através de algoritmos diretos, ou seja, aqueles que calculam todos os autovetores/autovalores ao mesmo tempo.

Uma alternativa aos algoritmos convencionas é o método de Lanczos. Ele consiste na solução do problema de autovalor para uma matriz $A^{n \times n}$

$$Ax = \lambda x, \quad (2.21)$$

em que A é uma matriz hermitiana, ou simétrica no caso real, e λ um autovalor do respectivo autovetor x de dimensão n . Para compreendermos esse método, temos primeiramente que compreender alguns algoritmos mais simples, descritos nas seções que se seguem.

2.5 O método de Lanczos

O método de Lanczos (1) se tornou um dos mais bem sucedidos algoritmos para a aproximação de alguns autovalores/autovetores de uma matriz hermitiana. Inicialmente, ele não recebeu muita atenção, pois foi concebido como uma forma de tridiagonalizar uma matriz, o que era feito de forma mais eficiente pela utilização dos métodos já existentes de Givens ou de Householder.

Ademais, experimentos computacionais mostraram que a diagonalização da matriz tridiagonal criada por esse procedimento contém os autovalores da matriz original, porém, com a presença de algumas réplicas, e também de valores "fantasmas" que não pertencem ao espectro da matriz original.

Após muitos anos, os trabalhos de Paige (8, 9) (discutidos abaixo) renovaram o interesse pelo método de Lanczos, resultando em um aumento das aplicações até então conhecidas deste método, em especial, em física da matéria condensada.

2.5.1 Descrição do método

Nesta seção iremos descrever alguns aspectos do método de Lanczos, incluindo técnicas para evitar a perda da ortogonalidade entre os autovetores aproximados.

O algoritmo básico pode ser deduzido de muitas maneiras. A maneira mais simples, e também a motivação inicial do trabalho de Lanczos, é a redução de uma matriz A a uma forma tridiagonal através de uma fórmula de recorrência com três termos. Dado um versor inicial, v_1 , fazendo $\beta_1 = 0$, a seguinte fórmula recorrente

$$\beta_{j+1}v_{j+1} = Av_j - \alpha_jv_j - \beta_jv_{j-1}, \quad (2.22)$$

em que $\alpha_j = v_j^*Av_j$ e $\beta_{j+1} = v_{j+1}^*Av_j$, gera um conjunto de *vetores de Lanczos*, v_j , e uma matriz tridiagonal definida por

$$T = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_2 & & & \\ \beta_2 & \alpha_2 & \beta_3 & & \\ & \beta_3 & \alpha_3 & \ddots & \\ & & \ddots & \ddots & \beta_n \\ & & & \beta_n & \alpha_n \end{pmatrix}. \quad (2.23)$$

Podemos mostrar que os vetores v_{n+1} são zeros e que

$$AV - VT = 0, \quad (2.24)$$

em que $V = [v_1, v_2, \dots, v_n]$. Ou seja, a recursão de Lanczos calcula uma matriz tridiagonal que é similarmente ortogonal à matriz A . Tal procedimento é matematicamente exato.

Quando estamos descrevendo um algoritmo para calcular a Equação (2.22), duas observações podem ser feitas. A primeira é que β_{j+1} pode ser calculada como $\|Av_j - \alpha_jv_j - \beta_jv_{j-1}\|_2$, pois v_{j+1} possui norma unitária. A análise numérica feita por Paige (8) em 1972 mostra que essa alternativa melhora a estabilidade numérica quando implementamos a fórmula de recorrência em aritmética de precisão finita, ou seja, computadores. A segunda observação, também proposta por Paige (9), em 1980, é que α_j pode ser calculada como $v_j^*(Av_j - \beta_jv_{j-1})$, pois v_j e v_{j-1} são ortogonais por construção. Com essas observações, o algoritmo básico de Lanczos pode ser escrito como

— escolher um vetor v_1 de norma 1

$\beta_1 = 0$

for $j=1, 2, \dots$

$$u_{j+1} = Av_j - \beta_jv_{j-1}$$

$$\alpha_j = v_j^*u_{j+1}$$

$$u_{j+1} = u_{j+1} - \alpha_jv_j$$

$$\beta_{j+1} = \|u_{j+1}\|_2$$

```

    if  $\beta_{j+1} == 0$  then stop end
     $v_{j+1} = u_{j+1}/\beta_{j+1}$ 
end

```

Porém, a principal aplicação do método de Lanczos é que não precisamos calcular todos os n (auto)vetores, o que seria inviável quando estamos tratando dos problemas estudados nesta tese, como descrito na introdução deste capítulo. Se realizarmos apenas m passos de Lanczos, a Equação (2.24) se torna

$$AV_m - V_m T_m = \beta_{m+1} v_{m+1} e_m^*, \quad (2.25)$$

em que T_m é a matriz tridiagonal onde consideramos apenas a submatriz $m \times m$ desta e $V_m = [v_1, v_2, \dots, v_m]$. Ou seja, o método de Lanczos pode ser visto como a projeção ortogonal da matriz A no subespaço de Krylov $K_m(A, v_1)$, de onde temos o algoritmo

```

— Input: matriz  $A$ , número de passos  $m$  e um vetor  $v_1$  de norma 1
— Output:  $V_m$ ,  $T_m$ ,  $v_{m+1}$ ,  $\beta_{m+1}$  tal que  $AV_m - V_m T_m = \beta_{m+1} v_{m+1} e_m^*$ 
for  $j=1, n$ 
     $u_{j+1} = Av_j$ 
    Ortogonalizar  $u_{j+1}$  relativo à  $V_j$ , obtendo  $\alpha_j$ 
     $\beta_{j+1} = \|u_{j+1}\|_2$ 
    if  $\beta_{j+1} == 0$  then stop end
     $v_{j+1} = u_{j+1}/\beta_{j+1}$ 
end

```

A segunda linha deste algoritmo executa um processo de ortogonalização de Gram-Schmidt de tal modo a ortogonalizar u_{j+1} com respeito às colunas de V_j , ou seja, os vetores $v_1, v_2, \dots, v_j$.

Observando que $V_m^* = v_{m+1} = 0$, podemos multiplicar a Equação (2.25) pela esquerda por V_m para obtermos

$$V_m^* AV_m = T_m, \quad (2.26)$$

ou seja, a matriz T_m representa uma projeção ortogonal de A no subespaço de Krylov. Isso nos permite utilizar a aproximação de Rayleigh-Ritz para os autovetores/autovalores de A , tal que se (λ_i, y_i) for um par de autovetor/autovalor da matriz A , o autovalor de Ritz λ_i e seu autovetor $x_i = V_m y_i$ podem ser tomados como aproximações dos autovetores/autovalores da matriz A . Tipicamente, apenas uma pequena proporção dos m pares de autovalores/autovetores é útil como aproximação, o que pode ser verificado pela norma residual de cada par de Ritz, que é facilmente calculada como

$$\|Ax_i - \lambda_i x_i\|_2 = \|AV_m y_i - \lambda_i V_m y_i\|_2 = \|(AV_m - \lambda_i V_m)y_i\|_2 = \beta_{m+1} |e_m^* y_i|. \quad (2.27)$$

Podemos utilizar diversos algoritmos otimizados para calcular os autovetores/autovalores da matriz tridiagonal T_m .

Diversas bibliotecas implementam o procedimento de Lanczos. De fato, nossa própria implementação foi utilizada com sucesso em diversos problemas, como será mostrado nos Capítulos seguintes. Porém, devido aos problemas relativos à precisão finita e ao grande número de vetores de Lanczos necessários para obtermos a convergência do estado fundamental, optamos por utilizar uma biblioteca que implementa um algoritmo mais sofisticado.

A teoria expressa nesta seção pode ser facilmente estendida para matrizes não hermitianas (não simétricas). Nesse caso, o algoritmo se deve a Arnoldi (10), que se diferencia do procedimento de Lanczos, por exemplo, na forma da matriz T_m , que deixa de ser tridigonal e simétrica, e passa a ser triangular. O procedimento de Arnoldi está implementado na biblioteca ARPACK (11) e é amplamente utilizado e aprovado pela comunidade acadêmica.

2.5.2 O problema da precisão finita

Quando implementamos o algoritmo de Lanczos utilizando um computador, que possui aritmética de precisão finita, não obtemos o comportamento esperado.

Os autovalores da matriz tridiagonal T_j (os valores de Ritz) convergem muito rapidamente para os autovalores nas extremidades do espectro da matriz A . Porém, se uma quantidade suficientemente grande de passos do algoritmo for feita, observamos que múltiplas cópias dos valores de Ritz começam a aparecer, o que não condiz com a degenerescência dos autovalores esperados de A . Ademais, valores adicionais, chamados de valores espúrios ou fantasmas, também aparecem.

Quando os autovalores de T_m começam a ter esse comportamento, observamos também que os vetores de Lanczos perdem a ortogonalidade entre si. A sugestão feita pelo próprio Lanczos foi de reortogonalizar explicitamente os vetores em cada passo do algoritmo, com relação aos vetores já criados. Apesar de efetivo, esse procedimento computacional torna o algoritmo essencialmente inútil, pois o tempo de computação passa a não ser mais atrativo. Logo, foram propostas diversas alternativas para lidar com essa perda de ortogonalidade, devida à precisão finita da aritmética computacional.

Devido ao alto custo em reortogonalizar todos os vetores, Paige (8, 12, 9), desenvolvendo as bases teóricas do algoritmo de Lanczos com respeito à ortogonalidade dos vetores em computadores de precisão finita, observou que eles começam a perder a ortogonalidade no momento em que os autovalores de T_m começam a estabilizar. Ou seja, quando os valores de Ritz estão perto de convergir, os vetores começam a ter componentes não desprezíveis na direções dos outros vetores de Ritz.

Notável na análise de Paige é a observação de que antes que essa situação

ocorra, o algoritmo de Lanczos com reortogonalização local, ou seja, se o vetor u_{j+1} é ortogonal somente à v_j e v_{j-1} , dá os mesmos resultados que o procedimento de ortogonalização completa. Esse fato sugere que podemos aplicar diferentes estratégias para evitar a perda da ortogonalidade entre os vetores.

Algumas sugestões foram feitas para manter a ortogonalidade:

1. Um deles é prosseguir com a ortogonalização local até um dos autovalores de T_m estabilizar, quando então podemos reinicializar o procedimento de Lanczos com um vetor inicial diferente. Essa estratégia foi sugerida por Paige, porém sem uma forma concreta e eficiente de implementação.
2. Utilizar a ortogonalização local até que um autovalores de T_j tenha estabilizado. Em seguida, continuar com o procedimento de Lanczos onde adicionamos algum tipo de reortogonalização. Esse conjunto de técnicas de ortogonalização semiortogonais está discutido abaixo.

Técnicas semiortogonais: A ideia deste algoritmo é fazer uma ortogonalização local até que um autovalor de T_m tenha estabilizado, e então continuar o algoritmo de Lanczos com a introdução de algum tipo de reortogonalização. Temos dois problemas básicos para resolver:

1. Como fazer a ortogonalização, tal que o custo computacional total seja menor do que no caso da ortogonalização total. Várias abordagens diferentes foram propostas:
 - Temos a reortogonalização **seletiva** desenvolvida por Parlett e Scott (13) em 1979, em que todos os vetores de Lanczos são ortogonalizados com respeito a todos os vetores de Ritz que quase convergiram.
 - A reortogonalização **periódica**, desenvolvida por Grcar (14) em 1981: essa estratégia ortogonaliza u_{j+1} e u_{j+2} com respeito a todos os vetores de Lanczos.
 - Assim como a reortogonalização **parcial**, publicada em 1984 por Simon (15), que ortogonaliza u_{j+1} e u_{j+2} com respeito a um subconjunto dos vetores de Lanczos.
2. Como determinar quando um autovalor estabilizou ou, alternativamente, como monitorar a perda da ortogonalidade, sem que isso tenha um alto custo computacional. Algumas formas proposta se baseiam em calcular os erros associados aos pares de Ritz em cada passo de Lanczos. Essa operação é bastante custosa computacionalmente, pois precisamos calcular todos os

autovalores de T_m . Alguns métodos alternativos foram propostos por Simon (16, 15) e nos trabalhos de Parlett e Reid (17).

Mais detalhes dos métodos expostos nesta seção podem ser encontrados nos manuais técnicos de diversas bibliotecas, como a LAPACK (18) e o SLEPc (19).

Um outro problema com os métodos de Lanczos consiste no número de iterações necessárias até obtermos os autovalores que queremos. Não existe uma forma de saber quando um autovalor irá aparecer no espectro de T_m . Uma forma eficiente de resolver este problema são os métodos de Lanczos onde temos reinício. Esses métodos têm como objetivo reduzir a necessidade de armazenar informação (os autovetores) e também reduzir o custoso procedimento de reortogonalização.

2.5.3 Reinício implícito

O método de reinício implícito combina o método de Lanczos e a técnica algorítmica da decomposição QR implícita com *shift*. Uma decomposição de m passos de Lanczos é compactada em fatorização com apenas $(m-d)$ passos, que posteriormente é estendida à m passos novamente. Nesse processo, as informações relevantes para a obtenção dos autovalores são armazenadas nos $(m-d)$ passos apenas, o que no caso de problemas simétricos torna possível selecionar um polinômio "acelerador" utilizando diferentes valores do deslocamento utilizados no processo QR. Esse método está implementado no pacote ARPACK (11).

2.5.4 *Thick restart*

O reinício implícito pode ter problemas de estabilidade, a menos que sua implementação incorpore algumas técnicas numéricas bastante sofisticadas. No caso de problemas simétricos, pode-se demonstrar que existe uma maneira matematicamente equivalente, porém mais simples, e que tem o mesmo efeito. O método é chamado de *Thick Restart* Lanczos, desenvolvido por Wu (20). Ao invés de reiniciar com um conjunto de vetores de Lanczos modificados, esse método trabalha diretamente com vetores de Ritz, resultando em uma implementação muito mais simples. Ele foi implementado no pacote TRLan (21).

Nós implementamos o método *Thick Restart* com reortogonalização completa no Octave (22). Obtemos, porém, que a performance não foi comparável à implementação feita em C por Wu (20).

2.6 O método de Davidson

Um método alternativo ao de Lanczos, e muito utilizado em química quântica para a diagonalização de matrizes CI, foi proposto por Davidson em 1989 (23). Descrevemos abaixo, qualitativamente, o procedimento por ele adotado.

Seja A a matriz a ser diagonalizada e b_0 um vetor inicial (possivelmente aleatório). Em cada interação do procedimento construímos um vetor b_i , de modo que uma aproximação do autovetor de A seja dada pela combinação linear dos vetores b_i

$$c = \sum_{i=1}^N \alpha_i b_i, \quad (2.28)$$

em que N é o número de interações feitas.

O ponto principal do algoritmo de Davidson é a construção de uma matriz pequena B , cujos elementos são dados por

$$B_{ji} = \langle b_j | x_i \rangle, \quad (2.29)$$

em que $|x_i\rangle = Ab_i$.

Logo, para N iterações, teremos um conjunto de vetores $\{b_1, b_2, \dots, b_N\}$ e o respectivo conjunto $\{x_1, x_2, \dots, x_N\}$, que nos permite calcular a matriz B . Observe que B é uma matriz $N \times N$ pequena e que pode ser facilmente diagonalizada, de modo que definimos θ_i seus autovalores e s_i os respectivos autovetores.

Para a construção dos vetores de Davidson, observamos que, se c_i é um autovetor da matriz A , então

$$Ac_i = \lambda_i c_i \quad (2.30)$$

ou

$$Ac_i - \lambda_i c_i = 0. \quad (2.31)$$

Seja θ o maior autovalor de B com respectivo autovetor s . Podemos definir um vetor erro por

$$e = Ac - \theta c, \quad (2.32)$$

de modo que a construção do vetor c é feita por

$$c = \sum_{k=1}^N B_{ik} s_k. \quad (2.33)$$

Se após N iterações esse vetor erro for igual a zero, ou estiver abaixo de um limite predeterminado, podemos considerar que obtivemos um par autovetor/autovalor da matriz A . Se não, construímos o vetor d de Davidson

$$d = \frac{1}{\text{diag}(A) - \lambda_i I} e. \quad (2.34)$$

Esse vetor, após ser ortogonalizado com respeito a todos os vetores $\{b_i\}$ existentes

$$d = d - \sum_j \left(\sum_k B_{ik} B_{kj}^H \right) e_j, \quad (2.35)$$

e posteriormente normalizado, se torna o b_{N+1} .

O procedimento é repetido até obtermos um vetor erro e que esteja abaixo dos limites preestabelecidos.

2.7 Conclusões e perspectivas

Os nossos testes mostraram que o procedimento de reinício implícito é bastante efetivo na obtenção dos autovalores e autovetores dos nossos sistemas, pois as degenerescências que encontramos foram corretamente descritas, assim como não encontramos os autovalores espúrios, típicos dos algoritmos de Lanczos mais simples. Tínhamos então duas alternativas: escolher entre as bibliotecas ARPACK e a TRLan. Como já estávamos fazendo uso de diversos procedimentos computacionais escritos em Octave, optamos por utilizar o ARPACK, que já possui uma interface em Octave.

Existe uma generalização do método *Thick Restart* para matrizes não hermitianas, feita pelo algoritmo do tipo **Krylov-Schur** (24). Ademais, novos métodos, completamente diferentes da classe de algoritmos de Lanczos, estão se tornando populares. Em especial, o método *FEAST* (25), proposto por Polizzi (2009), já é bastante promissor. O procedimento de Davidson, descrito na Seção 2.6, também parece bastante promissor.

Neste capítulo, apresentamos brevemente os aspectos computacionais relevantes ao nosso trabalho. Nós implementamos diversas rotinas para a realização da álgebra de segunda quantização, de modo que obtemos um programa capaz de realizar os procedimentos necessários em operadores compostos por *string* de operadores fermiônicos e bosônicos, concomitantemente.

É interessante notar que a estratégia algébrica que descrevemos não está limitada à álgebra de férmions e bósons. Os procedimentos descritos são facilmente adaptáveis às álgebras genéricas (fracionárias). Outra possível aplicação interessante é a utilização do nosso sistema em problemas onde podemos mapear uma equação mestra em uma álgebra no espaço de Fock, como feito, por exemplo, por Santos *et al* (26).

Implementamos também diversas rotinas de diagonalização de matrizes esparsas. Porém, optamos por utilizar o Octave e as rotinas já disponíveis para a diagonalização do hamiltoniano e as diversas operações matriciais necessárias ao desenvolvimento da pesquisa.

Finalmente, nossa estratégia se mostrou bastante efetiva e principalmente versátil o suficiente para nos proporcionar acesso às diversas grandezas necessárias à pesquisa.

No capítulo seguinte, iremos iniciar o estudo de modelos físicos descritos por hamiltonianos. Em especial, proporemos um modelo para a descrição qualitativa de alguns aspectos das moléculas policíclicas aromáticas.

3 MODELO HAMILTONIANO COM DOIS PARÂMETROS

3.1 Introdução

Neste capítulo, iremos definir um modelo hamiltoniano com dois parâmetros que mostraremos ser capaz de capturar parte da física básica de várias moléculas de interesse físico e químico, como aquelas compostas por átomos de carbono e hidrogênio (hidrocarbonetos). A constatação da pertinência do modelo a ser descrito se dará através da análise de diversas características qualitativas (fenomenológicas) conhecidas dessas moléculas, e também pela posterior concordância entre as várias medidas apresentadas, o que irá nos ajudar a formar um entendimento das potencialidades e fraquezas do nosso modelo hamiltoniano na descrição de diversas moléculas reais.

Para tanto, as moléculas a serem apresentadas serão descritas por uma rede finita, composta de sítios e ligações entre sítios, ou seja, um grafo. A física de muitas partículas interagindo em uma rede complexa finita (27, 28) não foi amplamente explorada com respeito à descrição de como os átomos são organizados em moléculas. Pode-se esperar que, à semelhança da correlação eletrônica, a conectividade dos átomos que formam uma dada molécula venha a desempenhar um papel importante na emergência de propriedades globais dos membros de uma determinada classe de redes finitas.

Um exemplo importante destas redes são os hidrocarbonetos cíclicos, cujas reatividade e estabilidade pode ser entendidas em termos de suas aromaticidades, um conceito que se baseia no padrão assumido pela deslocalização dos elétrons π por toda a molécula.

Conceito 3.1. *Pode-se pensar na aromaticidade como uma característica **coletiva** dos elétrons em moléculas planas cíclicas e, por consequência, apresentam maior estabilidade, e portanto, uma menor reatividade do que outros arranjos de rede envolvendo os mesmos átomos (sítios).*

A aromaticidade é um importante conceito em química que permite racionalizar um grande conjunto de dados experimentais relativos à reatividade e a estabilidade de compostos orgânicos cíclicos ou formados por diversas estruturas cíclicas conjugadas. Por esse motivo, uma melhor compreensão qualitativa e quantitativa dos seus fundamentos é ainda relevante.

Tendo por base modelos quânticos fenomenológicos, a regra de Hückel diz que uma molécula plana composta de um único anel terá propriedades aromáticas quando o número de seus elétrons π for dado por $4n + 2$, em que $n = 1, 2, \dots, (29, 30)$, o que concorda com o conhecimento empírico sobre a reatividade e propriedades eletrônicas desses sistemas. Por sua vez, as moléculas aromáticas são estáveis, enquanto que moléculas conjugadas com $4n$ elétrons π são instáveis e bastante reativas, exibindo um comportamento dito "antiaromático"(31).

Conceito 3.2. *Em uma definição moderna, uma molécula orgânica π conjugada pode ser considerada completamente aromática quando apresenta as seguintes propriedades: (32)*

1. *Ser mais estável quando comparadas a moléculas acíclicas correspondentes.*
2. *Exibir preferência a reações de substituição, e não da adição, como uma maneira de preservar sua estrutura eletrônica π .*
3. *Mostrar uma diminuição da alternância dos comprimentos de ligação em comparação aos seus análogos acíclicos insaturados.*
4. *Exibir uma corrente diatrópica¹ em resposta a um campo magnético externo aplicado (33, 34, 35).*

Porém, existem vários sistemas que não possuem todas essas propriedades, mas mesmo assim são considerados como aromáticos, em alguma medida. De fato, muitas tentativas (36, 37) foram feitas para quantificar a aromaticidade de diferentes moléculas e também vários *reviews* (36, 38, 39) foram dedicados à comparação de diversos índices de aromaticidade. Esses índices geralmente utilizam informações referentes à energia, geometria/topologia e resposta magnética. Geralmente, essas características são tratadas como quantidades independentes e, subsequentemente, a concordância dos índices são comparadas entre os diversos compostos.

Uma outra forma de compreender essas moléculas é através de modelos hamiltonianos. Por possuírem uma menor quantidade de parâmetros, esses modelos podem fornecer *insights* relevantes à física inerente a um determinado arranjo de átomos. hamiltonianos modelo aparecem como uma alternativa conveniente para uma descrição realista das propriedades eletrônicas básicas dessas moléculas π

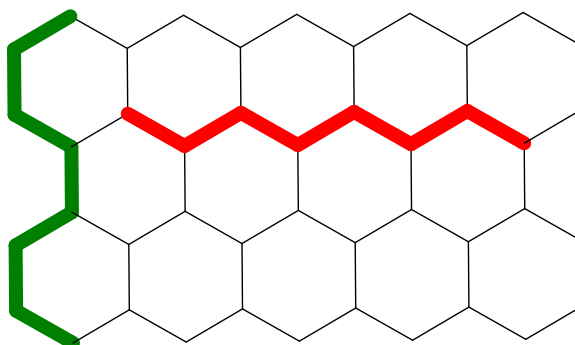
¹ As moléculas aromáticas e antiaromáticas - que têm circuitos deslocalizados de elétrons $[4n + 2]$ ou $[4n]$, respectivamente - exibem correntes no anel em torno de seus perímetros. A direção da corrente do anel em uma molécula aromática é tal que gere um campo magnético que se opõe ao campo externo dentro do anel (uma corrente "diatrópica"), enquanto a corrente do anel em uma molécula antiaromática flui na direção inversa ("paratrópica") . Correntes persistentes semelhantes ocorrem em anéis de metal ou semicondutores, quando a coerência de fase da função de onda eletrônica é preservada ao redor do anel.

conjugadas. O tratamento das interações elétron-elétron nesses sistemas através de modelos tem uma história rica que remonta ao modelo Hückel (40), onde foram posteriormente estudados através do modelo de Pariser, Parr e Pople (PPP) (41, 42) e também do modelo hamiltoniano de Hubbard (43), utilizado para descrever elétrons em sólidos com potenciais periódicos. Apesar do modelo de Hubbard conter apenas dois parâmetros independentes, um relacionado ao *hopping* de partículas entre diferentes sítios e outro responsável por interações locais entre densidades de *spin* $\uparrow$ e $\downarrow$, ele permite a análise de um escopo muito rico de sistemas físicos (44, 45).

Retornando às moléculas, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*) são moléculas compostas por anéis fundidos formados por átomos de carbono e hidrogênio (46), com elétrons π conjugados deslocalizados que determinam muitas de suas propriedades e cujos estados fundamentais são geralmente *spins* singletos de camada fechada. Porém, alguns sistemas dessa classe de moléculas podem possuir estados fundamentais mais complicados, como os oligoacenos, que podem ter estados fundamentais do tipo singlete de camada aberta (47, 48). Tais compostos também exibem efeitos biológicos cancerígenos bastante relevantes (49) e são de grande interesse para a compreensão da química interestelar.

É interessante notar que, de forma geral, podemos separar os PAHs em classes de compostos utilizando a geometria de sua borda. De fato, as estruturas com formatos *armchair* ou as bordas em zigue-zague, mostrados na Figura 1, parecem determinar o estado eletrônico e a reatividade desses sistemas (50). Além disso, o emaranhamento eletrônico está intimamente relacionado com as características dos radicais de PAHs (51).

Figura 1 – Estruturas *armchair*, em verde na vertical, e zigue-zague, em vermelho na horizontal.



Conceito 3.3. Existem vários métodos de representação da estrutura de uma molécula. Nas estruturas de Lewis, os símbolos dos elementos representam os átomos e os pontos representam os elétrons que os rodeiam. Um par de elétrons compartilhados (ligação covalente) também podem ser mostrado como um único traço.

O modelo bola-e-vara ilustra melhor a disposição espacial dos átomos. Para compostos aromáticos, a estrutura de Kekulé é comum, em que cada ligação é representada por um traço, a presença dos átomos de carbono está implícita onde duas ou mais linhas se encontram, e os átomos de hidrogênio geralmente são omitidos. As fórmulas de linha de ligação, semelhantes à estrutura de Kekulé, são frequentemente usadas para compostos orgânicos não aromáticos complexos.

Este capítulo está organizado da seguinte forma. Primeiramente, utilizamos um modelo simples de hamiltoniano para investigar o papel da correlação eletrônica em função da estrutura e as propriedades esperadas de alguns PAHs. Posteriormente, através de uma diagonalização exata do hamiltoniano utilizado, examinamos como a mudança do parâmetro de interação entre partículas afeta a energia de correlação desses sistemas e analisaremos seus efeitos nas propriedades associadas, como a distribuição de carga e entropia de informação. Ao final, mostraremos que nosso modelo simples produz previsões qualitativas razoáveis que estão de acordo com as propriedades químicas conhecidas das redes/moléculas analisadas.

3.2 O modelo de Hückel

Antes de definirmos o nosso modelo, vamos fazer uma rápida digressão sobre o modelo de Hückel(40), que é definido como segue. Se um hidrocarboneto é plano e composta por átomos de carbono π -conjugados, então o conjunto de bases que o descreve consiste dos orbitais atômicos $2p_z$ dos átomos de carbono.

O modelo de Hückel está restrito a interações de uma partícula, de modo que ele não considera nenhuma interação do tipo elétron-elétron explicitamente. Consequentemente, esse modelo Hamiltoniano tem a forma geral de um operador de uma partícula

$$\hat{H} = \sum_{\sigma} \sum_{ij} h_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j\sigma}, \quad (3.1)$$

em que i e j são índices que representam os orbitais espaciais $2p_z$ da molécula, e $\sigma = \uparrow, \downarrow$ é o grau de liberdade de *spin*. Os elementos diagonais h_{kk} são chamados de parâmetros α_k de Hückel. Os elementos fora da diagonal h_{ij} , $i \neq j$, são calculados apenas para os primeiros vizinhos $\langle i, j \rangle$ de cada átomo de carbono. Esses elementos fora da diagonal são chamados de integrais β_{ij} de ressonância ou de *hopping*.

Podemos escrever a Equação 3.1 como

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Huckel} &= \sum_{\sigma} \left(\sum_k \alpha_k \hat{c}_{k\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{k\sigma} + \sum_{\langle i,j \rangle} \beta_{ij} \left(\hat{c}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j\sigma} + \hat{c}_{j\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i\sigma} \right) \right) \\ &= \sum_k \alpha_k \hat{n}_k + \sum_{\sigma} \sum_{\langle i,j \rangle} \beta_{ij} \hat{c}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j\sigma} \end{aligned} \quad (3.2)$$

em que $\hat{n}_k = \sum_{\sigma} \hat{c}_{k\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{k\sigma}$, que é o modelo de Hückel. Sua forma simplificada permite uma solução analítica em vários casos, possibilitando a obtenção da famosa "regra de Huckel" de aromaticidade, segundo a qual uma molécula plana é aromática se possuir $4n + 2$ elétrons e antiaromática se possuir $4n$ elétrons, em que $n = 0, 1, \dots$.

Se nossa molécula for composta apenas por átomos de carbono e hidrogênio, ou seja, ela não possuir heteroátomos, todos os α_k são iguais, assim como também é comum se considerar todas as distâncias iguais entre os átomos de carbono, de modo que todos os β_{ij} também são iguais. Alguns valores de referência razoáveis dos parâmetros da Equação 3.2 são dados por $\alpha = -10.0$ eV e $\beta = -0.7$ a 1.3 eV, dependendo de quantas vezes contamos as ligações $\langle i, j \rangle$ na Equação 3.2.

Observe que o nosso modelo, que iremos definir na próxima seção, também possui dois parâmetros. Como o modelo de Hückel, ele possui um termo de *hopping*. Ao contrário do modelo de Hückel, o nosso modelo possui um termo que descreve a interação elétron-elétron entre primeiros vizinhos, porém de uma forma mais simplificada que o comumente utilizado pelo modelo PPP.

3.3 Modelo hamiltoniano

Dado um hidrocarboneto com L átomos de carbono com hibridização sp^2 , definimos a distribuição espacial de seus núcleos atômicos e as respectivas ligações σ entre os átomos de carbono como os sítios e a conectividade da rede, respectivamente.

Utilizando a notação de segunda quantização, o nosso modelo é definido por

$$\hat{H} = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{\langle i,j \rangle} \left(U \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{j\sigma} - t \left(\hat{c}_{i\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{j\sigma} + \hat{c}_{j\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{i\sigma} \right) \right), \quad (3.3)$$

em que $\hat{c}_{i\sigma}^{\dagger}$ ($\hat{c}_{j\sigma}$) é um operador de criação (destruição) fermiônico que obedece à relação de anticomutação $[\hat{c}_{i\sigma}, \hat{c}_{j\sigma}^{\dagger}]_{+} = \delta_{ij} \delta_{\sigma\bar{\sigma}}$, e $\hat{n}_{k\sigma} = \hat{c}_{k\sigma}^{\dagger} \hat{c}_{k\sigma}$ é o operador local de carga. A segunda soma é feita entre os pares de primeiros vizinhos $\langle i, j \rangle$ de acordo com a conectividade da molécula.

Adicionalmente, utilizamos um termo local da forma

$$\sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \sum_{l=1}^L V \hat{n}_{l\sigma}, \quad (3.4)$$

em que o parâmetro $V = 1.0$ é utilizado para fixar a escala de energia em relação ao benzeno. Observe que esse termo adicional não altera a física do sistema, pois apenas desloca os níveis de energia. Nós fixamos a escala de energia do sistema fazendo $t = 1.0$ e consideramos $V = 1.0$, tal que U é nosso único parâmetro livre, que iremos denotar por U/t deste ponto em diante.

Assumimos que o parâmetro de interação U do hamiltoniano é o mesmo para todos os pares de primeiros vizinhos conectados em uma determinada rede. Portanto, a interação do tipo Coulomb $\hat{n}_{i\sigma}\hat{n}_{j\sigma}$ entre cada par de átomos diretamente conectados tem exatamente o mesmo valor. Observe que as distâncias entre diferentes centros atômicos nas moléculas reais mudam, o que, do ponto de vista do modelo PPP, alteraria o parâmetro de interação entre cargas $\hat{n}_i\hat{n}_j$, que é inversamente proporcional à distância.

Diferentemente do que acontece no modelo de Hubbard e PPP, no nosso modelo não consideramos interações entre os setores $\uparrow$ e $\downarrow$ dos spins. Como vários sistemas estudados neste capítulo possuem um estado fundamental do tipo *spin* singleto, nesses casos só temos que considerar metade dos elétrons π de cada molécula em cada setor de spin. Como podemos diagonalizar cada setor de forma independente, o trabalho computacional envolvido é reduzido de forma bastante substancial. No espaço de Fock, para cada sistema e para um dado número L de sítios, o tamanho do nosso conjunto de bases é dado pelas excitações do vácuo de um número N de férmions.

Em termos práticos, neste capítulo limitamos o cálculo a $L = 18$ sítios e $N = 9$ partículas, logo

$$\frac{18!}{9!9!} = 48.620 \quad (3.5)$$

bases, o que corresponde à molécula de tetraceno (ver Figura 3), que é o maior sistema a ser examinado neste capítulo.

O estado singleto é então descrito pela combinação de todos 48.620 níveis de energias, dois a dois, tal que

$$48.620 * 48.620 = 2.363.904.400, \quad (3.6)$$

seria o número de bases que teríamos que utilizar se adotássemos um modelo do tipo PPP/Hubbard, o que tornaria a diagonalização do hamiltoniano praticamente impossível sem o auxílio de um supercomputador. Observe que é bastante significativa a redução do custo computacional para o nosso modelo.

Isso nos permite implementar a diagonalização exata do hamiltoniano através do software desenvolvido em nosso laboratório e de pacotes de álgebra linear numérica padrão (22). Todos os auto-estados descritos neste capítulo referem-se ao estado fundamental de muitas partículas de cada sistema estudado, com os efeitos de correlação (estática e dinâmica) devidamente contabilizados.

Na diagonalização do hamiltoniano (3.3), consideraremos apenas as N partículas de um único setor de spin $\uparrow$ ou $\downarrow$, em *todos* os cálculos que seguem. O número de partículas N e de sítios L de cada rede/molécula será indicado, quando necessário. Com isso, escrevemos as equações adiante sem explicitar o índice de *spin* σ .

3.4 Análise preliminar

Mostramos nas Figuras 2 e 3 as representações químicas usuais das várias moléculas estudadas nesta seção. Além disso, para simplificar a visualização no caso de moléculas policíclicas, as posições dos átomos foram escolhidas na forma de polígonos regulares de L lados, em que L é o número total de átomos (sítios) de cada sistema. Como veremos, esta disposição ajuda na interpretação dos resultados. Assim, a deformação aparente na geometria das moléculas com relação à representação química usual, como visto na Figura 3, é apenas um artefato que facilita a identificação da simetria de distribuição de carga inerente a cada molécula para valores diferentes de U/t .

3.4.1 Distribuição de cargas e energias relativas

A grandeza que iremos analisar nessa seção é a distribuição de cargas $\langle \hat{n}_k \rangle$ para cada sítio k em função de diversos valores da interação $U/t = 0.0; 0.01; 0.1; 0.5; 1.0; 1.5; 10.0; 100.0$, que representamos pelas cores mostradas na Figura 2, e que também são utilizadas na Figura 3.

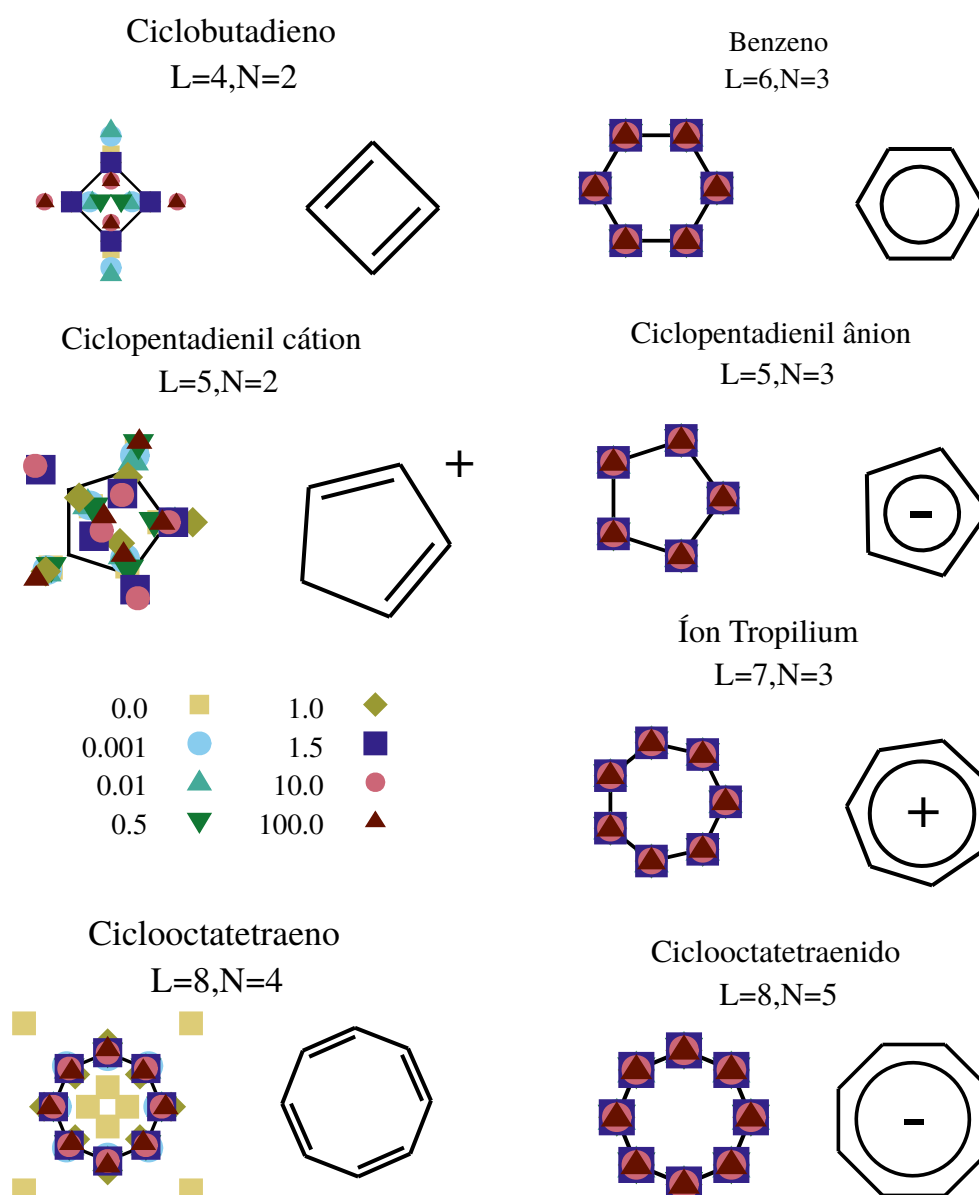
3.4.1.1 Anulenos

A primeira classe de moléculas que iremos analisar são os *anulenos*, que são hidrocarbonetos monocíclicos completamente conjugados. Mostramos na Figura 2 os 5 anulenos que iremos estudar, são eles, ciclobutadieno, benzeno, ciclopentadienil, íon tropylium e ciclooctatetraeno, que possuem $L = 4, 6, 5, 7, 8$ sítios, respectivamente.

As cargas mostradas nas Figuras 2 e 3 por marcas coloridas correspondem ao desvio da carga $\langle \hat{n}_k \rangle$ do seu valor médio N/L . Quanto menor for a carga em um determinado sítio, mais próximo do centro desse polígono o ponto está representado. Da mesma forma, quanto maior o desvio relativo com relação ao valor médio da carga de um dado sítio, mais longe do centro do polígono a marca correspondente estará. Dessa forma, como cada molécula está associada a uma determinada conectividade, podemos observar quão sensíveis são as variações de cargas em cada sítio quando alteramos o valor de U/t .

Para entender melhor os resultados apresentados na Figura 2, analisaremos primeiro o caso paradigmático do benzeno (Figura 2). Com $U/t = 0, 0$, a energia não degenerada do estado fundamental dessa molécula é dada por $\langle \hat{H} \rangle = -1, 0$, com um primeiro estado excitado que é degenerado com auto-energia igual a $1, 0$. O estado fundamental permanece não degenerado, independentemente do valor de U/t , e o primeiro estado excitado também se torna não degenerado quando $U \neq 0$. A carga por átomo é a mesma ($\langle \hat{n}_k \rangle = 0, 5$) em todos os sítios, tanto para o estado

Figura 2 – Cargas em cada sítio para os anulenos, como discutido no texto. Os valores de N e L estão indicados em cada caso. As cores representam os diferentes valores de U/t , como descrito na legenda da figura.



fundamental quanto para o primeiro estado excitado. Na Figura 2, pode-se notar a falta de sensibilidade das cargas calculadas às mudanças no valor de U/t . Isso sugere que a estabilidade química da molécula de benzeno reside tanto nesta estabilidade da distribuição de carga como na simetria intrínseca da molécula correspondente. Essa falta de sensibilidade em relação às variações em U/t é um padrão que estará novamente presente em outras moléculas monocíclicas cujo número de elétrons satisfaz à regra $4n + 2$ de Hückel.

O protótipo de molécula anti-aromática é o ciclobutadieno (Figura 2), que é conhecido como um composto altamente instável em sua forma neutra (52). Sua distribuição de carga exibe uma clara sensibilidade às mudanças no valor do parâmetro de interação entre sítios vizinhos. No entanto, ele possui uma simetria de $2-fold$ quando 2π partículas estão presentes, de modo que seus dois auto-estados mais baixos degenerados. Em baixas temperaturas, quando as distâncias interatômicas estão submetidas a apenas pequenas variações, essa simetria poderia oferecer algum grau de estabilidade à estrutura. No entanto, sabemos que, com o aumento das perturbações vibracionais, os efeitos de Jahn-Teller tendem a levantar essa degenerescência, (53) alterando as distâncias entre as ligações químicas.

De forma semelhante, o ciclooctatetraeno (Figura 2), que se apresenta como um líquido amarelo e estável a baixas temperaturas (54), exibe uma reatividade típica de um polieno, ou seja, é suscetível a reações de adição (29). Como se pode ver na Figura 2, no regime de interação fraca a distribuição de densidade de carga correspondente tem uma simetria D_{4h} , com uma tendência de se assemelhar cada vez mais à simetria D_{8h} quando o valor de U/t é aumentado progressivamente. Enquanto a molécula neutra não é aromática, o seu diânion, ciclooctatetraenido (C_8H_8)²⁻, satisfaz à regra de Hückel e exibe uma distribuição de carga do mesmo tipo daquela encontrada no benzeno, independentemente do valor de U/t considerado, como os dados mostrados na Figura 2 confirmam.

3.4.1.2 Acenos

Os acenos são uma classe de compostos orgânicos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos constituídos por anéis de benzeno linearmente fundidos (48). Os representantes maiores têm potencial interesse em aplicações optoeletrônicas e são pesquisados ativamente em química e engenharia elétrica (55, 56, 57). Nesta seção nos limitaremos a no máximo quatro anéis fundidos.

Em especial, deve notar-se que a série de acenos composta pelo benzeno (Figura 2), naftaleno e antraceno (Figura 3), com respectivamente 1, 2 e 3 anéis fundidos, foi estudada antes muitas vezes com relação à estabilização aromática da molécula e sua reatividade química (58). Na verdade, todas essas moléculas satisfazem

à regra de Hückel, e o mesmo limite para U/t grande é alcançado para todas elas, com um estado fundamental não degenerado e cargas que são igualmente distribuídas entre todos os átomos. Além disso, em termos de reatividade molecular, para os casos do naftaleno e antraceno é possível ver que a carga em sítios pertencentes a mais de um anel é mais sensível a mudanças de U/t . É então natural relacionar isso com a reatividade dos respectivos sítios; na verdade, sabe-se que o anel central do antraceno (exatamente aquele onde ocorre mais variação de carga) é mais reativo do que os demais (58, 59). Observe que, uma vez que seja dado o padrão de conectividade do sistema, esses resultados emergem naturalmente da solução do hamiltoniano (3.3).

Uma questão adicional importante é estabelecer as energias de ressonância relativas ao benzeno, comparativamente às do naftaleno, do antraceno e do fenantreno (Figura 3). Para todos esses sistemas, o hamiltoniano extremamente simples que definimos acima dá bons resultados. De fato, assumindo $U/t = 1.0$ e que as energias do estado fundamental de (3.3) estão relacionadas à energia de ressonância, temos para essas moléculas estados fundamentais com auto-energias -0.23607, -0.32230, -0.38093 e -0.45085, respectivamente. Então, as energias correspondentes por anel são -0.23607, -0.16115, -0.12698 e -0.150283, uma tendência que é consistente com o que é obtido por métodos *ab initio* (58). Ou seja, o antraceno é menos estável (ou ressonante) do que tanto o naftaleno quanto o fenantreno, sendo o fenantreno mais estável que o antraceno. Essa questão foi estudada recentemente, (59) quando foi sugerido que as interações entre átomos de hidrogênio $H - H$ devem atuar como um mecanismo de estabilização para as moléculas de fenantreno, uma consideração que na verdade não parece essencial para a descrição desses sistemas, conforme revelado por nosso tratamento.

Obviamente, essas energias mudam quando valores diferentes de U/t são considerados. Podemos ver na Tabela 2, que após um aumento no valor de U/t , as energias do estado fundamental de antraceno e fenantreno tendem para o mesmo valor. Isso é um bom indicativo que o anel externo desses sistemas, que possuem o mesmo número de sítios, são perturbados pelas ligações centrais nesses compostos, que se tornam irrelevantes quando a interação entre as partículas é grande.

Quanto à investigação de compostos aromáticos complexos, Jensen *et al* (60) estudaram a importância de uma consideração adequada dos efeitos de correlação eletrônica para determinar as propriedades eletrônicas da molécula benzociclobutadieno (Figura 3). Eles chegaram à conclusão de que, embora seu anel de seis membros não possa ser simplesmente classificado como aromático ou não aromático, o anel de quatro membros apresenta um comportamento antiaromático. Como os dados apresentados na Figura 3 mostram, verifica-se que, de fato, o anel de seis membros apresenta variações maiores em carga do que o anel de quatro

Figura 3 – Carga nos sítios para diferentes redes, como discutido no texto. O número total de elétrons é dado por $2N$. Os valores de N e L , que definem a ocupação N/l , estão indicados em cada caso. Os símbolos coloridos representam valores diferentes do parâmetro de interação U/t (veja Figura 1).

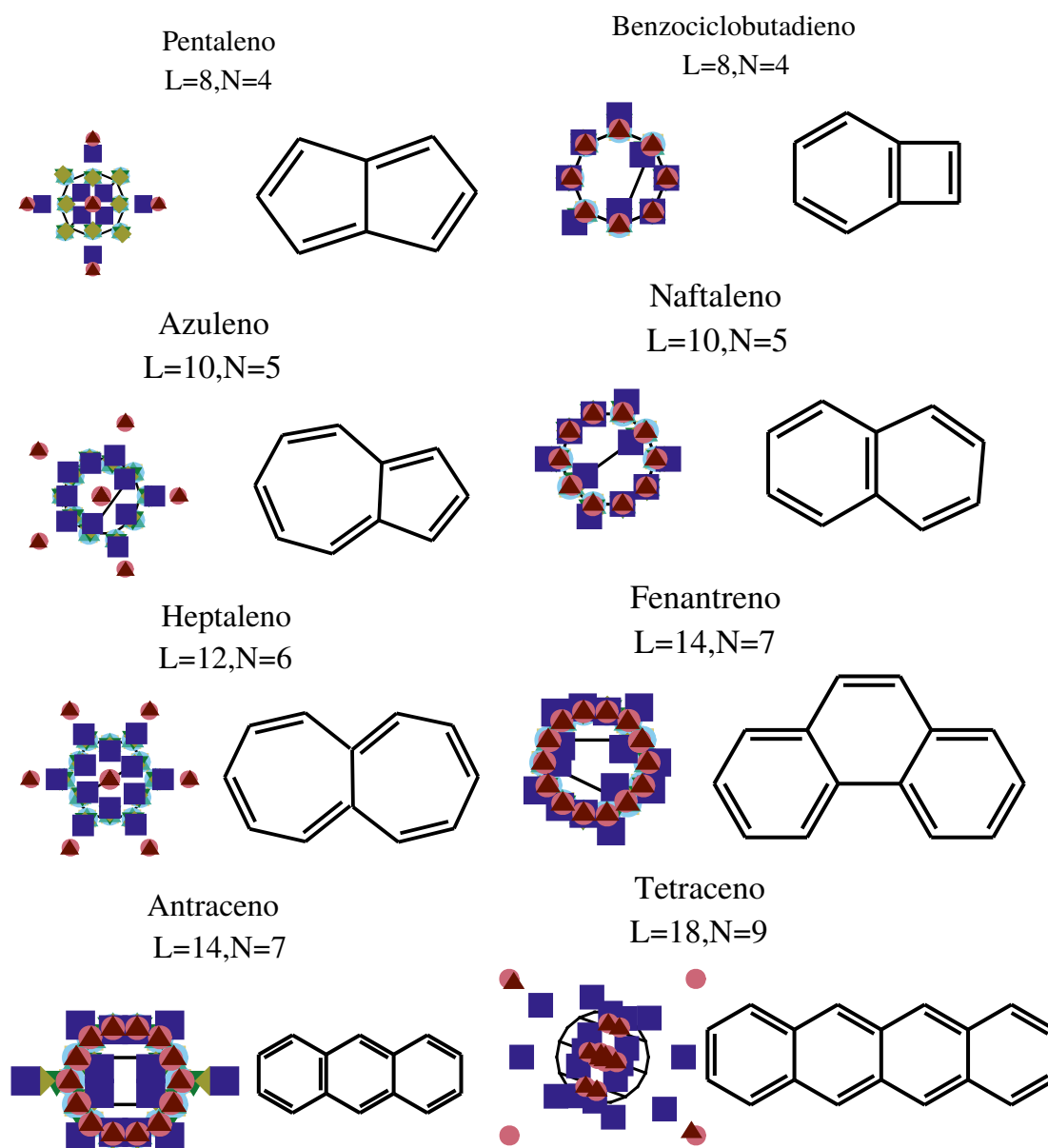


Tabela 2 – Energias do estado fundamental de algumas moléculas neutras.

$U \setminus$ Molécula	benzeno	naftaleno	antraceno	fenantreno
0.0	-1.0000	-1.8416	-2.6569	-2.7241
0.001	-0.9917	-1.8249	-2.6318	-2.6992
0.01	-0.9174	-1.6763	-2.4080	-2.4772
0.5	-0.6010	-1.0456	-1.4605	-1.5343
1.0	-0.2361	-0.3223	-0.3810	-0.4509
1.5	0.0955	0.3315	0.5862	0.5307
10.0	2.3024	4.0482	5.7100	5.7117
100.0	2.9388	4.9050	6.8700	6.8700

membros, sugerindo uma maior reatividade dos sítios desse anel em relação ao sítios do benzeno. No entanto, no limite de U/t grande essa molécula tende a mostrar um comportamento semelhante ao do benzeno, com todos os sítios apresentando cargas essencialmente idênticas. Porém, enquanto o estado fundamental do benzeno permanece não degenerado, o estado fundamental da molécula de benzociclobutadieno tende a tornar-se degenerado.

Além disso, deve ser dada especial atenção ao caso do tetraceno (Figura 3) acima, pois cada molécula apresenta características não encontradas em nenhuma das moléculas discutidas. De fato, no limite de U/t grande, sua distribuição de carga não tende nem a um comportamento similar ao benzeno, nem a uma simetria *N-fold* como encontrada nas moléculas heptaleno, azuleno e pentaleno. Uma possível variação dos parâmetros do hamiltoniano (3.3) e inclusão de novos termos será investigada nos capítulos que se seguem, o que nos irá ajudar na elucidação deste ponto.

3.4.1.3 Pentaleño, Azuleno e Heptaleño

O último grupo de compostos aromáticos policíclicos que investigamos aqui compreende o pentaleño (C_8H_6), azuleno ($C_{10}H_8$), que é um isômero do naftaleno, e o heptaleño ($C_{12}H_{10}$) (Figura 3), que possuem 8, 10 e 12 elétrons π , respectivamente. Deve-se ter em mente que, em sentido estrito, a regra de Hückel deve ser aplicada apenas a compostos monocíclicos planos (29). Mesmo assim, pode-se notar que essas três moléculas são diferentes das examinadas anteriormente pelo fato de que, para valores altos de U suas distribuições de densidade de carga não se aproximam da estrutura simétrica característica do benzeno.

Ao invés disso, eles exibem uma simetria peculiar do tipo *N-fold*, em que N é o número de partículas consideradas. Quando examinamos seu comportamento no regime de baixo U/t , vemos que todos os sítios do pentaleño e do heptaleño exibem quase a mesma sensibilidade das cargas com relação à variação da interação, de acordo com a simetria mostrada na Figura 3. Por outro lado, os resultados para o

azuleno, mostra que seu anel de cinco membros tem uma maior variação nas cargas dos sítios.

3.4.1.4 Íons aromáticos

Até o momento, todas as moléculas estudadas são descritas por nosso modelo com um número de partículas que é dado pela metade do número de sítios existentes na rede. Adicionalmente, existem algumas estruturas quimicamente relevantes que não correspondem a sistemas cujo número de partículas é metade do número de sítios, mas que possuem $4n + 2$ partículas, ou seja, obedecem a regra de Hückel, sendo relativamente estáveis. Na verdade, algumas dessas estruturas se comportam como "íons aromáticos" (61) e podem até possuir um número ímpar de átomos.

Vamos agora mostrar que as propriedades especiais de alguns desses compostos não triviais podem ser racionalizadas com base em nossa abordagem teórica. Por exemplo, o caráter ácido incomum ($\text{pK}_a = 16$) do ciclopentadieno C_5H_6 é comumente associado à alta estabilidade do ânion aromático ciclopentadienil correspondente ($(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ ver Figura (2) (62). Nossos resultados indicam que, quando a molécula neutra é preenchida com uma partícula adicional, a distribuição da densidade de carga torna-se do tipo daquele encontrado para o caso do benzeno (63).

É reconfortante verificar que os resultados equivalentes para o ciclopentadienil cátion ($(\text{C}_5\text{H}_5)^+$, também mostrado na Figura 2) corresponde a um estado fundamental completamente assimétrico. De fato, com seus quatro elétrons π , esta molécula é considerada como um protótipo de um sistema antiaromático (64).

O mesmo raciocínio pode ser também aplicado para entender as razões pelas quais o íon tropilium ($(\text{C}_7\text{H}_7)^+$, Figura 2) (65) apresenta propriedades semelhantes às do benzeno (66).

3.4.2 Energia em função do número de partículas

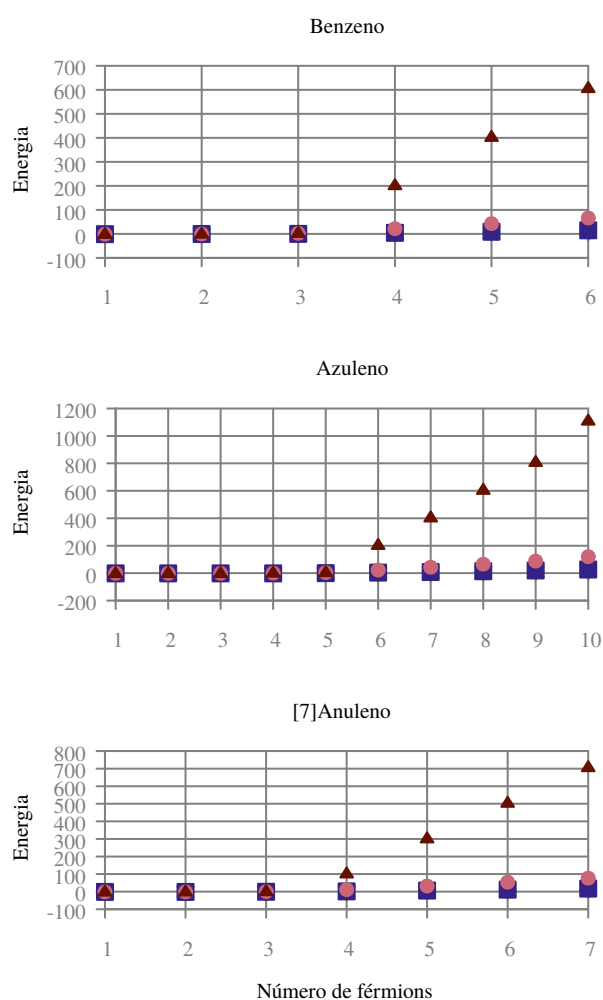
Conforme discutido acima, as mudanças na energia do estado fundamental de um determinado sistema podem ser relacionadas de forma preditiva ao número de partículas incluídos no cálculo. Na Figura 4, comparamos o comportamento do benzeno com o das moléculas policíclicas azuleno e [7]-anuleno, traçando a energia total correspondente como função da ocupação, ou seja, a relação N/L , e mostrando também as curvas para diferentes valores de interação U/t .

Em cada caso, quando o número de partículas π se torna maior do que aproximadamente metade do número total de átomos de carbono (sítios da rede) na estrutura, a energia do estado fundamental se torna muito mais sensível a um aumento adicional no número de partículas. Observamos claramente a existência de um

comportamento físico bastante distinto entre os casos de baixa ocupação e de alta ocupação, com a energia variando de forma muito mais sensível quando aumentamos U/t para ocupações $N/L > 0.5$.

Se considerarmos que o azuleno e o [7]-anuleno formam um conjunto representativo das estruturas até aqui discutidas neste capítulo, o comportamento aqui identificado parece ser bastante robusto e condizente com a regra de Hückel de forma generalizada, ou seja, estendida para a descrição de sistemas com mais de 1 anel.

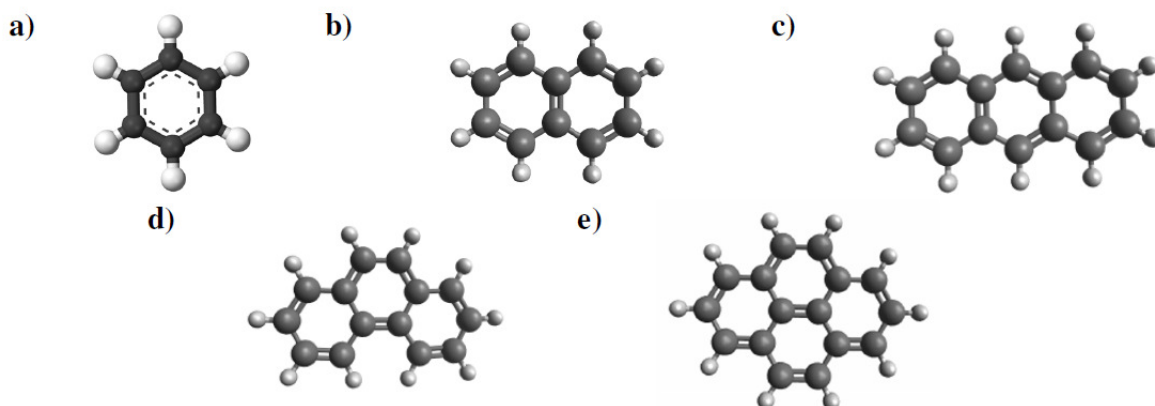
Figura 4 – Energia do estado fundamental em função do número de partículas para as moléculas benzeno, azuleno e [7]-annulene, onde também variamos o parâmetro U/t , como indicado na Figura 2.



3.5 Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAHs)

Analisaremos como as propriedades eletrônicas dos hidrocarbonetos aromáticos cíclicos mostrados na Figura 5 serão afetadas quando o valor do parâmetro de repulsão U/t no hamiltoniano (3.3) acima é alterado.

Figura 5 – Representação esquemática do a) benzeno, b) naftaleno, c) antraceno, d) fenantreno e e) pireno.



Naturalmente, uma interpretação mais definitiva dos efeitos da correlação eletrônica das moléculas aromáticas consideradas dependerá de quão bem o estado fundamental obtido a partir da diagonalização da Equação (3.3) é capaz de reproduzir a fenomenologia conhecida desses sistemas.

Como vimos na Tabela 2, os resultados preliminares indicam uma boa concordância no que diz respeito às energias relativas de vários sistemas, o que nos motiva a prosseguir com o estudo desse modelo tão simples. A partir deste ponto, iremos fazer $V = 0$ no termo adicional (3.4) que introduzimos no hamiltoniano (3.3) até o momento, pois ele não altera a física do problema e não iremos mais utilizar a molécula de benzeno como referencial de energia.

3.5.1 Desbalanço de cargas e conectividade entre sítios

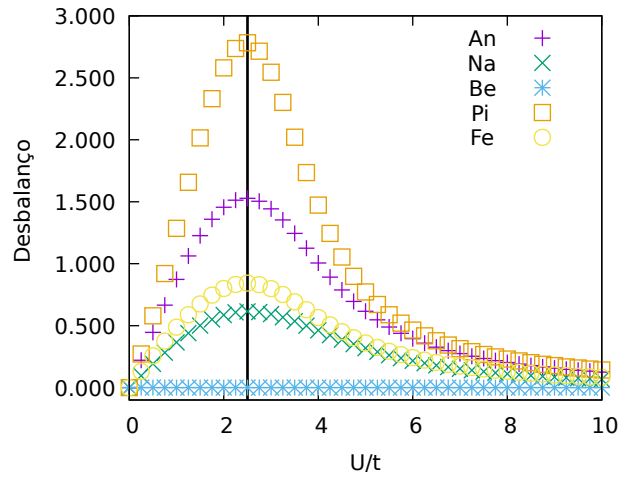
Definimos o desbalanço de cargas I_n por

$$I_n = \sum_{i,j} \left| \frac{\langle \hat{n}_i \rangle - \langle \hat{n}_j \rangle}{\langle \hat{n}_i \rangle + \langle \hat{n}_j \rangle} \right|, \quad (3.7)$$

em que $\langle \hat{n}_k \rangle = n_k$ é a carga no sítio k . O desequilíbrio de carga é uma medida de como a carga se distribui de forma desigual por toda a molécula, onde o valor zero significa que a carga se distribui de forma homogênea por todos os sítios. Se uma molécula tiver uma distribuição de carga completamente alternada, ou seja, para cada sítio totalmente ocupado $\langle \hat{n} \rangle = 1$ seus primeiros vizinhos tenham $\langle \hat{n} \rangle = 0$, então seu valor será igual ao número de ligações σ entre os átomos de carbono, ou seja, igual ao número de arestas do grafo representativo de cada sistema. Assim, por exemplo, obteríamos $I_n = 11$ para o naftaleno e $I_n = 19$ para o pireno. O valor de I_n não está relacionado com o número total de átomos de uma dada molécula, mas somente com a distribuição de suas cargas, o que depende do valor do parâmetro U/t .

Na Figura 6, comparamos os valores de I_n para as moléculas mostradas na Figura 5. No caso do benzeno, o desbalanço de cargas é constante e igual a zero para todos os valores do parâmetro U/t ; no entanto, para todos os demais PAHs, I_n passa por um máximo em $U/t = 2.5$, o que na Figura 6 é indicado pela linha vertical preta.

Figura 6 – Desbalanço de cargas I_n em função de U/t . Quando a magnitude da repulsão de Coulomb é variada, o desequilíbrio de carga dos PAHs da Figura 5 passa por um máximo em $U/t = 2,50$. Uma exceção é o benzeno, para o qual I_n é igual a zero para todos os valores de U/t .



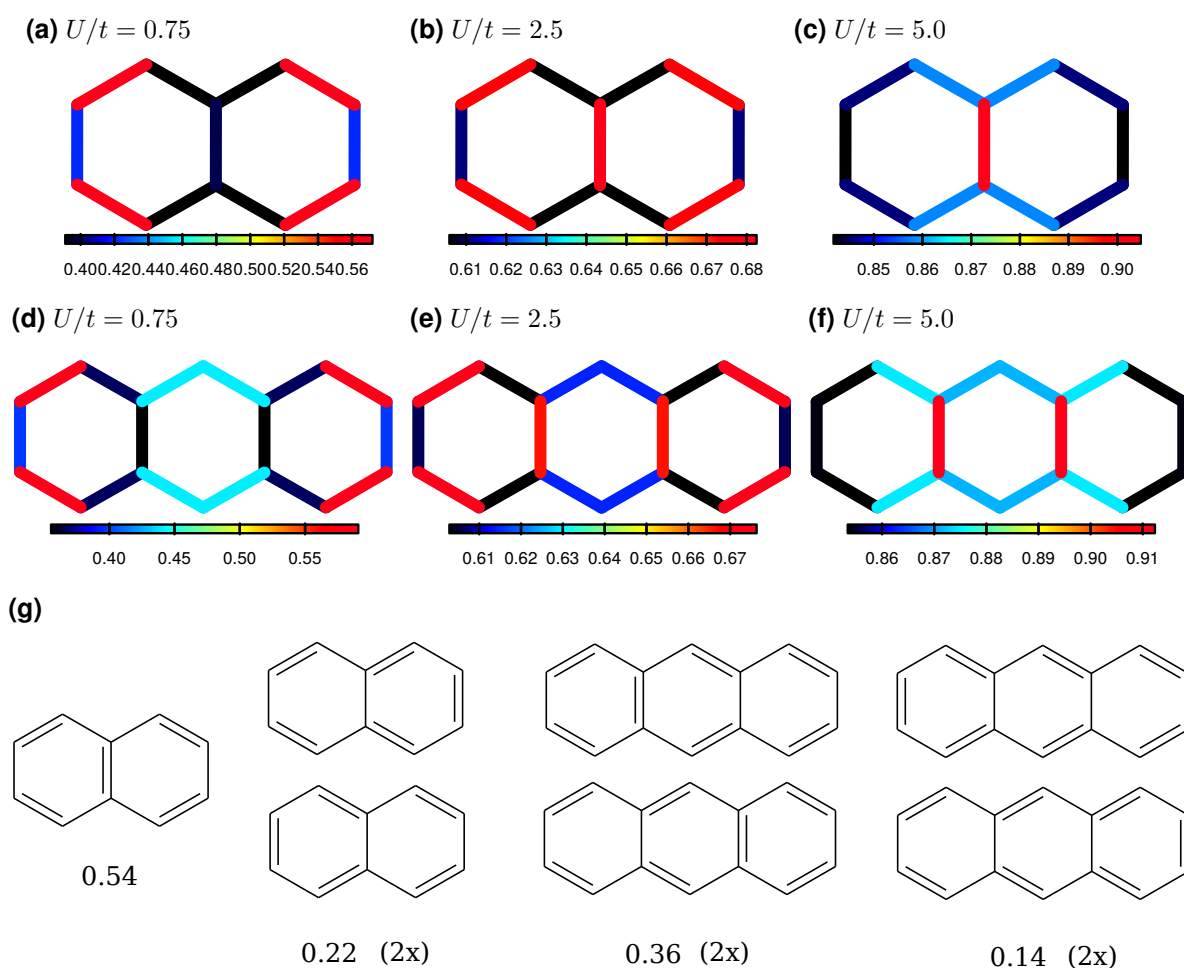
Em busca de uma melhor compreensão desse comportamento peculiar de I_n observado para os PAHs na região $U/t \approx 2.5$, nós examinamos o grau de desvio da correlação de dois corpos $\langle \hat{n}_i \hat{n}_j \rangle$ em relação à repulsão clássica dada por $\langle \hat{n}_i \rangle \langle \hat{n}_j \rangle$, onde definimos

$$\delta_{ij}^{\text{corr}} = 1 - \frac{\langle \hat{n}_i \hat{n}_j \rangle}{\langle \hat{n}_i \rangle \langle \hat{n}_j \rangle}, \quad (3.8)$$

sendo i, j sítios arbitrários do grafo que descreve a molécula. Observe que se a rede tiver uma distribuição perfeita de cargas entre os seus sítios, então $\langle \hat{n}_i \rangle = 0.5$, como esperado, pois estamos analisando apenas um único setor ($\uparrow$ ou $\downarrow$) do modelo (3.3), e assim a Equação (3.8) se reduzir a $\delta_{ij}^{\text{corr}} = 1 - 4\langle \hat{n}_i \hat{n}_j \rangle$. Em nossos experimentos computacionais, para pares i, j de primeiros vizinhos nós obtemos $\langle \hat{n}_i \hat{n}_j \rangle < 0.25$, o que implica $\delta_{ij}^{\text{corr}} > 0$. Logo, a Equação (3.8) é uma medida direta da correlação entre primeiros vizinhos, com valores próximos de 1.0 quando menos correlacionados, e conseqüentemente, a ligação mais localizada. É de fato conhecido que teorias de campo médio (por exemplo, Hartree-Fock), que incorporam apenas uma parte da correlação eletrônica, são capazes de descrever apenas sistemas com baixa correlação, como é o caso dos PAHs discutidos nesta seção. Logo, esperamos que as ligações possam também ser descritas em termos de grandezas menos correlacionadas, como mostraremos mais adiante.

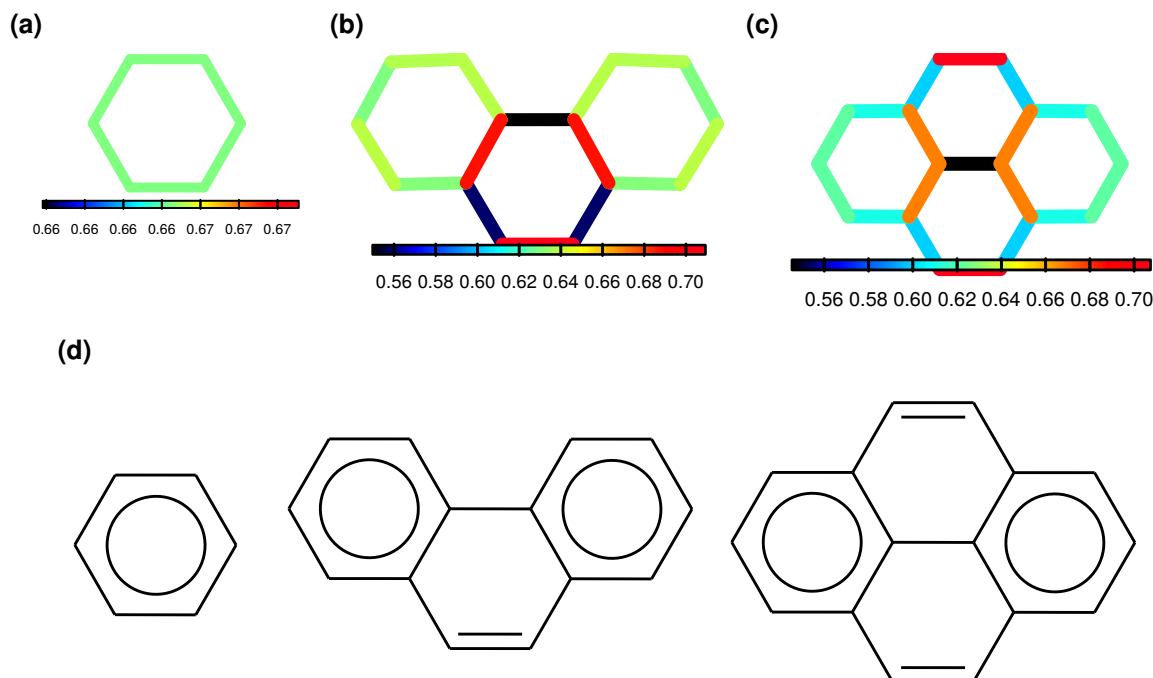
Para os PAHs discutidos nesta seção, observamos alguns efeitos notáveis na descrição de $\delta_{ij}^{\text{corr}}$ quando alteramos o parâmetro U/t . Isso é mostrado nas Figuras 7 e 8 através de uma escala de cores, onde para cada par de primeiros vizinhos os valores de $\delta_{ij}^{\text{corr}}$ são dados pela escala horizontal.

Figura 7 – Desvio $\delta_{ij}^{\text{corr}}$ da correlação quântica de dois corpos para o naftaleno, a-c), e antraceno, d-f), quando variamos o valor de U/t . Em cada caso, o padrão dos $\delta_{ij}^{\text{corr}}$ em $U/t = 2.50$ corresponde à estrutura de Kekulé que possui o maior peso em uma descrição GVB, dados pelas estrutura em g) para o naftaleno (dois anéis) e antraceno (três anéis) (67).



Na Figura 7 nós mostramos a distribuição dos $\delta_{ij}^{\text{corr}}$ para o naftaleno e o antraceno. Essas duas moléculas possuem estruturas de Kekulé (definição na introdução deste capítulo) muito bem caracterizadas por funções de onda tipo GVB (67). Considerando valores baixos de correlação, $U/t = 0.75$, o máximo do desbalanço de cargas, $U/t = 2.5$, e o limite de correlação alta, $U/t = 5.0$, se focarmos nossa atenção no padrão descrito por $\delta_{ij}^{\text{corr}}$, ao invés de em seus valores absolutos, podemos ver que para ambos naftaleno e antraceno o que obtemos para $\delta_{ij}^{\text{corr}}$ em $U/t = 2.5$ concorda muito bem com a representação de Kekulé desses sistemas. De fato, a distribuição dos $\delta_{ij}^{\text{corr}}$ para $U/t = 2.5$ se assemelha consideravelmente à estrutura contribuinte (*contributing*

Figura 8 – Padrão de distribuição de $\delta_{ij}^{\text{corr}}$, para $U/t = 2.50$ para benzeno (a), fenantreno (b) e pireno (c) que corresponde às estruturas Kekulé com maiores pesos, ou às estruturas de Clar (d), em uma descrição GVB. Para o benzeno, $\delta_{ij}^{\text{corr}}$ permanece constante quando variamos o valor de U/t .



structure, CS) de Kekulé com maior peso na representação de função de onda GVB, mostrada na Figura 7 g) (67). Porém, para os PAHs em $U/t = 0.75$ e $U/t = 5.0$ o padrão obtidos pelos $\delta_{ij}^{\text{corr}}$ estão associados à distribuições de ligações que não correspondem à estrutura de Kekulé de maior peso.

Resultados similares são encontrados para as moléculas de fenantreno e pireno. Para essas últimas duas moléculas, na Figura 8 mostramos apenas os padrões de $\delta_{ij}^{\text{corr}}$ para $U/t = 2.5$, onde podemos observar uma clara tendência de alguns anéis mostrarem bordas que não se parecem com as ligações duplas alternadas de Kekulé. De fato, existem representações alternativas às de Kekulé, e dentre elas, a provavelmente mais bem sucedida é a regra de sexteto π de Clar, formulada em 1972 no livro "The Aromatic Sextet". Este modelo foi inspirado pelo trabalho de Armit e Robinson (68), que foram os primeiros a usar o termo sextetos π -aromático.

Conceito 3.4. A regra de Clar afirma que a estrutura de ressonância de Kekulé com o maior número de sextetos π -aromáticos disjuntos, isto é, porções tipo benzeno, é a mais importante para a caracterização de propriedades de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Os sextetos π -aromáticos são definidos como seis elétrons π deslocalizados em um único anel semelhante ao benzeno, separado dos anéis adjacentes por ligações σ convencionais.

Em termos do significado químico das representações mostradas na Figura 8, e nos baseando no que já foi visto na Figura 7 e no resultado para o benzeno, podemos ver que para esses PAHs essas estruturas são muito parecidas com aquelas descritas pela regra de Clar (46), Figura 8(d), para esses compostos de anéis de seis membros (69).

Logo, para os PAHs desta seção, identificamos a existência de um comportamento peculiar para ambos I_n e $\delta_{ij}^{\text{corr}}$ em $U/t = 2.5$ em que as cargas possuem um máximo de desbalanço e também uma distribuição dos $\delta_{ij}^{\text{corr}}$ que reproduzem às estruturas de Kekulé e de Clar, conforme apropriado.

Em particular, podemos observar que quando aumentamos o valor de U/t , os valores de $\delta_{ij}^{\text{corr}}$ para a ligação entre os sítios internos das moléculas de naftaleno e antraceno também aumentam seus valores, de modo que se destacam em relação às outras ligações. Porém, quando diminuirmos os valores de U/t , apenas as arestas externas desses dois sistemas apresentam bordas com maiores valores de $\delta_{ij}^{\text{corr}}$.

Ao mesmo tempo, podemos considerar os membros das redes bipartidas das moléculas de naftaleno e antraceno, nesse caso, os dois sítios das ligações centrais pertencem a redes diferentes. Podemos então tentar racionalizar os resultados anteriores em termos dessas duas sub-redes. O acoplamento entre essas redes nos limites de U/t alto e baixo serão analisados na próxima seção.

3.6 Análise adicional

3.6.1 Energia de correlação

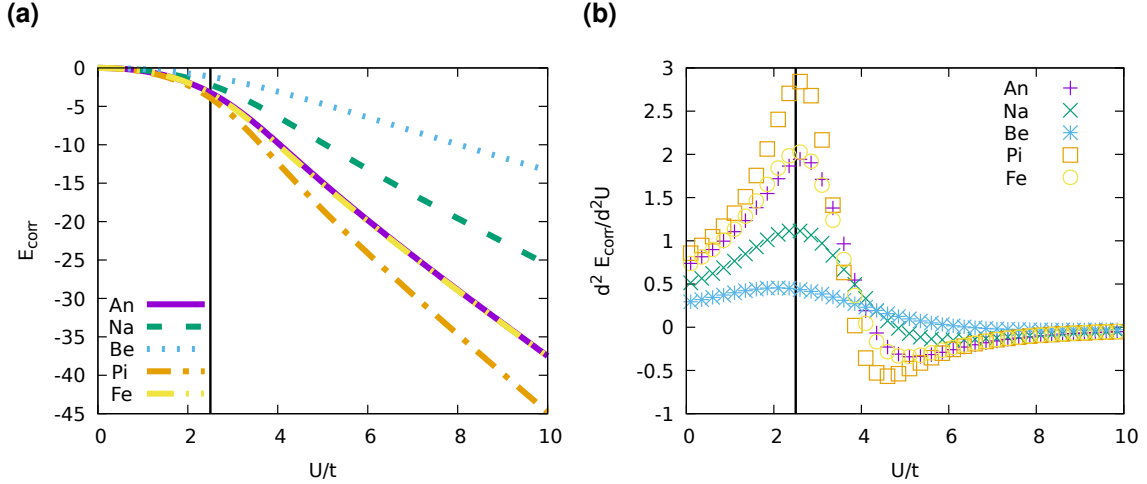
Vimos na seção anterior que a distribuição espacial dos elétrons é determinada pelo parâmetro U/t de interação entre as partículas. Os resultados acima são sugestivos de que na região $U/t \approx 2.5$ exista uma região de variação entre dois regimes distintos:

- um primeiro, para U/t grande, em que as moléculas podem ser descritas por redes distintas de partículas localizadas,
- um segundo, em que a deslocalização eletrônica é dominante.

De fato, para todas as moléculas aromáticas investigadas na seção anterior existe um comportamento peculiar na energia de correlação E_{corr} , definida por

$$E_{\text{corr}}(U/t) = E_{\text{GS}}(U/t) - E_{\text{MF}}(U/t), \quad (3.9)$$

Figura 9 – Energia de correlação a) e segunda derivada da energia de correlação b) para o benzeno, naftaleno, antraceno, fenantreno e pireno, quando variamos o valor de U/t . Em todos os casos, uma assinatura na segunda derivada pode ser identificada na região em torno de $U/t \approx 2.50$.



em que E_{GS} é a energia do estado fundamental (*ground state*, GS) obtido pelo hamiltoniano (3.3) através de sua diagonalização

$$\hat{H}|GS\rangle = E_{\text{GS}}|GS\rangle. \quad (3.10)$$

A energia E_{MF} é determinada utilizando o estado fundamental $|GS\rangle$ de (3.3) e uma aproximação de campo médio², em que o termo interagente do hamiltoniano (3.3) foi redefinido como

$$\langle \hat{n}_i \hat{n}_j \rangle \approx \langle \hat{n}_i \rangle \langle \hat{n}_j \rangle - \langle \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j \rangle \langle \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_i \rangle. \quad (3.11)$$

Na Figura 9 (a), mostramos que, como esperado, o valor absoluto da energia de correlação aumenta monotonicamente quando aumentamos o valor do parâmetro U/t . É também interessante notar nessa Figura que as energia de correlação do antraceno e fenantreno são essencialmente as mesmas para qualquer valor de U/t . Observamos também que, como definida por nós, a energia de correlação é uma grandeza extensiva, pois elas aumentam (em módulo) quando o tamanho do sistema também aumenta. Para $U/t > 2.5$ podemos ver claramente uma diferenciação entre as moléculas, enquanto que para $U/t < 2.5$ essa diferenciação não está bem definida.

Encontramos nas Figuras 6, 7 e 8, uma assinatura de uma mudança de comportamento físico em torno de $U/t \approx 2.5$, porém, não identificamos claramente na Figura 9 a) algo que diferencie essas duas regiões de parâmetros. Para tanto, devemos

² Como estamos querendo apenas resultados qualitativos, essa aproximação é feita da forma mais simples possível.

analisar a segunda derivada³ da E_{corr} , mostrada na Figura 9 b), onde percebemos um máximo de $d^2 E_{\text{corr}}/dU^2$ em $U/t = 2.5$, marcado na figura pela linha vertical preta.

3.6.2 Entropia da matriz densidade de uma partícula

Nós definimos a **matriz** densidade de uma partícula ρ_{ij} como

$$\rho_{ij} = \langle \Psi | \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j | \Psi \rangle, \quad (3.12)$$

em que $|\Psi\rangle$ é um estado qualquer. Nesta seção, $|\Psi\rangle = |GS\rangle$ é o estado fundamental do sistema.

Os autovalores de ρ_{ij} estão limitados ao intervalo $[0, 1]$, de modo que podemos considerá-los como probabilidades e **definir** uma entropia S associada à matriz densidade⁴, como feito por Bera (70), que é calculada utilizando a expressão

$$S = -\text{Tr} [\rho_{ij} \ln \rho_{jk}]. \quad (3.13)$$

Observe que a matriz $\rho_{ij} \ln \rho_{jk}$, é pequena, da ordem do número de sítios da rede. Logo, podemos facilmente utilizar algoritmos padrão para o cálculo de $\ln \rho_{ik}$ e realizar a multiplicação, para então calcular seu traço⁵.

A entropia da matriz densidade de uma partícula compartilha algumas características da entropia da emaranhamento de muitos corpos, fato que foi utilizado recentemente para caracterizar uma transição de localização de muitos corpos em um sistema de férmions sem spin unidimensional (70). Nesse caso, a entropia associada a essa matriz, dada pela Equação (3.13), possui valores grandes quando as partículas estão localizadas e possui valores pequenos quando estão na fase deslocalizadas. Ademais, essa grandeza exibe uma grande flutuação, devido às desordens (um potencial local) introduzidas manualmente no modelo, que localizam a função de onda de muitos corpos, durante a transição da fase localizada para a fase deslocalizada (71, 72). Essa grandeza também pode ser interpretada como uma medida da deslocalização eletrônica em átomos e moléculas (73). De fato, essa grandeza pode ser utilizada na descrição de sistemas moleculares finitos descritos por teorias de campo médio do tipo Hartree-Fock ou mesmo DFT (*Density Functional Theory*) (74).

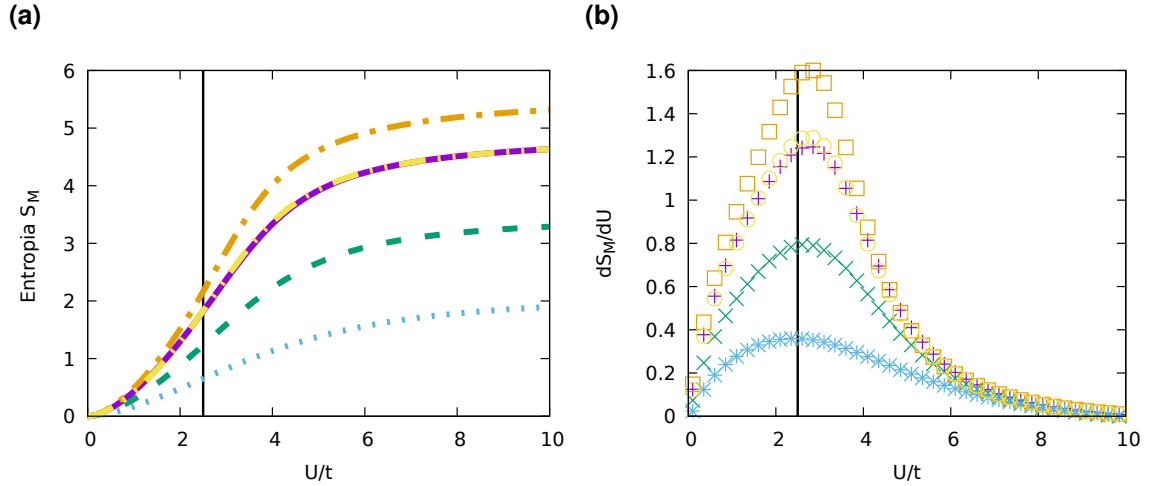
Na Equação (3.13), os índices i, j representam sítios distintos da rede que descreve a molécula. Podemos então restringir os índices i, j às sub-redes A, B dos hidrocarbonetos alternantes da Figura 5, assim como a todos os sítios da molécula M , o que define as entropias S_M , S_A e S_B correspondentes.

³ Obtida através do método de diferenças finitas.

⁴ Uma análise mais detalhada será feita no capítulo 3. Neste capítulo nos atemos somente aos fatos básicos da entropia da matriz densidade.

⁵ Outra forma de calcular a entropia dessa matriz é através dos seus autovetores e autovalores. Abordaremos esse método no próximo capítulo.

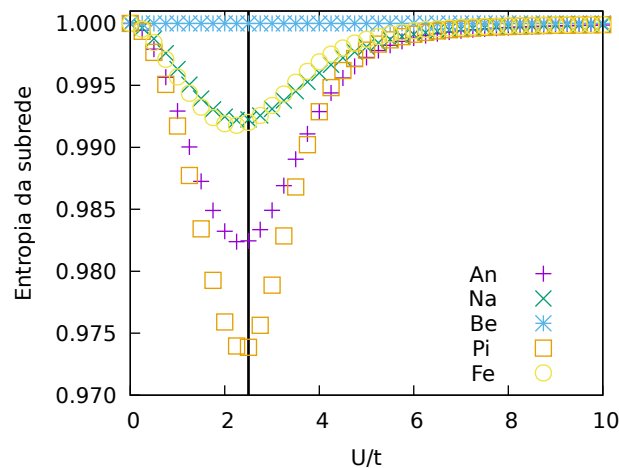
Figura 10 – Variação da entropia da molécula S_M a) e respectiva primeira derivada dS_M/dU b) para as moléculas consideradas na Figura 9 em função de U/t . Em todos os casos, uma assinatura na primeira derivada dS_M/dU pode ser identificada na região $U/t \approx 2.5$. Os símbolos e linhas utilizados são os mesmos que foram utilizados na Figura 9.



Mostramos a entropia total S_M na Figura 10 a), que considera todos os sítios da rede das moléculas mostradas na Figura 5.

Na Figura 10 a), podemos observar que no limite $U/t \rightarrow 0.0$, a entropia $S_M \rightarrow 0.0$. O limite $U/t \rightarrow 0.0$ corresponde a uma completa deslocalização da função de onda. Logo, para todas as moléculas estudadas nesta seção, o limite de deslocalização da função de onda, que corresponde a uma distribuição igual de cargas na rede (Figura 6), possui entropia zero.

Figura 11 – Variação da entropia de sub-rede ($S_A = S_B$) para as moléculas consideradas na Figura 9 em função de U/t . A linha vertical marca $U/t = 2.5$, onde encontramos um vale bastante pronunciado para S_A . As entropias de sub-rede foram normalizadas para 1.0 no limite em que U/t é baixo.



Na Figura 11 mostramos a variação da entropia de sub-rede para as moléculas da Figura 5, em que normalizamos os valores da entropia para 1.0 em $U/t = 0.0$ para todas as moléculas. Como nesses sistemas as redes A e B são equivalentes, temos $S_A = S_B$ para todos os valores de U/t . Para o benzeno não vemos nenhum comportamento peculiar, enquanto que para as outras moléculas as entropias associadas as sub-redes exibem um vale bastante característico em $U/t = 2.5$.

Logo, observamos que o valor $U/t \approx 2.5$ exibe assinaturas características em diversas medidas. A segunda derivada da energia de correlação (Figura 9), a primeira derivada da entropia da matriz densidade de uma partícula da molécula (Figura 10) e também a entropia das sub-redes (Figura 11) mostram que essa região valores da interação possui uma relevância física especial.

Uma conjectura que relaciona a energia de correlação e a entropia da molécula, feita por Collins (75) em 1993, será objeto de estudo da próxima seção.

3.6.3 Conjectura de Collins

Para prosseguirmos na análise da diferença entre os dois limites de U/t , vamos recorrer a uma conjectura introduzida por Collins (75) em 1993, de que a energia de correlação E_{corr} de um sistema quântico é diretamente proporcional à entropia de informação (também chamada na literatura por entropia de Shannon ou entropia de Jaynes) (76, 74, 77), definida por

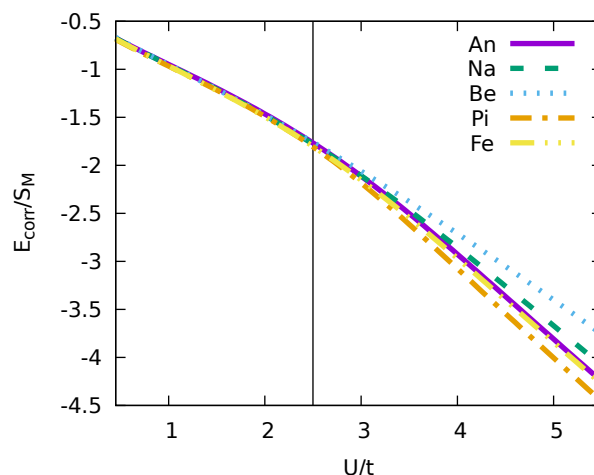
$$S = -\text{Tr} [\rho(x, x') \ln \rho(x, x')], \quad (3.14)$$

em que $\rho(x, x')$ é a matriz densidade de uma partícula do sistema. Em nosso caso de sistemas discretos e finitos, o análogo a essa equação é dado pela Equação (3.13) da seção anterior.

Dentro de certos limites, trabalhos anteriores utilizando cálculos de química quântica de interação de configuração para átomos e moléculas (73, 78), bem como simulações de Monte Carlo quântico (79) para gás de elétrons, suportam a hipótese que existe uma relação direta entre a entropia da matriz densidade e a energia de correlação.

Como mostramos na Figura 12, encontramos que para todas as cinco moléculas aromáticas consideradas a razão E_{corr}/S_M varia de maneira proporcional ao parâmetro U/t e é essencialmente idêntica para todas as moléculas para valores de $U/t < 2.5$. Para valores de $U/t > 2.5$, observamos uma clara tendência à individualização, com curvas características para cada molécula. Uma exceção se dá para as moléculas fenantreno e antraceno, que possuem curvas essencialmente idênticas, em um indicativo adicional da proximidade química entres esses dois sistemas.

Figura 12 – Razão E_{corr}/S_M em função de U/t para as moléculas aromáticas consideradas na Figura 9. Em todos os casos, essa relação permanece essencialmente idêntica para valores de $U/t \approx 2.5$ e só começa a se tornar distinta na região de correlação mais alta.



3.7 Conclusão

Um problema de longa data em relação aos sistemas conjugados é a compreensão de porque o modelo Hückel e outros hamiltonianos simples e locais similares podem fornecer uma ampla gama de previsões corretas, fazendo em uma primeira aproximação a inclusão de efeitos de correlação de longo alcance desnecessários (80). Introduzimos um modelo hamiltoniano simples que inclui correlação eletrônica para descrever características conhecidas de vários compostos cíclicos conjugados. É surpreendentemente estimulante saber como seu comportamento químico básico, assim como as diferenças conhecidas em suas características eletrônicas e no comportamento químico, podem ser racionalizados usando um modelo topológico tão simples. Além disso, o hamiltoniano bastante elementar empregado neste capítulo parece capturar informações básicas sobre a reatividade, incluindo simetrias e efeitos do tipo Jahn-Teller, de alguns dos sistemas aqui estudados.

Neste capítulo, implementamos uma diagonalização exata de um modelo hamiltoniano de dois parâmetros para determinar como a distribuição de carga, as ligações entre sítios, a energia de correlação e a entropia da matriz densidade de uma partícula de vários hidrocarbonetos representativos são afetados por mudanças do parâmetro do hamiltoniano que controla a interação entre as partículas.

Primeiro determinamos que tanto o desequilíbrio de carga como o padrão das ligações dos PAHs investigados exibem um comportamento singular quando a relação U/t entre o parâmetro interação e o *hopping* entre primeiros vizinho atinge a faixa $U/t \approx 2, 50$. No entanto, a estrutura eletrônica do benzeno, que possui um único anel

aromático, parece mais resiliente às mudanças no valor de U/t .

Quando examinamos a variação correspondente da energia de correlação e a entropia de Jaynes, foi identificada uma assinatura peculiar nas derivadas dessas grandezas para todas as moléculas aromáticas na região $U/t \approx 2,50$. Além disso, para as moléculas poliaromáticas, as entropias de sub-rede apresentam um mínimo acentuado na mesma região de valores U/t . Finalmente, também estabelecemos que quando o parâmetro de interação é progressivamente aumentado, a entropia da informação permanece proporcional ao valor da energia de correlação, com a relação entre estas quantidades seguindo uma única curva "universal" até a região $U/t \approx 2,50$ que é observado para todos os sistemas aromáticos policíclicos investigados. Isso pode ser tomado como evidência de que, nas regiões físicas de interesse, a conjectura de Collins seria observada em sistemas aromáticos.

4 MODELO HAMILTONIANO COM TRÊS PARÂMETROS: SISTEMAS SEM SPIN

4.1 Introdução

A classe de moléculas chamadas hidrocarbonetos aromáticos policíclicos é muito importante tanto para a química quanto para a física. Por exemplo, essas moléculas estão envolvidas com desenvolvimentos recentes na área de supercondutores (81, 82, 83), assim como suas intrigantes propriedades eletrônicas (84, 85, 86, 87, 88, 89) e de spin (90, 91, 47) indicam uma física rica, que iremos explorar.

A maneira comum de estudar esses compostos teoricamente é realizar cálculos de química quântica. Como o estado fundamental de muitos PAHs é bem conhecido, e corresponde a um estado singleto, de modo que o grau de liberdade de *spin* é efetivamente irrelevante e os cálculos *ab initio* geralmente são baseados em funções de onda do tipo Hartree-Fock de camada fechada (44, 92). No entanto, nem sempre estamos interessados na descrição *ab initio* desses sistemas. Em situações em que estejamos estudando principalmente aspectos qualitativos, como sistemas de spin alto/baixo e seus estados excitados, geralmente é útil usarmos modelos hamiltonianos (93, 44). Em relação a esses modelos, o hamiltoniano Pariser-Parr-Pople (41) (PPP) é muito bem-sucedido ao descrever também estados de PAHs com spin efetivos (94, 95). Esse modelo combina uma interação de Coulomb de longo alcance com todos os termos que pertencem ao modelo de Hubbard estendido, isto é, considerando uma interação de densidades spin-spin e o potencial químico locais, bem como o mecanismo de *hopping* entre os vizinhos mais próximos.

Neste capítulo, adotamos a abordagem de um modelo hamiltoniano, mas sob um ponto de vista diferente. Devido ao sucesso dessa abordagem baseada em hamiltonianos simplificados para descrever essas moléculas reais, modeladas como partículas interagindo em uma rede discreta, escolhemos estudar um novo mecanismo de *hopping* **através das ligações** químicas σ . Esperamos que esse novo mecanismo seja relevante em sistemas π -conjugados, muito embora não seja explicitamente empregado por modelos hamiltonianos comumente utilizados na literatura. Nosso objetivo é entender como esse novo termo mudaria a física de partículas fermiônicas interagentes, em especial com relação aos elétrons π das moléculas reais em

diferentes redes, e não para modelar o estado fundamental total das moléculas relacionadas a essas redes. Desta forma, o nosso modelo basear-se-á na descrição mais simples possível das partículas fermiônicas interagentes com interações do *hopping* através das ligações. Iremos ver que, após um simples ajuste de nossas energias do estado fundamental obtidas com o nosso modelo em relação às energias calculadas com o método de química quântica dos funcionais da densidade para moléculas equivalentes, é possível obter resultados com um erro de apenas algumas kcal/mol.

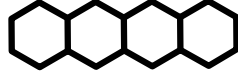
Um dos problemas que iremos enfrentar é a caracterização dos níveis de energia obtidos a partir desse modelo. Gostaríamos de ter uma ferramenta que capture informações relevantes (qualitativas e quantitativas) dos estados que encontrarmos, a fim de aumentar nossa compreensão dos níveis que obtivermos. Devido à sua importância, é altamente desejável um procedimento simples que inclua os efeitos das interações de muitos corpos e que seja capaz de diferenciar entre os estados fundamentais de diversos isômeros. Aqui, isso é realizado com base na matriz densidade de uma partícula, que foi introduzida primeiramente por Löwdin (96) no contexto da química, e por Penrose e Onsager (97) no contexto da condensação de Bose-Einstein de partículas interagentes. Essa matriz foi recentemente utilizada (98) como uma descrição alternativa da estrutura eletrônica de átomos e moléculas. Os seus autovetores formam a base do hamiltoniano de uma partícula, enquanto que os respectivos autovalores estão restritos entre zero e 1, de modo que essa matriz pode ser interpretada como uma generalização do teorema de Bloch (99) para partículas que interagem. Devido a essa restrição, podemos associar uma entropia à matriz densidade de uma partícula, que foi utilizada muito recentemente no contexto da localização de muitos corpos (MBL - *many-body localization*) para caracterizar esta transição (70) no caso de um hamiltoniano modelo de spin bem conhecido (100).

Para entendermos melhor a física correspondente, o espaço de parâmetros de nosso modelo hamiltoniano será caracterizado utilizando a entropia da matriz de densidade de uma partícula. Em particular, iremos estudar em detalhes a estrutura eletrônica de três sistemas. Esses sistemas são compostos por quatro anéis hexagonais cada, e estão relacionados com a topologia das moléculas π -conjugadas reais chamadas tetraceno (**Te**), que compreende um topologia linear de quatro anéis com borda em zigue-zague; criseno (**Cr**) com uma borda em forma de "S" do tipo *armchair*; e pireno (**Pi**) que é composto por quatro anéis condensados de seis membros (101). A estrutura dessas moléculas é mostrada na Figura 13.

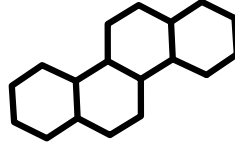
Este capítulo está organizado da seguinte forma. Na próxima seção discutiremos o modelo hamiltoniano estudado, onde mostramos suas tendências gerais para um sistema simples de dois anéis, e também o ajuste feito para as energias dos estados

Figura 13 – Redes de muitos anéis **Tetraceno** (a), **Criseno** (b) e **Pireno** (c).

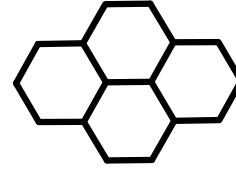
(a) Te



(b) Cr



(c) Pi



fundamentais a um modelo são apresentadas. A matriz densidade de uma partícula e sua respectiva entropia serão apresentadas na Seção 4.3, ao lado de uma discussão detalhada para um dado conjunto de parâmetros representativos do modelo. A seção seguinte é reservada para a apresentação dos resultados, onde as características gerais dos estados fundamentais serão analisadas e suas respectivas transições identificadas e discutidas, o que é seguido pelas Conclusões na Seção 4.5.

4.2 Modelo hamiltoniano

Nós definimos nosso modelo hamiltoniano por

$$\begin{aligned} \hat{H} = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \left[\sum_{\langle i,j \rangle} \left[-t \left(\hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma} \right) + V \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{j\sigma} \right] \right. \\ \left. + \sum_{\langle l,(k),m \rangle} X \left(\hat{c}_{l\sigma}^\dagger \hat{n}_{k\sigma} \hat{c}_{m\sigma} + \hat{c}_{m\sigma}^\dagger \hat{n}_{k\sigma} \hat{c}_{l\sigma} \right) \right], \end{aligned} \quad (4.1)$$

em que $\hat{c}_i^\dagger$ ($\hat{c}_j$) é o operador de criação (aniquilação) de férmions, que obedece ao anti-comutador $\{\hat{c}_{i\sigma}, \hat{c}_{j\bar{\sigma}}^\dagger\} = \delta_{ij}\delta_{\sigma\bar{\sigma}}$, e $\hat{n}_{i\sigma} = \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}$ é o operador número.

O primeiro termo proporcional a t é o mecanismo de *hopping* entre os vizinhos mais próximos (NN - *nearest neighbors*), e o termo proporcional a V é a interação partícula-partícula entre NN. O termo da segunda soma, proporcional a X , é o mecanismo de *hopping* estendido, onde dois segundos vizinhos (NNN - próximo-a-mais-próximos) são conectados por um sítio intermediário (k) compartilhado entre eles. Esse termo compreende um mecanismo de *hopping através da ligação*, que é correlacionado à carga do sítio central.

Observe que o *hopping* através da ligação difere dos termos do *hopping* direto entre primeiros vizinhos (102)

$$\hat{c}_l^\dagger \hat{c}_m + \hat{c}_m^\dagger \hat{c}_l \quad (4.2)$$

comumente utilizado em alguns trabalhos, assim como do *hopping* de carga correlacionada, por exemplo

$$\hat{n}_i \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j + \hat{n}_j \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_i, \quad (4.3)$$

em que a carga $\hat{n}_i$ está no mesmo local de um dos operadores de criação/destruição.

Iremos focalizar os intervalos de parâmetros $0 < V/t < 10$ e $-10 < X/t < 15$, o que engloba a região do espaço de parâmetros com interesse para as moléculas reais, como veremos mais adiante.

4.2.1 Energias dos estados fundamentais dos PAHs

Estamos considerando que a Equação (4.1) contém a física básica da deslocalização eletrônica dos elétrons π , que é apenas uma pequena fração do número total de partículas de cada molécula estudada neste capítulo. Para levar em conta os elétrons restantes, assim como um modelo individualizado para um determinado sistema (molécula), modelamos a energia total do estado fundamental por

$$E_{GS} = \tau \langle \hat{H} \rangle_{GS} + \sigma N_\sigma + \gamma N_\gamma, \quad (4.4)$$

em que o parâmetro τ fixa a escala de energia da Equação (4.1) em relação a um dado modelo químico, N_σ conta o número de ligações σ nos sistemas, e N_γ é o número de átomos de carbono (termo local). Aqui $\langle \hat{H} \rangle_{GS} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle$ é a energia estado fundamental $|\Psi\rangle$ dado pela Equação (4.1), e que é calculada para um conjunto $t = 1, V/t, X/t$ de parâmetros.

Os parâmetros σ e γ são usados apenas para melhor particionar a energia (4.4) em termos de quantidades facilmente compreensíveis. Observe que a energia local

$$E_{\text{loc}} = \sigma N_\sigma + \gamma N_\gamma \quad (4.5)$$

não faz distinção entre isômeros, tais como são, por exemplo, o caso das moléculas **Te** e **Cr**, que podem então ser distinguidos apenas pelo valor da energia do estado fundamental obtido a partir de nosso hamiltoniano. Este modelo de energia bastante simples é topológico, no sentido de que estamos apenas contando átomos e ligações, independentemente das distâncias e ângulos entre cada centro.

Como o estado fundamental dos sistemas analisados neste capítulo corresponde a singletos, podemos considerar apenas metade dos elétrons de cada molécula (como é o caso da aproximação RHF utilizada em química quântica). O número de férmions considerado neste trabalho é igual ao número de "duplas ligações" do sistema químico real, de modo que para as redes (moléculas) consideradas aqui, ele consiste em metade do número de sítios, ou seja, $N = L/2 = 9, 9$ e 8 partículas para **Te**, **Cr**, **Pi** respectivamente; então, nossas redes estão semi-preenchidas.

De uma perspectiva computacional, os operadores na Equação (4.1) foram representados na sua forma matricial usando o conjunto de bases de espaço de Fock formado pelos estados com um número fixo de partículas, sem o uso de qualquer outra

restrição de simetria. As redes **Te** e **Cr** foram representadas por 48620 bases, com $L = 18$ sítios e $N = 9$ partículas, enquanto **Pi** ($L = 16$, $N = 8$) foi representada por 12870 bases. Nossa estratégia para obter o estado fundamental foi descrita no Capítulo 1, e se baseia na diagonalização exata da representação matricial do hamiltoniano, onde o procedimento de Lanczos com reinício implícito foi utilizado para obtermos os 15 menores autovalores algébricos e respectivos autovetores. Os sistemas menores foram diagonalizados utilizando as rotinas de solução diretas (BLAS - LAPACK), amplamente disponíveis.

4.2.2 Avaliação do hamiltoniano modelo

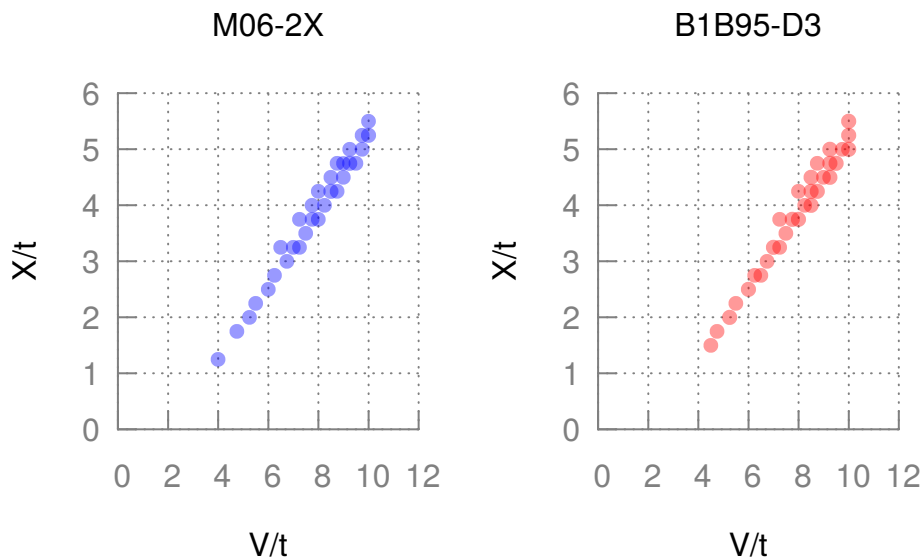
Para testar a confiabilidade de nosso modelo, calcularemos a energia de muitas moléculas de PAH usando modelos de química quântica suficientemente precisos, de modo a podermos ajustar os parâmetros da Equação (4.4). O estado fundamental das geometrias otimizadas das moléculas de HAP foi obtido com a teoria do Funcional de Densidade, onde utilizamos dois funcionais que mostraram recentemente uma descrição muito boa das energias relativas de PAHs, a saber, o B1B95 com correção de dispersão (103) (B1B95-D3) e o funcional da densidade M06-2X (104), onde utilizamos o conjunto de bases def2-tzvp como implementada no programa NWChem (105). As moléculas consideradas neste capítulo para fins de ajuste de energia são: trifenileno **Tr**, criseno **Cr**, tetraceno **Te**, pireno **Pi**, dibenzopentaleno **Di**, fenantreno **Cr**, antraceno **An**, s-indaceno **In** e benzeno **Be**, sendo as respectivas energias do estado fundamental para ambos os funcionais da densidade utilizados mostradas na Tabela 3.

Para cada topologia correspondendo a uma das molécula mostradas na Tabela 3, calculamos a energia de estado fundamental através da Equação (4.1) para uma grade de pontos no intervalo $0 < V/T < 10$, $-10 < X/t < 15$ com passos de 0,25. Para cada um desses pontos, utilizamos a expressão de energia dada pela Equação (4.4) e uma técnica de gradiente descendente para minimizarmos o erro de todas as moléculas em relação aos parâmetros τ , σ e γ para cada um dos dois funcionais utilizados neste capítulo. Os resultados correspondentes são mostrados na Tabela 3.

Os 30 pontos com menor erro quadrático médio são mostrados na Figura 14, onde podemos ver uma clara dependência linear de V/t e X/t . Vale ressaltar (embora isso não seja mostrado) que os pontos com menores erros estão no canto superior direito desta figura, ou seja, a região dos pontos com maiores valores de X/t e V/t .

Um ponto representativo é dado por $V/t = 9.75$ e $X/t = 5.00$, com as energias ajustadas dadas na Tabela 3 e os parâmetros da Equação (4.4) dados na Tabela 4. Os erros de energia calculados, descritos na Tabela 3, são da ordem de algumas poucas kcal/mol, o que corresponde a valores próximos dos erros dos funcionais de densidade dos nossos cálculos de química quântica. Em relação aos dois modelos

Figura 14 – Parâmetros V/t e X/t do nosso modelo que melhor se adequam às energias DFT. Mostramos os 30 pontos com menores erros.



de química quântica usados aqui, nosso tratamento se mostra confiável, e fornece a energia relativa correta de cada composto **com o mesmo conjunto de parâmetros**. Observe que a diferenciação entre isômeros é um trabalho árduo (106), mesmo para alguns métodos *ab initio* de química quântica, que nem sempre conseguem distinguir entre as energias relativas de tais compostos. Felizmente, nosso modelo é capaz de distinguir entre os isômeros, e com base no modelo extremamente simples dado pela Equação (2.27), descrever de forma satisfatória as energias relativas das moléculas.

Os resultados desta seção mostram que podemos utilizar o nosso hamiltoniano para descrever a energia do estado fundamental das moléculas de PAH. Devido à simplicidade do modelo, é possível estudar cada termo de hamiltoniano (4.1) para entender a influência da interação fermion-fermion, bem como o *hopping* através das ligações na descrição de nossos sistemas. Isto será realizado na próxima seção para dois limites da Equação (4.1).

4.2.3 Limite do modelo hamiltoniano em $t = 0$

O termo de *hopping* entre primeiros vizinhos na Equação (4.1) induz uma deslocalização de partículas tipo onda, enquanto que o termo proporcional à V (muito grande) faz com que elas atuem como partículas localizadas, características da dualidade quântica onda/partícula.

Nesta seção, estudaremos o limite "clássico", correspondente a $t = 0$, onde se espera que as partículas estejam localizadas. Para simplificar a compreensão dos efeitos dos termos proporcionais a V e X na Equação (4.1), trabalharemos com um

Tabela 3 – Energia do estado fundamental das redes estudadas neste capítulo calculada com base em nosso hamiltoniano modelo, e as energias do estado fundamental das respectivas moléculas com as geometrias otimizadas com o conjunto de bases def2-tzvp e os funcionais da densidade, M06-2X e B1B95-D3.

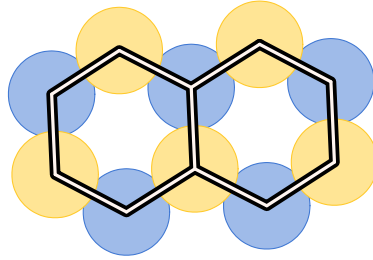
	B1B95-D3 (Hartree)	Nosso modelo (Hartree)	Erro (Kcal/mol)	E_{loc} (Hartree)
Tr	-693.133890	-693.138552	2.92	-692.713111
Cr	-693.133502	-693.128206	-3.32	-692.713111
Te	-693.114438	-693.115656	0.76	-692.713111
Pi	-615.732024	-615.731576	0.28	-615.362270
Di	-615.667666	-615.672622	3.10	-615.362270
Fe	-539.496774	-539.493549	-2.02	-539.159581
An	-539.487308	-539.485008	-1.44	-539.159581
In	-461.997398	-461.995303	-1.31	-461.808740
Be	-232.221426	-232.224725	2.07	-232.052521
	M06-2X (Hartree)	Nosso modelo (Hartree)	Erro (Kcal/mol)	E_{loc} (Hartree)
Tr	-693.141062	-693.145609	2.85	-692.677694
Cr	-693.140160	-693.134230	-3.72	-692.677694
Te	-693.119270	-693.120427	0.72	-692.677694
Pi	-615.736005	-615.736771	0.48	-615.330595
Di	-615.667037	-615.671930	3.07	-615.330595
Fe	-539.503150	-539.499537	-2.26	-539.132227
An	-539.492778	-539.490143	-1.65	-539.132227
In	-461.992196	-461.990316	-1.18	-461.785129
Be	-232.226770	-232.230691	2.46	-232.041294

Tabela 4 – Parâmetros que melhor se adequam ao nosso modelo para a energia de estado fundamental das moléculas, usado para obter os resultados da Tabela 3, $V/t = 9.75$ e $X/t = 5.0$.

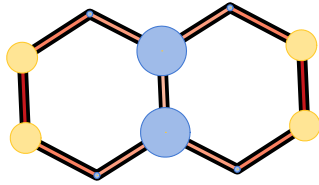
	Energia local		
	τ	σ	γ
B1B95-D3	0.06359	-39.82357	1.148151
M06-2X	0.06994	-39.82228	1.148730

Figura 15 – Molécula **Na**, onde consideramos $t = 0$. Os círculos em cada local representam o desvio da distribuição média da carga ($\langle \hat{n}_k \rangle - 0,5$), com círculos azuis (amarelos) indicando ganho (perda) de carga. A energia cinética (de *hopping*) é dada pelas bordas do gráfico, com as bordas escuras (claras) representando altas (baixas) energias.

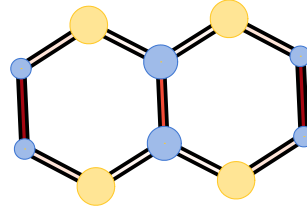
(a) $V = 1 \ X = 0$



(b) $V = 0 \ X = 10$



(c) $V = 0 \ X = -10$



modelo simplificado de dois anéis com seis centros cada, que chamamos de **Na**. Essa topologia está relacionada com a molécula real de naftaleno, que é constituída por dois anéis benzeno hexagonais fundidos, compreendendo dez átomos de carbono e 11 ligações (ou arestas da rede). Nós definimos nosso modelo hamiltoniano com $L = 10$ sítios, $N = 5$ férmions e a topologia mostrada na Figura 15. Três conjuntos de parâmetros serão analisados mais adiante nesta seção, $V \neq 0 \ X = 0, 0$, $V = 0, 0 \ X = 10, 0$ e $V = 0, 0 \ X = -10, 0$ (Figura15).

Para $X = 0$ e qualquer valor de $V \neq 0$, temos um estado fundamental duplamente degenerado com energia zero, com cada um desses representando uma sub-rede do sistema com cargas localizadas em sítios alternados, como mostrado na Figura 15 (a). De fato, as duas sub-redes não interagem entre si, ou seja, temos $\langle \hat{n}_i \hat{n}_j \rangle = 1$ para i, j pertencentes à mesma sub-rede e $\langle \hat{n}_i \hat{n}_j \rangle = 0$, em caso contrário. Este estado existe devido ao caráter *alternado* da rede **Na**, ou seja, cada sítio tem apenas primeiros vizinhos que não pertencem à sua própria sub-rede. De fato, esta é

uma característica comum de todas as redes estudadas neste artigo.

O estado fundamental em $V = 0.0$ e $X = 10.0$, mostra que as cargas se concentram nos dois locais pertencentes à ligação vertical central. Além disso, as quatro "pontas" externas não alteram suas cargas de maneira considerável ($\hat{n}_i \approx 0,5$). Consequentemente, este sistema assume uma simetria não trivial que se deve apenas ao termo de ligação através da equação (4.1) que conecta os sítios de diferentes sub-redes.

Quando $X = -10,0$, essa simetria também é evidente, mas com uma distribuição de carga muito diferente. Nesse caso, temos a formação de pares carregados de sítios localizados em todas as três ligações verticais. Ao contrário do caso $X = 10,0$, as "pontas" externas têm uma ocupação diminuída.

As cores das bordas na Figura 15 representam os *hoppings* $b_{ij} = \langle \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j + \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_i \rangle$ entre os locais dos vizinhos mais próximos. Os padrões das bordas são diferentes entre os três casos considerados nesta seção. Uma vez que aqui $t = 0$, a existência de um *hopping* entre dois sítios deve ser uma consequência do mecanismo *through-bond*. De fato, para $X = 0$, mostramos na Figura 15(a) que as ligações são representadas na cor branca, indicando a inexistência de *hopping* entre os locais dos vizinhos mais próximos. Este não é o caso quando $V = 0$ e $X = 10.0$, onde temos valores diferentes de zero distribuídos igualmente entre as ligações. Na Figura 15(b), mostramos isso pelas ligações em cores vermelho escuro. Ademais, com esses parâmetros, a inclusão de um mecanismo de salto t contribuiria apenas com um termo aditivo.

Observamos ainda que no caso $V = 0$ e $X = -10,0$, nossa visão da formação de pares na Figura 15(c) também é corroborada, uma vez que percebemos que um *hopping* entre vizinhos mais próximos surge entre as três ligações verticais da rede **Na**, conectando precisamente os sítios que possuem um aumento de carga, enquanto que os outros oito sítios não mostram um *hopping* apreciável.

A existência desses diversos estados ordenados (doravante denominados "estados" apenas) nos faz sentir a necessidade de uma ferramenta capaz de melhor distinguir entre eles. Usaremos os *insights* obtidos pelo uso da entropia da matriz de densidade reduzida de uma partícula (70) para caracterizar os muitos estados encontrados quando consideramos o modelo completo da Equação (4.1) e as três topologias **Te**, **Cr** e **Pi**. Este método será discutido na próxima seção.

4.3 Entropia da matriz de densidade de um elétron

Nosso principal método de análise é a matriz de densidade de um elétron ρ , definida por

$$\rho_{ij} = \langle \Psi | \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j | \Psi \rangle, \quad (4.6)$$

onde $|\Psi\rangle$ é um auto-estado de muitos-corpos do hamiltoniano (4.1), que é o estado fundamental para os nossos propósitos. Sua auto-decomposição é dada pelos orbitais naturais $|\phi_\alpha\rangle$ e pesos ν_α

$$\rho |\phi_\alpha\rangle = \nu_\alpha |\phi_\alpha\rangle, \quad (4.7)$$

tais que ϕ_α constitui um conjunto de base de estados de uma partícula e os respectivos pesos um conjunto ordenado de valores $\nu_\alpha \in [0, 1]$, que são comumente interpretados como a "ocupação" do orbital natural correspondente (96).

Observe que ρ é composto pela média quântica do operador de densidade

$$\rho_{ii} = \langle \Psi | \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i | \Psi \rangle = \langle \Psi | \hat{n}_i | \Psi \rangle = n_i, \quad (4.8)$$

de modo que seu traço é igual ao número total de partículas N no sistema $\text{Tr}[\rho] = \sum_\alpha \nu_\alpha = N$, enquanto que os elementos fora da diagonal medem um equivalente do parâmetro de ordem B_{ij} definido (107) como

$$b_{ij} = \langle \Psi | \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j + \hat{c}_j^\dagger \hat{c}_i | \Psi \rangle = \rho_{ij} + \rho_{ji}. \quad (4.9)$$

Logo, esperamos que essa matriz nos traga a maior parte das informações sobre a ordem do sistema em um determinado estado.

Ocorre que os orbitais naturais e os respectivos pesos são difíceis de analisar diretamente. No entanto, uma vez que cada ν_α é restrito ao intervalo $[0, 1]$, podemos interpretá-los como probabilidades e, seguindo Bera *et. al.* (70), definir a entropia

$$S = -\text{Tr}[\rho \ln[\rho]] = -\sum_\alpha \nu_\alpha \ln(\nu_\alpha) \quad (4.10)$$

como uma medida global do sistema. O caso meio ocupado ($N/L = 0,5$) possui uma entropia máxima dada por $S = \frac{L}{2} \ln(2)$, quando todos os orbitais naturais têm pesos 0,5, e a entropia mínima $S = 0,0$, quando um valor máximo de $L/2$ orbitais tem peso 1,0, enquanto os restantes têm peso zero.

A matriz (4.6) é pequena e tem o tamanho do número de átomos (sítios) do sistema. Consequentemente, sua diagonalização pode ser feita através de rotinas (LAPACK) padrão amplamente disponíveis. Essa vantagem computacional torna sua entropia associada uma quantidade muito útil, uma vez que é não apenas mais fácil de interpretar que a estrutura eletrônica completa do sistema, como também simples de calcular. Estudaremos suas propriedades nas próximas seções.

4.4 Diagrama de entropia

Vamos começar a analisar as características gerais dos diagramas de estado. Para as três redes, podemos ver nas Figuras 16 (a) - (c) que eles são muito semelhantes, com apenas sutis diferenças. Destacam-se duas áreas de grande interesse. A primeira é uma região de entropia mínima que se estende a partir de $V/t = X/t = 0$, representado no diagrama de entropia da Figura 16 pela cor azul, comum às três redes.

A segunda área, que consiste em estados com entropia máxima, e que está representada em vermelho na mesma Figura 16, é uma região triangular com vértice em $V/t = 2$. A partir de $X/t > 0$, essa região tem uma transição lenta para os estados de entropia mínima descritos no parágrafo anterior, enquanto que para $X/t < 0$ existe uma transição rápida para estados de entropia mais baixos. Por transição rápida e lenta, estamos considerando apenas a informação visual observada na Figura 16, pois essa figura foi obtida a partir de um *grid* discreto que não nos permite, *a priori*, obter as derivadas associadas às mudanças dos parâmetros X/t e V/t .

A partir da próxima seção, esses estados serão ainda caracterizados pelas cargas descritas pela Equação (4.8), pela energia cinética Equação (4.9) e entropia dada pela Equação (4.10), em pontos X/t e V/t específicos.

4.4.1 Entropia no corte $V = 7.5$

A seguir, estabeleceremos $t = 1$ para corrigir a escala de energia da Equação (4.1). Uma vez que obtido o estado fundamental conforme descrito na Seção 4.2, podemos calcular a matriz densidade de uma partícula e obter o conjunto de pesos $\{\nu_\alpha\}$ definido pela Equação (4.7). Para o caso mais simples de $V = X = 0$ (o caso de partículas livres), temos apenas o *hopping* entre os vizinhos mais próximos na Equação (4.1), de modo que obtemos exatamente N pesos $\nu_\alpha = 1, 0$, sendo os pesos restantes iguais a zero. O baixo valor de entropia não é restrito somente aos estados em que não há interação entre as partículas, pois podemos obter estados de entropia muito baixas mesmo com partículas que interagem. Um olhar desses estados pode ser vista na Figura 17, onde o estado fundamental dos três sistemas estudados neste capítulo em $V = 7,5$ e $X = 4,8$ revelam a transição descontínua das ocupação dos orbitais naturais característica do hamiltoniano livre (não interagente).

Por outro lado, em $V = 7.5$ e $X = -2.0$ temos um estado de entropia alto com os pesos $\{\nu_\alpha\}$ distribuídos em torno de 0.5, sem a descontinuidade observada no caso não interagente. Além disso, neste corte, existem grandes regiões de estados intermediários de entropia com uma distribuição $\{\nu_\alpha\}$ sem *gap* e que mostram uma longa cauda de pesos pequenos. Esse padrão é observado para todas as redes estudadas neste capítulo, como podemos observar na Figura 17.

Figura 16 – Diagrama de entropia de **Te**, **Cr** e **Pi** com redes meio ocupadas ($N/L = 0.5$) com base na entropia da matriz de densidade de um elétron, representada por diferentes cores. As regiões heterogêneas azuis apresentam a menor entropia (LE), enquanto que o triângulo vermelho é uma região de alta entropia (HE). A seta preta indica uma transição lenta entre estados de entropia baixa e alta, e a linha tracejada indica o corte em $V/t = 7.5$ analisado no texto. Os pontos brancos são os pontos de melhor ajuste do nosso modelo em relação aos resultados obtidos por química quântica pela utilização de funcionais da densidade.

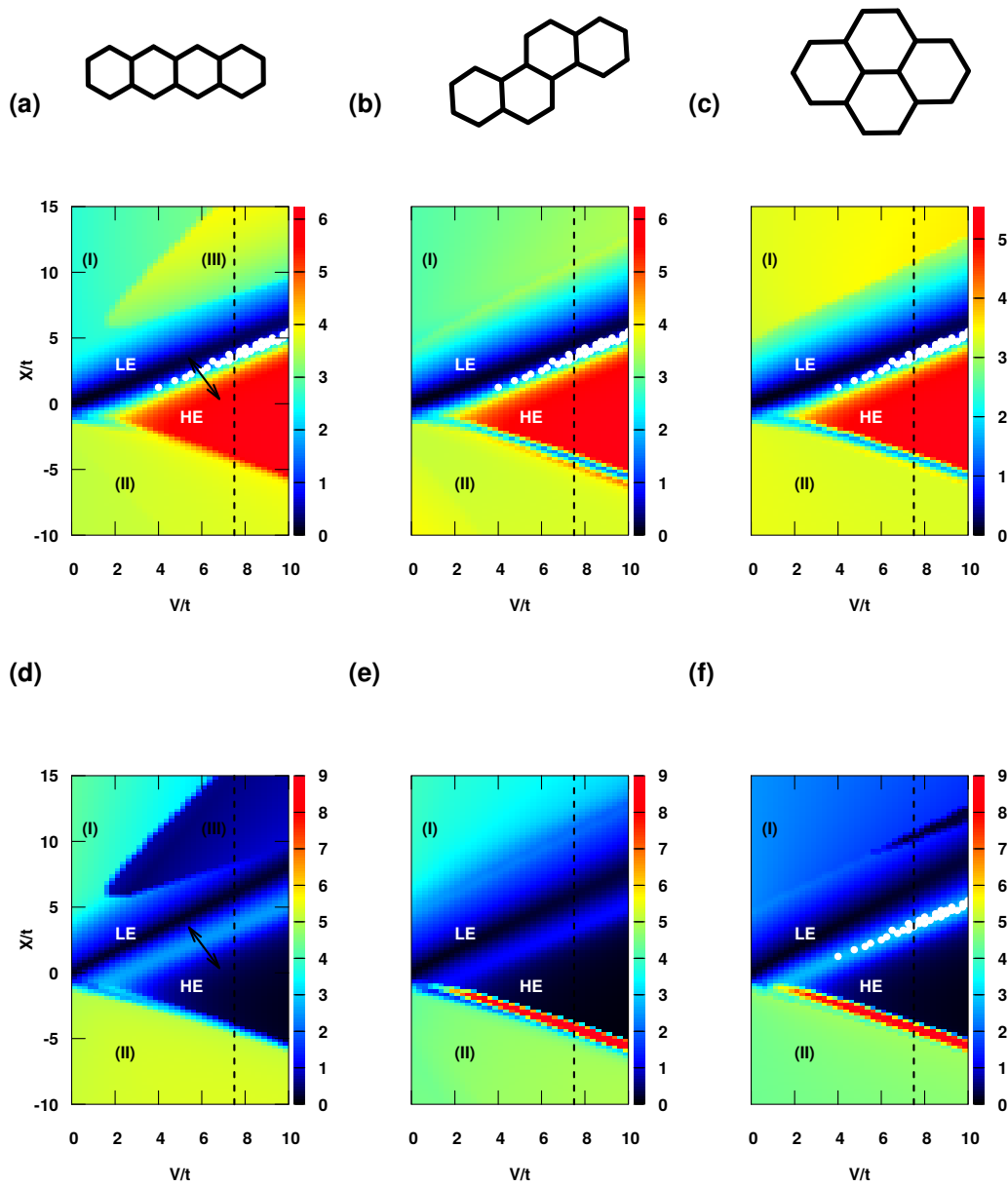
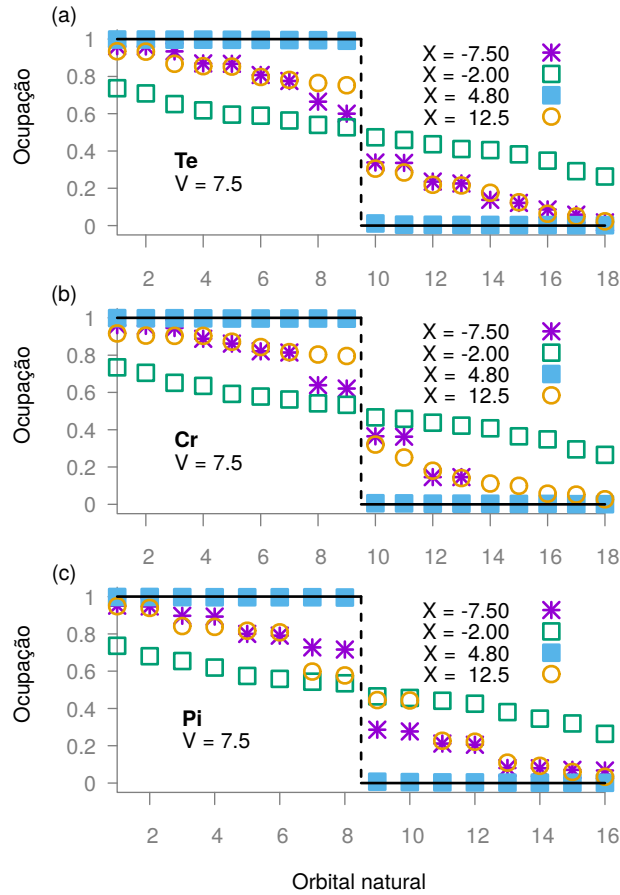


Figura 17 – Ocupação (ou pesos) ν_α de cada orbital natural de redes **Te**, **Cr** e **Pi**. Os quadrados cheios azuis indicam um estado de baixa entropia, e os quadrados verdes abertos se referem a um estado de alta entropia. Dois estados com entropia intermediária são mostrados, onde a diferença em $L/2$ é reduzida. As linhas pretas indicam a distribuição dos pesos obtidos quando se considera o estado fundamental do hamiltoniano sem interações.



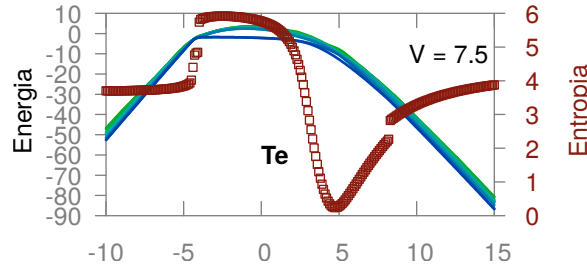
Observamos que as três redes têm a mesma distribuição qualitativa da ocupação para um determinado conjunto de parâmetros. E, no entanto, uma vez que **Pi** é composto de quatro anéis condensados, poderíamos esperar um comportamento diferente das outras duas redes nas quais os anéis não são condensados.

4.4.2 Níveis de energia e entropia no corte $V = 7.5$

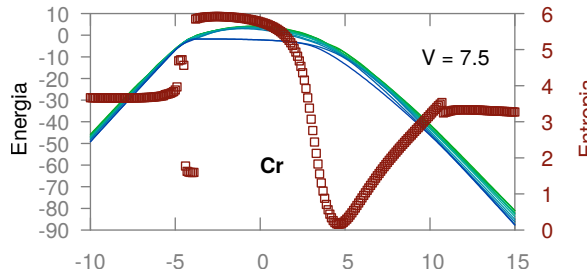
Analisaremos agora o comportamento dos dez níveis de energia mais baixos de cada sistema considerado neste trabalho no corte $V = 7,5$ e $-10, 0 < X < 15, 0$. Consideraremos primeiro a relação da Equação (4.10) e os níveis de energia da rede **Te**, como mostrado na Figura 18(a), e posteriormente descreveremos as redes **Cr** e **Pi**, mostradas nas Figuras 18(b) e 18(c), respectivamente. Esses sistemas possuem três mecanismos de transição característicos quando aumentamos o parâmetro X/t para

Figura 18 – Níveis de energia (eixo vertical esquerdo) e entropia (eixo vertical direito) da matriz densidade de um elétron, representados respectivamente por linhas contínuas e quadrados abertos, no corte $V = 7,5$ para as redes **Te**, **Cr** e **Pi** em (a), (b) e (c), respectivamente.

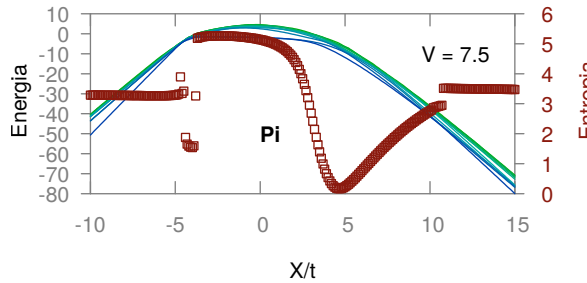
(a)



(b)



(c)



um valor fixo de $V/t = 7,5$, como descreveremos adiante.

Na Figura 18(a), mostramos como a energia de estado fundamental e a dos estados excitados mais baixos evolui para a rede **Te**, no intervalo $-10.0 < X < -4.0$. Esta é uma região de entropia intermediária. Com o aumento progressivo de X , um novo estado surge em $X \approx -4.25$, e a tendência de comportamento linear de todos os dez níveis eletrônicos mais baixos evolui, de modo que os dois estados mais baixos se tornam constantes em energia e quase degenerados, com os outros estados aumentando suas energias quase quadraticamente, onde podem observar o aparecimento de um *gap* na energia. A entropia nesta transição é caracterizada pela presença de dois *plateaus* com uma transição rápida, mas contínua.

Se continuarmos a aumentar X , então alcançamos uma mudança *lenta* para uma região de entropia quase zero. Esta transição é dada pelo destacamento do estado fundamental do primeiro estado excitado, que se funde com os estados excitados mais baixos remanescentes. O *gap* formado neste valor de X está localizado em uma região entropia mais baixa deste corte $V = 7.5$.

A última transição, marcada por um cruzamento de níveis em $X \approx 8.0$, é responsável por uma mudança descontínua da entropia. Esta transição é facilmente discernível na Figura 18. Estas três transições também são observadas nas Figuras 18 (b) e 18 (c) para **Cr** e **Pi**, respectivamente.

Todas essas mudanças da entropia, que são acompanhadas por níveis de energia qualitativamente diferentes, têm consequências para a carga e a ordem de ligação. Este será o assunto da próxima seção, onde descreveremos os estados caracterizados pelo uso da entropia da matriz de densidade de uma partícula para todos os parâmetros do hamiltoniano analisado.

4.4.3 Estados de baixa entropia

Os estados que pertencem à área azul escuro da Figura 16 são caracterizados não apenas por uma distribuição igual de cargas, $n_i = 0.5$ ver Equação (4.8), entre todos os sítios, mas também por uma pequena variação da energia cinética b_{ij} , Equação 4.9, entre pares de vizinhos mais próximos. Na verdade, também computamos b_{ij} entre cada par de sítios de cada rede, onde obtivemos valores numéricos pelo menos uma ordem de grandeza menores para os pares de sítios que não compõem vizinhos mais próximos.

Na Figura 17, do ponto de vista quantitativo, podemos observar para todas as três moléculas, com parâmetros $V/t = 7.50$ e $X/t = 4.80$, que temos apenas um pequeno desvio de $\nu_\alpha = 1,0$ onde $\alpha = 1, \dots, L/2$. Comparando com o caso de partículas livres, que é dado pela linha preta na mesma figura, esperamos que esse estado possa ser efetivamente descrito por um conjunto de partículas não interagentes, embora tenhamos um termo de interação partículas-partículas V/t diferente de zero na Equação (4.1). Para dar suporte a esse fato, podemos calcular os valores esperados de cada termo de $\hat{H}$. Obtemos então que, de fato, o valor esperado da interação partícula-partícula

$$\langle \sum_{\langle i,j \rangle} V \hat{n}_i \hat{n}_j \rangle = 24.622295, \quad (4.11)$$

cancela quase exatamente o valor do termo de *hopping* estendido

$$\langle \sum_{\langle l,(k),m \rangle} X \hat{c}_l^\dagger \hat{n}_K \hat{c}_m \rangle = -24.081711. \quad (4.12)$$

Na verdade, como $\langle \hat{H} \rangle = -11.750621$, observamos que isso corresponde a um desvio de apenas de 4% com relação à energia de *hopping* entre vizinhos mais próximos

$$\langle \sum_{\langle i,j \rangle} -t (\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j + h.c.) \rangle = -12.291205. \quad (4.13)$$

Consequentemente, em termos perturbativos, uma descrição efetiva pode ser dada por um hamiltoniano não interagente, o que corrobora nossa visão de que estados de baixa entropia estão relacionados a partículas não interagentes.

Este cancelamento entre os termos de interação do hamiltoniano é observado em todos os estados localizados na região marcada de LE das Figuras 16(a)-(c).

4.4.4 Estados de alta entropia

Analizando o outro extremo de distribuição de entropias, no ponto $V/t = 7.5$ e $X/t = -2.0$ mostrado na Figura 17, a distribuição de pesos ν_α está centrada em torno de 0.5, com a carga sendo distribuída uniformemente através da rede, assim como os estados de entropia baixa.

Nesse estado, o número de orbitais naturais relevantes é proporcional ao tamanho do sistema, próximo ao valor máximo da entropia. Os valores esperados das energias de interação partícula-partícula

$$\langle \sum_{\langle i,j \rangle} V \hat{n}_i \hat{n}_j \rangle = 1.556000, \quad (4.14)$$

e do *hopping* entre primeiros vizinhos

$$\langle \sum_{\langle i,j \rangle} -t (\hat{c}_i^\dagger \hat{c}_j + h.c.) \rangle = -3.539411 \quad (4.15)$$

contribuem com a maior parte da energia total $\langle \hat{H} \rangle = -1.807123$. O valor esperado do termo *through-bond*

$$\langle \sum_{\langle l,(k),m \rangle} X \hat{c}_l^\dagger \hat{n}_k \hat{c}_m \rangle = 0.176289, \quad (4.16)$$

contribui efetivamente com apenas 9% da energia total.

Esse padrão entre os diversos termos do hamiltoniano é o mesmo para todos os pontos dessa região de entropia que analisamos.

4.4.5 Estados com entropia intermediária

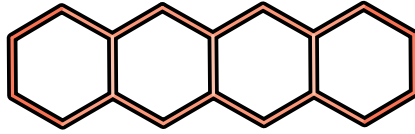
Como podemos ver na Figura 16, enquanto que os estados de baixa e alta entropia são caracterizados por cargas igualmente distribuídas pela rede, essa distribuição uniforme não ocorre para diversos valores intermediários da entropia.

Figura 19 – Rede **Te**. O raio de cada círculo é proporcional à ocupação $\langle \hat{n}_i \rangle$ do sítio correspondente. As arestas escuras (claras) representam a energia cinética, tal que $b_{ij} \geq 0.5$ ($b_{ij} = 0$) entre dois sítios que são primeiros vizinhos. Os parâmetros utilizados estão descritos em cada figura, assim como o conjunto de estados de entropia ao qual pertencem.

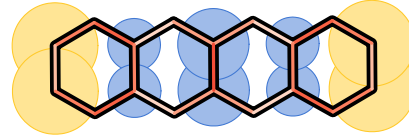
(a) HE

(b) Estados (I)

Te $V = 7.50$ $X = -2.00$



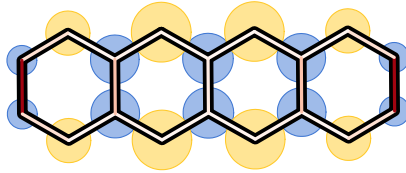
Te $V = 0.00$ $X = 10.00$



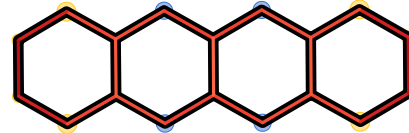
(c) Estados (II)

(d) Estados (III)

Te $V = 0.00$ $X = -10.00$



Te $V = 7.50$ $X = 12.50$



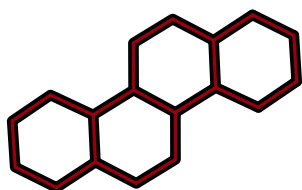
Indicamos na Figura 16 várias regiões com valores intermediários de entropia, chamadas de (I), (II) e (III).

Estados na região (I): Para o ponto $V = 0$ e $X = 10.0$, o ordenamento das cargas está mostrado na Figura 20(c), para a rede **Cr**. A topologia dessa rede cria um ressonância entre os 6 sítios no centro da rede, denotados por círculos azuis, onde verificamos que a correlação partícula-partícula entre eles não é desprezível. Para esse mesmo ponto, uma outra ressonância também é observada, porém em padrão diferente, na rede **Te** (Figura 19(b)), onde as cargas estão concentradas nas arestas verticais da região central da rede, também mostradas com círculos de cor azul.

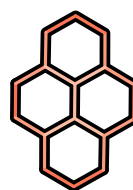
De maneira geral, observamos que para essa região os estados são dominados pelo termo *through-bond* apenas. De fato, para **Te** temos $\langle \sum_{\langle l, (k), m \rangle} X \hat{c}_l^\dagger \hat{n}_k \hat{c}_m \rangle = -86.435940$, com $\langle \hat{H} \rangle = -89.965949$. De forma qualitativa, esses estados em (I) são caracterizados por uma ordem de carga onde elas parecem

Figura 20 – Redes **Cr** e **Pi**. O raio de cada círculo é proporcional à sua ocupação $\langle \hat{n}_i \rangle$ do sítio correspondente. As arestas escuras (claras) representam a energia cinética tal que $b_{ij} \geq 0.5$ ($b_{ij} = 0$) entre dois sítios. Os parâmetros utilizados estão descritos em cada Figura, assim como o conjunto de estados de entropia ao qual pertencem.

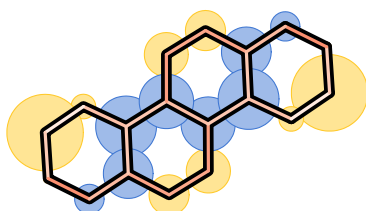
(a) LE

Ch $V = 2.50$ $X = 1.50$ 

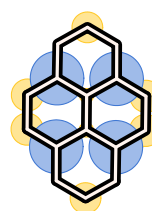
(b) HE

Py $V = 7.50$ $X = -2.00$ 

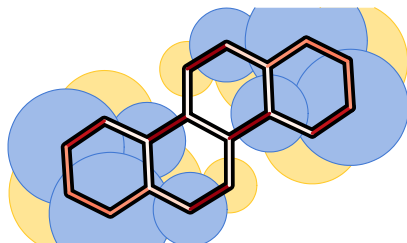
(c) Estados (I)

Ch $V = 0.00$ $X = 10.00$ 

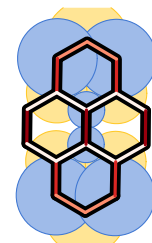
(d) Estados (II)

Py $V = 0.00$ $X = -10.00$ 

(e) Estados (IV)

Ch $V = 7.50$ $X = -4.25$ 

(f) Estados (IV)

Py $V = 7.50$ $X = -4.25$ 

se atrair mutuamente.

Estados na região (II): Nesses estados a energia cinética b_{ij} entre vizinhos mais próximos é muito próxima de zero. Um exemplo pode ser visto para o ponto $X = 0.0$ e $V = -10.0$, que mostramos na Figura 20(d) para o **Pi**, e na Figura 20(c) para o **An**,

através das arestas claras da rede.

Ademais, esses estados possuem um ordenamento de carga dada pela distribuição de pares de sítios vizinhos com cargas maximamente separadas, como correspondendo a uma repulsão efetiva entre pares de sítios. Como nos estados anteriores, a topologia é importante para o ordenamento da carga e a formação desses pares de sítios está presente em todas as redes. Da perspectiva da energia, os resultados são bem similares aos encontrados para os estados (I), com uma contribuição relevante do termo *through-bond*.

Estados na região (III): Somente para o **Te** podemos observar na Figura 16(a), no canto superior direito, uma região triangular de entropia intermediária. De modo contrário aos dois estados anteriores, essa região tem valores significantes de b_{ij} , mostrados pelas cores das arestas nas Figuras 19 e 20, que estão bem distribuídos através da rede. Também, as cargas estão distribuídas de forma similar aos estados LE e HE, como podemos observar na Figura 19(d) assim como pelo desbalanço de carga mostrado na Figura 16.

Nesses estados, os termos *through-bond* e a interação partícula-partícula da Equação (4.1) competem entre eles para obtermos uma interação efetiva entre os diversos pares de sítios da rede. Ademais, a energia cinética das ligações é apreciável somente entre os pares de vizinhos mais próximos.

Estados na região (IV): Por fim, temos uma pequena região transiente de baixa entropia entre os estados (II) HE, o que é mostrado na Figura 16 por uma área azul claro, e que está presente apenas nos diagramas de estados de entropia das redes **Cr** e **Pi**.

Essa região é muito interessante pois apresenta o maior desbalanço de carga entre todos os estados que analisamos. Podemos ver nas Figuras 19(e) e 19(f) que o padrão formado pelas cargas é único quando comparado com os observados anteriormente, pois as cargas estão concentradas nos segundos vizinhos com um baixo b_{ij} entre esse sítios. De fato, esses segundos vizinhos possuem também uma correlação partícula-partícula alta, apesar de terem um sítio sem carga separando dois sítios carregados.

Esses estados possuem uma distribuição de $\{\nu_\alpha\}$ muito próxima aos estados LE. Também em concordância com os estados LE, as correlação partícula-partícula e o termo *through-bond* da Equação (4.1) quase que se cancelam. Porém, contrariamente ao observado naqueles estados, os coeficientes dos orbitais naturais estão concentrados nos sítios que possuem mais carga, Equação (4.8), somente, caracterizando assim estados com uma localização no espaço real, de (possivelmente) partículas efetivamente não interagentes.

4.5 Conclusão

A existência de cargas igualmente distribuídas nas regiões de entropia baixa e alta é uma condição necessária ao modelarmos a distribuição de elétrons π de moléculas reais de PAH (108). Interessantemente, como mostrado na Seção 4.2.2, a região de parâmetros que possui o melhor ajuste em comparação aos resultados de química quântica (funcional da densidade) apresenta uma relação linear entre esses parâmetros. Os mesmos pontos de melhor ajuste de energias mostrados na Figura 14 também são mostrados na Figura 16 com cor branca, onde podemos ver que eles estão na fronteira das regiões de entropia baixa e alta. Uma vez que os estados fora das regiões LE e HE da Figura 16 não possuem as propriedades de cargas igualmente distribuídas, e nem a energia cinética igualmente distribuída entre as bordas da rede, esta região linear limítrofe é bastante peculiar e pode ser alvo de futuros estudos.

A descrição energética de nosso modelo mostrou um erro de poucas kcal/mol de energia do estado fundamental entre todas as moléculas de HAP, incluindo compostos alternantes e não-alternantes. Três moléculas foram selecionadas para serem estudadas com mais detalhes. Uma vez definidas as três redes, representativas da importante classe de compostos aromáticos policíclicos, os autovalores da matriz de densidade de um elétron mostraram-se consistentes entre esses sistemas para vários parâmetros do hamiltoniano, mostrando estados com uma lacuna na distribuição da ocupação, bem como vários estados com características intermediárias.

Então, mostramos que podemos usar a entropia da matriz densidade de um elétron para separar os estados dos sistemas estudados, pois ela descreve as mudanças qualitativas da estrutura eletrônica do nosso modelo ao variar seus parâmetros. Ao variar, os parâmetros do hamiltoniano, as transições entre estados, que são acompanhados por estados qualitativamente diferentes, também são prontamente capturadas pelas mudanças da entropia. Desta forma, identificamos uma região de entropia baixa e outra de entropia alta no espaço dos parâmetros que aparecem em todas as redes estudadas. Os melhores ajustes de energias estão exatamente na região limítrofe das energias dos estados de alta e baixa entropias.

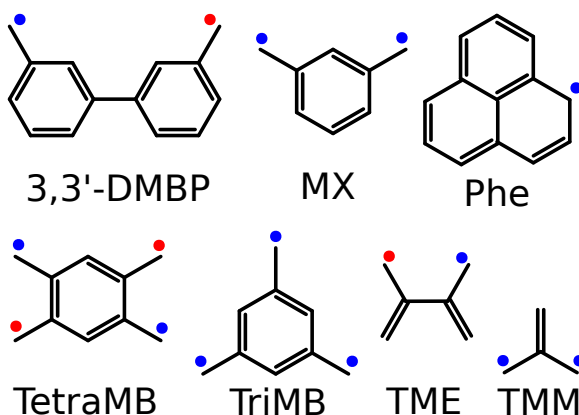
O modelo hamiltoniano que utilizamos, que inclui um novo termo de *hopping* de três sítios, provou ser um bom compromisso entre a complexidade de um novo modelo e a física encontrada. Além disso, a entropia da matriz de densidade uma partícula utilizada para analisar os sistemas parece ser uma ferramenta promissora e confiável para caracterizar esses sistemas finitos de múltiplos anéis.

5 MODELO HAMILTONIANO COM TRÊS PARÂMETROS: SISTEMAS COM SPIN

5.1 Introdução

Neste capítulo, iremos estudar moléculas cujos estados fundamentais não são, necessariamente, singletos de *spin*. Em especial, estaremos interessados na classe dos hidrocarbonetos radicais. Essas moléculas conjugadas não podem ser representadas por uma estrutura de Kekulé, pois possuem alguns centros (átomos) com elétrons desemparelhados. Mostramos na Figura 21 as moléculas que iremos estudar neste capítulo, e que serão descritas em detalhes quando discutirmos nossos resultados.

Figura 21 – Moléculas poli-radicais. Diradicais não-Kekulé não-disjuntos ferromagnéticos **TMM** e **MX** e o triradical **TriMB**. Radicais não-Kekulé disjuntos antiferromagnéticos **TME** and **3,3'-DMBP** and **TetraMB**. Radical poliaromático Phenalenyl (**Phe**). Pontos azuis (vermelhos) indicam a configuração de *spin* esperada $\uparrow$ ($\downarrow$) do estado fundamental desses sistemas.



De forma geral, os hidrocarbonetos radicais são aplicados no estado da arte do estudo da eletrônica molecular orgânica, o que inclui dispositivos fotovoltaicos, válvulas de spin, transistores de efeito de campo e circuitos lógicos. A principal dificuldade na utilização dessas moléculas em aplicações práticas consiste na instabilidade desses sistemas, pois apenas poucos deles são termicamente estáveis o suficiente para serem cristalizados, não são isolantes de Mott e possuem uma clara preferência ao estado de spin necessário (109, 110, 111).

A compreensão e o desenvolvimento dessas aplicações práticas de extremo

interesse requerem um conhecimento aprofundado dos fatores que dominam a física da estrutura eletrônica e dos estados de spin desses sistemas. Para tanto, é necessário utilizarmos ideias que vão além das regras empíricas empregadas na compreensão de moléculas orgânicas mais simples. Antes, porém, devemos fazer uma pequena digressão a respeito dos conceitos básicos utilizados na descrição desses sistemas.

5.1.1 Diradicais

Entre as ideias comumente empregadas na racionalização dos efeitos quânticos observados e esperados para esses sistemas, a mais simples delas consiste em colocar os elétrons em diagramas orbitais, em que eles são representados por setas. Veja, por exemplo, a Figura 22, onde representamos dois elétrons e dois orbitais ϕ_1 e ϕ_2 . Uma seta apontando para cima corresponde a um *spin* de $+1/2$, enquanto que uma seta apontada para baixo corresponde a um *spin* $-1/2$. Por sua vez, admite-se que a estrutura eletrônica atômica é dividida em subcamadas, os chamados blocos S, P, D e F. A subcamada S tem um orbital, a subcamada P três orbitais, a subcamada D cinco orbitais e a subcamada F sete orbitais. Na ausência de campos externos, os orbitais de uma determinada camada são geralmente considerados como degenerados.

De forma geral, a primeira aproximação que podemos fazer para a descrição da função de onda de uma molécula é através do uso de um único determinante de Slater, no caso de estarmos utilizando (o que é frequente) a aproximação de campo médio de Hartree e Fock (112). Vamos considerar um espaço ativo composto por dois orbitais espaciais ϕ_1 e ϕ_2 e dois elétrons. Utilizando uma aproximação orbital, os estados tripletos mostrados esquematicamente nas Figuras 22 (e) e (f) são descritos por uma função de onda $\Psi_{m_s=1}^3$ dada por

$$\Psi_{m_s=1}^3 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)] (\alpha_1\alpha_2) \quad (5.1)$$

e

$$\Psi_{m_s=-1}^3 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\phi_2(2) - \phi_2(1)\phi_1(2)] (\beta_1\beta_2), \quad (5.2)$$

ou seja, podem ser representados como um único determinante de Slater. Porém, a função de onda de um singlete de camada aberta, Figuras 22 (c) e (d), são descritas por

$$\Psi_{m_s=0}^1 = \frac{1}{\sqrt{2}} [\phi_1(1)\phi_2(2) + \phi_2(1)\phi_1(2)] \frac{1}{\sqrt{2}} (\beta_1\alpha_2 - \alpha_1\beta_2) \quad (5.3)$$

que de fato são dadas por dois determinantes

$$\Psi_{m_s=0}^1 = \frac{1}{2} [\phi_1(1)\alpha_1\phi_2(2)\beta_2 - \phi_2(1)\beta_1\phi_1(2)\alpha_2] \quad (5.4)$$

e

$$\Psi_{m_s=0}^1 = \frac{1}{2} [\phi_1(1)\alpha_1\phi_2(2)\alpha_2 - \phi_2(1)\alpha_1\phi_1(2)\beta_2]. \quad (5.5)$$

No caso dos diradicais¹ que estudamos neste capítulo, seus estados fundamentais são descritos relativamente bem por um determinante de Slater, porém, os respectivos estados singletos de camadas abertas necessitam de um tratamento que inclua mais de um determinante. Se feito de modo *ab initio*, esse tipo de procedimento, também chamado de multi-determinante ou multi-configuração, é bastante complicado e custoso.

Para sistemas em que os dois orbitais espaciais ϕ_1 e ϕ_2 estejam separados por uma grande diferença de energia (*gap*), o estado fundamental é geralmente um singlete de camada fechada, como mostrado nas Figuras 22 (a) e (b), de modo que ambos os elétrons estão emparelhados em um dos orbitais².

Figura 22 – Possíveis configurações de *spin* para dois orbitais ϕ_1 e ϕ_2 e dois elétrons ($\uparrow$ e $\downarrow$), com os respectivos números quânticos m_s indicados.

	a)	b)	c)	d)	e)	f)
ϕ_1	—	$\uparrow\downarrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\uparrow$	$\downarrow$
ϕ_2	$\uparrow\downarrow$	—	$\uparrow$	$\downarrow$	$\uparrow$	$\downarrow$
m_s	0	0	0	0	+1	-1

No entanto, quando os orbitais ϕ_1 e ϕ_2 são quase degenerados, o caráter diradical desses sistema é bastante relevante. Nesse caso, as configurações que descrevem singletos de camadas abertas e estados tripletos devem também ser consideradas na descrição desses sistemas. Como o comportamento magnético dessas moléculas está relacionado ao acoplamento ferromagnético (triplete) ou anti-ferromagnético (singlete de camada aberta) dos elétrons desemparelhados, uma descrição multi-determinante do estado fundamental torna-se necessária.

Ao preencher os orbitais com elétrons, algumas regras empíricas são comumente empregadas. Entre elas, duas regras de destaque são comumente utilizadas:

Conceito 5.1 (O Princípio de Aufbau). *Diz que os orbitais com menor energia devem ser preenchidos antes dos orbitais com maior energia.*

Conceito 5.2 (A Regra de Hund). *Foi derivada empiricamente a partir do espectro atômico em 1925 (113). Ela afirma que entre os diferentes multipletos resultantes das diferentes configurações dos elétrons em orbitais degenerados de um átomo, aquele com a maior multiplicidade possui menor energia.*

¹ Definidos como moléculas não-Kekulé que possuem dois centros com elétrons desemparelhados.

² O orbital ocupado com energia mais alta é denominado HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) enquanto que o orbital desocupado com menor energia é chamado de LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

Essa regra foi posteriormente explicada por Slater em termos da repulsão entre os elétrons.³ Especificamente, dois elétrons experimentam uma repulsão eletrônica de Coulomb J_{xy} devido às suas cargas. A magnitude de J_{xy} não depende dos seus spins, mas aumenta quando os elétrons se aproximam. Adicionalmente,

Conceito 5.3 (O Princípio da exclusão de Pauli). *Afirma que um orbital não pode ter dois elétrons com o mesmo número quântico de spin.*

Porém, um problema comum em radicais é sabermos quais orbitais têm maior energia, e em que ordem os orbitais devem ser preenchidos. Quando a energia entre os diferentes orbitais é maior do que a energia de emparelhamento, os elétrons preencherão primeiramente os orbitais de uma determinada camada mais baixa, e somente depois se emparelharão nesses orbitais antes de que uma camada de energia mais alta possa ser preenchida. Como os elétrons tendem a ocupar o estado de energia mais baixo possível, se a energia de emparelhamento é menor do que a diferença de energia dos orbitais, se torna energeticamente mais favorável que os elétrons preencham totalmente os orbitais de baixa energia até que não haja mais estados quânticos restantes.

Em sistemas mais complexos do que alguns átomos ou moléculas simples, a tarefa de determinar quais orbitais serão ocupados e, conseqüentemente, o *spin* final do sistema, é extremamente complexa. As energias relativas entre os diferentes orbitais não são trivialmente obtidas quando estamos considerando moléculas orgânicas (poli)radicais, e os efeitos de interações de muitos corpos podem mudar, de forma bastante considerável, os resultados obtidos com relação ao que esperamos das descrições empíricas.

Para tentar facilitar a descrição desses sistemas, Davidson e Borden propuseram uma classificação alternativa dos orbitais a fim de determinar a multiplicidade do estado fundamental. Eles dividiram os orbitais não ligantes ϕ_1 e ϕ_2 como

Conceito 5.4 (Orbitais disjuntos e não-disjuntos). *Se dois orbitais não possuem átomos em comum e a probabilidade de dois elétrons ocuparem a mesma posição espacial é nula, independentemente de seus spins, eles são chamados de disjuntos. Eles são descritos como não-disjuntos caso contrário.*

Para orbitais disjuntos, a energia de um singlete de camada aberta pode ser comparável à de um singlete, ou até menor.

³ Esse raciocínio foi posteriormente demonstrado ser falso.

5.1.2 Poliradicais

No entanto, todas as classificações e regras empíricas que discutimos acima não são consequência direta da mecânica quântica de muitos corpos. Como tal, elas somente nos fornecem ideias qualitativas dos efeitos de correlação estática e dinâmica, o que limita sua aplicabilidade. Os efeitos quânticos em sistemas tão simples como o mostrado na Figura 22 são uma mistura de *exchange*, cinética, atração nuclear, repulsão eletrônica, relaxamento dos orbitais, tanto no caso de singletos de camadas abertas (multi-determinate) como no de tripletos. Ou seja, uma caracterização precisa do estado fundamental desses sistemas requer métodos e modelos que incluam o máximo possível da física de muitas partículas, mas que sejam também factíveis do ponto de vista computacional.

Nosso interesse no estudo dos hidrocarbonetos poliradicais com estados de *spins* altos ou baixos (*high-spin/low-spin*) se deve a que eles formam a base para a compreensão de muitos poliradicais com alguns dos átomos de carbono sendo substituídos por átomos diferentes, como nitrogênio ou oxigênio (114, 115, 116). O seu caráter poli-radical surge quando alguns elétrons não emparelhados ocupam orbitais moleculares quase degenerados. Este é um traço distintivo importante na estrutura eletrônica dessas moléculas (114, 115, 116), e que tem aplicações em magnetismo de moléculas puramente orgânicas ou moléculas organo-metálicas (117, 118, 119, 120, 121). Os *insights* obtidos com essas moléculas simples nos servirão para melhor entender os efeitos da topologia e as interações eletrônicas existentes em moléculas mais complexas, compostas por diferentes átomos, e também estruturas poliméricas (122, 123). Ocorre, no entanto, que a física e a computação dos *gaps* de energia entre pares de estados magnéticos desses poliradicais orgânicos ainda se apresenta como um desafio, tanto para a química quântica como na modelagem de hamiltonianos.

5.1.3 Os Modelos de Heisenberg e PPP

A principal quantidade que estaremos interessados neste capítulo é a diferença de energia entre os dois autoestados de menor energia de uma dada molécula que tenham diferentes valores de *spin*, que chamaremos de *gap* de *spin*. Geralmente, é necessário empregar técnicas *ab initio* de alto nível para obtermos estimativas acuradas dos *gaps* de *spin* correspondentes. Ocorre que um tratamento quântico preciso dessas moléculas através de métodos de química quânticos que levem em conta os efeitos de correlação entre as muitas partículas que dominam a física desse problema se torna complicado e errático, sendo comum que sejam obtidos resultados distintos a partir da metodologia utilizada. Também, os métodos *ab initio* possuem em geral uma grande dependência com o tamanho do conjunto de bases gaussianas usado para descrever os orbitais moleculares (124). Embora seja possível melhorar a precisão dos

métodos teóricos *ab initio* através da inclusão de melhores aproximações da energia de correlação, isso costuma vir associado a um enorme custo computacional (125).

Do ponto de vista da modelagem hamiltoniana, o modelo de Heisenberg-Dirac baseado no hamiltoniano (126, 127, 128)

$$\hat{H}_{HD} = \sum_{i \neq j} J_{ij} (2\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - 1/2) \quad (5.6)$$

tem um espaço de configurações covalente truncado (129, 130), o que limita sua aplicabilidade. Dessa forma, muitas extensões para esse modelo foram sugeridas de modo a melhorar sua aplicabilidade para sistemas mais gerais (45, 131). Recentemente, alguns bons progressos foram feitos com esses modelos estendidos para o caso de tettraradicaís (45). Da mesma maneira, um procedimento rigoroso para criar hamiltonianos magnéticos alternativos foi também elaborado por Malrieu (131) *et al.* Muito embora esses modelos estendidos de Heisenberg sejam eficazes na descrição de moléculas fortemente correlacionadas, eles não são adequados para caracterizar sistemas fracamente correlacionados (45). Além disso, modelos estendidos costumam levar a expressões que são de difícil compreensão, enquanto que, de fato, não chegam a fornecer novos *insights* sobre a física do problema (45).

Em contraste, o modelo de Hubbard (132) baseado no hamiltoniano

$$\hat{H}_{Hub} = \sum_{\sigma < i,j >} -t (\hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma} + hc) + \sum_k U \hat{n}_{k\uparrow} \hat{n}_{k\downarrow} \quad (5.7)$$

pode descrever os estados de carga e o *spin* de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH, *polycyclic aromatic hydrocarbons*) (95), bem como radicais (45), embora ao custo de um espaço de configuração muito grande, o que limita sua aplicabilidade. Ademais, o parâmetro U desse modelo não é facilmente transferível entre diferentes moléculas (45, 95). Uma melhoria em relação ao modelo Hubbard é alcançada com o modelo hamiltoniano de Parisian-Parr-Pople (PPP) (41, 133), que é mais eficaz na descrição de moléculas de PAHs (95, 108). Alguns estudos recentes mostraram que o modelo PPP possui um conjunto de parâmetros que é de algum modo mais transferível entre diversos sistemas que o modelo de Hubbard, muito embora sofra dos mesmos problemas relativos a um custo computacional desfavorável.

Nosso objetivo neste capítulo é apresentar um modelo alternativo aos descritos nos dois parágrafos anteriores, e que seja aplicável à descrição da física básica do moléculas π -conjugadas poli-radicaís. O modelo a ser proposto utiliza somente dois parâmetros livres, e adicionalmente é construído com base em uma hipótese de setores de *spin* não interagentes, associado às densidades dos setores $\uparrow$ e $\downarrow$, o que produz uma redução considerável no número de estados de bases necessários para diagonalizar o hamiltoniano. A eficácia deste modelo se deve à presença de um novo termo *through-bond* de três sítios no modelo hamiltoniano, que não aparece nos

modelos semelhantes aos de Heisenberg e Hubbard, ou em qualquer outro modelo que conheçamos. Ainda assim, esse termo não apenas é dado por uma expressão fácil de entender, como também é facilmente interpretável. Nossos resultados serão avaliados pela comparação com cálculos quantitativos de química quântica *ab initio* relatados na literatura, com o nosso modelo prevendo valores muito bons para os *gaps* de *spin* de cada molécula considerada. Além disso, usamos um único conjunto de valores de parâmetros para descrever **todas** as moléculas, em uma indicação da aplicabilidade do modelo a outros problemas similares.

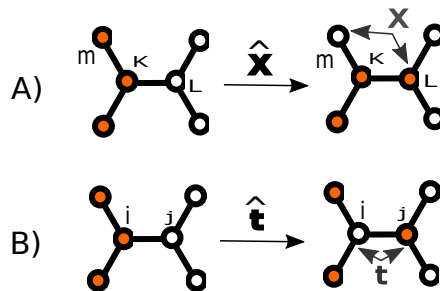
5.2 Modelo hamiltoniano

Nosso hamiltoniano modelo é expresso na forma

$$\hat{H} = \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} \left[\sum_{\langle i,j \rangle} \left(-t \left(\hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma} \right) + V \hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{j\sigma} \right) + \sum_{\langle l,(k),m \rangle} X \left(\hat{c}_{l\sigma}^\dagger \hat{n}_{k\sigma} \hat{c}_{m\sigma} + \hat{c}_{m\sigma}^\dagger \hat{n}_{k\sigma} \hat{c}_{l\sigma} \right) \right], \quad (5.8)$$

em que $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger$ ($\hat{c}_{j\sigma}$) é o operador de criação (destruição) fermiônico para o spin σ no sítio i , que obedece às relações de anti-comutação $\{\hat{c}_{i\sigma}, \hat{c}_{j\bar{\sigma}}^\dagger\} = \delta_{ij}\delta_{\sigma\bar{\sigma}}$, e $\hat{n}_{i\sigma} = \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}$ é o operador número.

Figura 23 – Representação da ação dos operadores $\hat{X}$, A), e $\hat{t}$, B), no estado inicial (coluna da esquerda) com três partículas com $\uparrow$ ou $\downarrow$ do setor *spin* singlete da molécula **TME**. Os estados resultantes estão descritos na coluna da direita. Observe que o operador *through-bond* $\hat{X}$ mantém um par de sítios adjacentes (pontos vermelhos) ocupados, enquanto que o *hopping* direto entre primeiros vizinhos pode criar buracos (pontos brancos).



O primeiro termo, que é proporcional ao parâmetro t , corresponde ao mecanismo de *hopping* $\hat{t}$ entre primeiros vizinhos (NN, *nearest neighbors*), enquanto que o termo proporcional ao parâmetro V é a interação entre primeiros vizinhos da carga $\hat{n}_{i\sigma} \hat{n}_{j\sigma}$ das partículas de mesmo *spin* σ . O último termo, proporcional ao parâmetro X é um operador de *hopping* estendido $\hat{X}$, onde dois segundos-vizinhos mais próximos, chamados $\langle\langle l, m \rangle\rangle$, estão conectados por um sítios intermediário (k) compartilhado entre eles; veja Figura 23(A).

Apesar de que o mecanismo de *hopping tight-binding* ser amplamente utilizado, não temos conhecimento do uso desses dois últimos termos da Equação (5.8) em qualquer modelo hamiltoniano semelhante. A característica chave de nosso hamiltoniano requer a não interação entre os setores $\uparrow$ e $\downarrow$ de *spin*. Esses setores de *spin* independentes distinguem fundamentalmente nosso modelo dos modelos similares aos de Hubbard, enquanto permitem a diagonalização separada da Equação (5.8) para um tipo de *spin* de partículas ($\uparrow$ e $\downarrow$) por vez, com a posterior combinação dos dois setores de *spin*, para obtermos o *spin* total desejado. Isso reduz consideravelmente o número de estados de base e o esforço computacional necessário para descrever um dado sistema, o que permite que a aplicação da Equação (5.8) seja estendida para o caso das moléculas maiores.

Nós podemos observar na Figura 23(B) que a ação do operador $\hat{t}$ cria estados com buracos, enquanto que a ação do operador $\hat{X}$, Figura 23(A), sempre mantém um conjunto de dois sítios NN ocupados. A essa característica do operador $\hat{X}$ de sempre manter dois sítios NN conectados, chamaremos de *through-bond hopping*. Observe que o fato de termos os dois sítios NN ocupados também implica em um valor não nulo do operador $\hat{V}$, sendo a competição entre esses dois operadores uma característica fundamental no projeto do nosso modelo.

De uma perspectiva computacional, os operadores da Equação (5.8) podem ser representados sobre forma de matrizes, usando a base do espaço Fock formada pelos estados com um número fixo de partículas, sem o requerimento de qualquer outra restrição de simetria. Nossa estratégia para obter o estado fundamental é baseada em uma diagonalização exata da representação matricial do hamiltoniano. Para isso, o método Lanczos com reinício implícito (11, 134) foi usado para obtermos os 25 menores auto-valores e os respectivos auto-vetores para os maiores sistemas, sendo um método direto padrão simples utilizado para o caso das moléculas menores.

5.3 Moléculas estudadas e metodologia

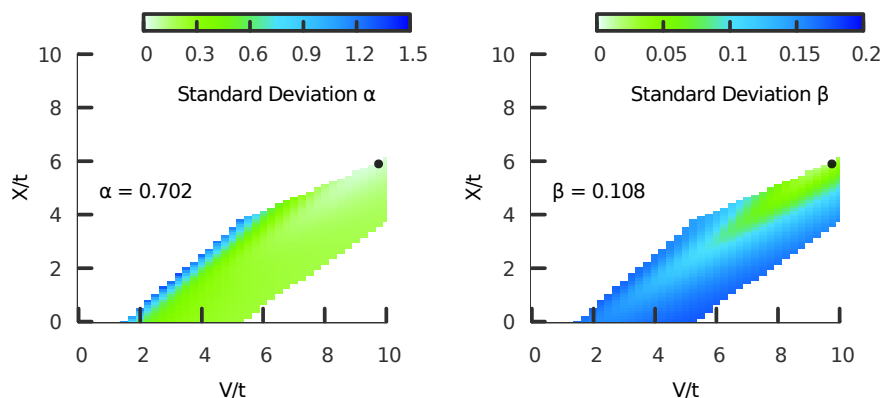
As moléculas estudadas neste capítulo estão mostradas esquematicamente na Figura 21. Elas representam um desafio tanto do ponto de vista experimental, quanto no tratamento por métodos *ab initio*. De fato, da perspectiva da química quântica, só recentemente foram obtidas previsões com boa acurácia para a estrutura eletrônica de algumas delas. *Ao melhor do nosso conhecimento, modelos hamiltonianos que as descrevam de forma precisa são inexistentes.* A física dessas moléculas poli-radicaís é dominada somente por seus elétrons (orbitais) π .

Devido às especificidades de cada molécula, que possuem diferentes estados eletrônicos e representam desafios diversos do ponto de vista experimental e

computacional, nós iremos descrever seus detalhes abaixo, quando também apresentaremos nossos resultados. Dessa forma, podemos nos concentrar nos resultados principais do modelo, e posteriormente discutir os problemas relativos a cada uma dessas moléculas.

A metodologia inicial que nós adotamos foi a busca por valores dos parâmetros dados na Equação (5.8) para as moléculas **TMM**, **TriMB**, and **TME**, mostradas na Figura (21), que dão resultados qualitativamente de acordo com os obtidos por cálculos *ab initio* de química quântico com respeito somente à multiplicidade de *spin* do estado fundamental e do primeiro estado excitado. As moléculas restantes são utilizadas como um conjunto de teste da aplicabilidade mais geral de nosso modelo. A razão entre os parâmetros $0 < V/t < 10$ e $0 < X/t < 15$ foi variada em passos de 0.25 e 0.01, respectivamente. Este rastreo inicial revelou que apenas uma área restrita dos parâmetros, como indicado na Figura 24, tem o comportamento físico esperado das multiplicidades de *spin* do estado fundamental e do primeiro estado excitado. Esta área marcada na Figura 24 é robusta, no sentido de que permanece quase inalterada quando um conjunto diferente de moléculas de referência é escolhido, sendo ele limitado pelo ponto $V/t = 10.0$ e $X/t = 6.1$, que corresponde ao canto superior direito da área demarcada na Figura 24.

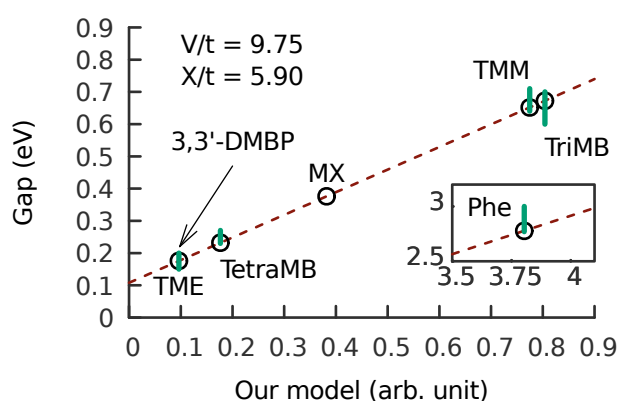
Figura 24 – Valores da razão de parâmetros do hamiltoniano modelo, onde temos o comportamento físico esperado do estado fundamental e do primeiro estado excitado para as moléculas **TME**, **TMM** e **TriMB**. Uma função linear $f(x) = \alpha x + \beta$ foi usada para converter as unidades arbitrárias de nosso modelo em unidades de elétron-volt. As figuras mostram o desvio padrão dos *gaps* de *spin* ajustados. O círculo preto em $V/t = 9.75$ e $X/t = 5.90$ é o ponto escolhido para fazer a análise quantitativa descrita no texto.



5.3.1 Resultados

Ao realizar uma comparação quantitativa, temos o problema básico da escolha da conversão da escala arbitrária do nosso modelo para as unidades utilizadas na

Figura 25 – As barras verticais são guias visuais para o intervalo de *gaps* previstos usando métodos de química quântica *ab initio* encontrados na literatura (ver texto). Os resultados do nosso modelo estão marcados com círculos. A linha tracejada é a conversão linear ajustada $f(x) = 0.702x + 0.108$ das unidades arbitrárias de nosso modelo para elétron-volts (veja também a Figura 24). O *gap* previsto por nosso modelo para **TME** e **3,3'-DMBP** estão superpostos, mas a barra vertical se refere à molécula **TME**. A ausência de valores de referência para **MX** se deve à grande variação entre as diferentes previsões teóricas. O *inset* mostra nosso resultado para a molécula **Phe**.



química quântica. Para isso, uma função linear simples foi ajustada para converter a escala de energia arbitrária de nosso modelo para os *gaps* de referência dados em unidades de elétron-volts, ver Figura 25. Nós escolhemos esses valores de referência com base em previsões de cálculos de química quântica *ab initio* relatados na literatura; uma discussão mais detalhada é feita quando descrevermos cada molécula abaixo. Na verdade, os valores específicos dessas energias de referência não são essenciais, e pequenas variações de seus valores deixam nossos resultados pouco alterados, desde que sejam usados valores razoáveis para os *gaps*.

A função linear utilizada para a conversão dos *gaps* é dada por $f(x) = \alpha x + \beta$, em que x são as energias do nosso modelo e $f(x)$ são os valores convertidos a serem comparados com os valores de referência. Esta busca inicial de parâmetros mostra que um desvio padrão de α e β diminuem quando aumentamos os valores dos parâmetros X/t e V/t de nosso modelo, indicando que os valores das energias convertidas são melhorados com respeito aos valores de referência. A região colorida na Figura 24 revela que esse comportamento é robusto, de modo que tanto α quanto β reduzem monotonamente seus desvios para os mesmos parâmetros. De fato, as energias de referência usadas para ajustar $f(x)$ não alteram a estrutura qualitativa da Figura 24, desde que sejam utilizados *gaps* de referência razoáveis. O ponto preto na Figura 24 marca os valores $V/t = 9.75$ e $X/t = 5.90$, que iremos utilizar em nossa análise quantitativa. Este ponto está exatamente na região de desvio mínimo dos valores de referência para ambos os parâmetros $\alpha = 0.702$ e $\beta = 0.108$. A seguir, devemos focar

nesses parâmetros para a discussão que se segue. Note que um mesmo conjunto de valores dos parâmetros é usado para todas as moléculas, o que é uma indicação da transferibilidade e robustez do nosso modelo para diferentes radicais de PAHs orgânicos.

5.4 Discussão

5.4.1 TME

A primeira molécula analisada é o tetrametileneetano (*Tetramethyleneethane*, **TME** na Figura 21), que é o diradical *disjunto não-Kekulé* mais simples, tem um estado fundamental singleto que viola a regra de Hund (135). Como uma molécula não-Kekulé, **TME** não pode ser representada por uma estrutura de ligação de valência onde os elétrons são deslocalizados por uma rede de duplas ligações conjugadas. Este trabalho considera apenas um ângulo de torção zero (ou ângulo diedral), ou seja, todos os átomos estão no mesmo plano e a simetria da molécula corresponde ao grupo D_{2h} .

Descobrir a natureza do estado fundamental eletrônico deste diradical se provou desafiador tanto do ponto de vista experimental quanto teórico. Experimentalmente, o ângulo de torção não é zero, dificultando a comparação dos resultados da teoria com os experimentais. Um experimento utilizando a técnica *Ion photoelectron spectroscopy* (136) (IPS) relatou um estado fundamental singleto, o que contradiz um resultado anterior baseado em ressonância paramagnética de elétrons, que encontrou um estado fundamental tripleto (137).

Usando o conjunto de bases cc-pVTZ, os métodos RHF, PBE0 e MP2 dão um estado fundamental tripleto para este sistema, enquanto que o método CCSD(T) fornece estados singletos e tripletos quase degenerados (138). O método CASPT2, mais acurado, dá um estado fundamental singleto que fica de 0,15-0,20 eV abaixo do estado tripleto dependendo do espaço ativo e do conjunto de bases usado (138). O método NEVPT2 também prediz um estado fundamental singleto em aproximadamente 0,20 eV abaixo do primeiro estado tripleto (139).

Como os setores de *spins* $\uparrow$ e $\downarrow$ do nosso modelo são não interagentes, os 6 elétrons π desse sistema foram descritos usando nosso hamiltoniano para a rede correspondente à molécula **TME**, com 4, 3 e 2 partículas participantes correspondendo a apenas 15, 20 e 15 estados de Fock, respectivamente. Os estados singletos são dados por uma combinação de energias do setor de 3 partículas, com o estado tripleto correspondendo a uma combinação dos setores de 4 e 2 partículas. Observe que, mesmo que diagonalizemos a Equação (5.8) com todos os setores de *spin* ao mesmo tempo (isso não é necessário porque nosso modelo conserva o número total de

partículas), o número total de estados de base é apenas 50, em contraste com os $20 \cdot 20 + 15 \cdot 15 = 625$ estados exigidos pelos modelos semelhantes aos de Hubbard para descrever os mesmos setores de *spin*.

Após a diagonalização da Equação (5.8), nosso modelo descreve corretamente um estado fundamental singleto. O primeiro estado tripleto está imediatamente acima do estado fundamental e não é degenerado. As energias de cada termo na Equação (5.8) são mostradas na Tabela 5, onde podemos observar que o termo do setor de *spin* não interagente permanece praticamente inalterado para os estados singleto e tripleto, ao passo que a parte do setor de *spin* que interage é de fato responsável pela diferença física entre esses estados. Além disso, prevemos um *gap* de 0,18 eV, que está no intervalo dos resultados de cálculo *ab initio*; ver Figura 25.

5.4.2 TMM

O trimetilenmetano (*Trimethylenmethane*, **TMM** na Figura 21) tem quatro elétrons π e um estado fundamental tripleto. Wenthold, em 1996, (140) obteve um *gap* de energia de 0,79 eV, que foi posteriormente atribuído à segunda excitação desta molécula. Uma previsão teórica por Slipchenko e Krylov (141) e trabalhos recentes baseados em *interação de configuração* (142) mostraram que o conjunto de bases usado nos cálculos de química quântica tem uma forte influência sobre os *gaps* de energia teóricos obtidos, assim como a metodologia considerada (143), sendo os valores obtidos na faixa de 0.64–0.71 eV para a primeira transição e 0.74–0.87 eV para a transição do segundo estado excitado (142).

Nossos resultados para esta molécula são um estado fundamental tripleto e um primeiro estado excitado que é singleto de spin e tetra-degenerado, ver Tabela 5. Em contraste com a outra molécula discutida acima, as energias dos termos interativos do hamiltoniano apresentam uma forte variação crescente por um fator de aproximadamente três (veja a Tabela 5), enquanto que, em comparação, o termo não interativo reduz o seu valor por uma pequena quantidade. O intervalo de energia obtido após o ajuste linear é 0.65 eV, que também concorda com o resultado previsto a partir de estimativas por métodos de químicas quânticas para a primeiro *gap* (143, 142).

5.4.3 MX, TriMB e TetraMB

O 1,3,5-trimetilenbenzeno (*1,3,5-Trimethylenebenzene*, **TriMB** na Figura 21) é a base de muitos poli-radicais de alto *spin* descritos na literatura e tem um estado fundamental que é um *spin* quarteto (116, 144). Com poucos experimentos disponíveis, essa molécula foi recentemente estudada usando espectroscopia com isolamento em matriz (145). Os cálculos teóricos baseados em CASSCF e CASPT2N encontraram um

gap adiabático de energia entre os estados dubleto e quarteto de 0.6–0.7 eV (146, 147), o que foi corroborado em um trabalho recente baseado na metodologia DDCI CAS(3,3) (148).

Mostramos na Tabela 5 que o nosso modelo hamiltoniano prediz corretamente um estado fundamental tipo quarteto, com um estado dubleto de spin duplamente degenerado imediatamente acima. Sabe-se que esses estados excitados duplamente degenerados são de fato um par Jahn-Teller (144, 145). O *gap* de energia previsto por nosso modelo é de 0,67 eV, o que também é compatível com os valores obtidos por métodos de química quântica, como descrito no parágrafo anterior.

O m-Xylylene (**MX** na Figura 21), também conhecido como metabenzoquinodimetano, tem um estado fundamental tripleto. Ele é um dos diradicais mais importantes, fornecendo *insights* necessários para o entendimento de sistemas mais complexos (149, 150).

Uma caracterização antiga feita por Platz (151) *et al.* usando ESR mostrou evidências de um estado fundamental tripleto, o que foi posteriormente confirmado (152). O valor experimental do *gap* tripleto-singlete é 0.41 eV (9.6 ± 0.2 kcal/mol). A ordem dos estados eletrônicos é corretamente prevista a partir de argumentos qualitativos, bem como por cálculos *ab initio* e métodos baseados na teoria do funcional da densidade, mas o *gap* de energia está se provando muito difícil de estimar (115, 150). Cálculos do tipo CASPT2 (153) previram um *gap* adiabático de 0,5 eV e os diversos métodos do tipo multi-referência de muitos corpos não fornecem nenhuma aproximação adicional com relação ao valor obtido pelo experimento (150), apesar da considerável variação no tipo de metodologia utilizada. Esta é a razão pela qual na Figura 25 não desenhamos uma barra vertical correspondente, e mostramos apenas o valor do *gap* previsto por nós.

O estado fundamental obtido com a Equação (5.8) é um tripleto, com um estado singlete imediatamente acima dele. Esta molécula tem um *gap* de *spin* de tamanho intermediário em comparação com outros deste trabalho, com um valor previsto de 0,38 eV. Felizmente, esse valor é apenas 0,03 eV abaixo do obtido a partir do experimento, o que de fato é uma previsão melhor do que muitas estimativas da química quântica (150).

TetraMB foi a primeira molécula encontrada que pode ser descrita como disjunta e não-Kekulé e também que viola a regra de Hund (154). Prevemos um *gap* de 0,23 eV, com um estado fundamental singlete, seguido por um estado singlete duplamente degenerado, depois outro estado singlete e, finalmente, o primeiro estado tripleto; veja Tabela 5. As previsões obtidas por métodos CASSCF e CASPT2N de Hrovat e Borden (155) resultaram em um *gap* de energia de 0.22–0.26 eV (154). Portanto, nosso resultado para *gap* de energia corrobora totalmente a predição teórica da química

Tabela 5 – Estrutura eletrônica representada pelas energias de cada termo no hamiltoniano para todas as moléculas, calculadas em $V/t = 9.75$ e $X/t = 5.90$. O estado fundamental é rotulado por 1 e os estados excitados por números crescentes, com a respectiva degenerescência indicada entre parênteses. Também mostramos o valor esperado do componente z do *spin* $\langle S_Z \rangle = 1/2 \langle \sum_k^N \hat{n}_{k\uparrow} - \hat{n}_{k\downarrow} \rangle$ assim como nossa estimativa para o *gap* de spin ajustado como descrito no texto e na Figura 25.

Estado	$\langle S_Z \rangle$	Gap (eV)	$\langle -1.0\hat{t} \rangle$	$\langle 9.75\hat{V} \rangle$	$\langle 5.90\hat{X} \rangle$
TMM					
1	1.0	–	-2.442670	0.858377	-0.519428
2 (4)	0.0	0.65	-2.317030	2.502041	-1.514056
TME					
1 (4)	0.0	–	-4.743549	3.197755	-2.345680
5	0.0	0.18	-4.721297	4.306811	-3.380465
MX					
1	1.0	–	-7.834366	12.635298	-11.443846
2	0.0	0.38	-8.237676	14.120934	-12.144212
TriMB					
1	1.5	–	-7.765113	10.462697	-9.431934
2 (2)	0.5	0.67	-8.249382	13.392391	-11.073300
TetraMB					
1	0.0	–	-9.909312	13.129138	-11.322499
2 (2)	0.0	–	-9.893638	13.392710	-11.592160
4	0.0	–	-9.877964	13.656282	-11.861820
5	1.0	0.23	-9.927434	14.786886	-12.785534
3,3'-DMBP					
1	0.0	–	-15.989330	31.744048	-29.275513
2 (2)	0.0	–	-15.965735	31.881703	-29.428034
4	0.0	–	-15.942141	32.019359	-29.580556
5	1.0	0.18	-16.084022	32.833646	-30.172780
Phe					
1	0.5	–	-16.858519	39.470016	-36.504265
9 (2)	0.5	2.78	-14.299265	41.958610	-37.748587

quântica, bem como o estado fundamental singleto obtido em experimentos (156).

5.4.4 3,3'-DMBP e Phenalenyl

Com base em um composto químico análogo, o *gap* singleto-triplete do diradical **3,3'-DMBP**, mostrado na Figura 21, foi previsto experimentalmente (114, 157) como tendo um *gap* de ≈ 0.1 kcal/mol. No entanto, a nossa estimativa é consideravelmente maior, ≈ 4 kcal/mol (0.18 eV), ver Tabela 5, sendo próximo do valor obtido para o **TME**. Esta discrepância pode ser atribuída à metodologia experimental adotada, que foi a inferência do *gap* do **3,3'-DMBP** a partir de uma molécula análoga.

Isto se torna mais claro a partir da comparação do **TME**, com a previsão teórica

de um *gap* de ≈ 4 kcal/mol. Um análogo químico 2,3-dimetileneciclohexano-1,4-dil (DMCHD) foi medido como tendo um *gap* de apenas $\approx 0,002$ kcal/mol (114).

Logo, não podemos comparar diretamente um composto químico relacionado para estimar o *gap* de *spin*, e assim, em comparação com a previsão teórica para a molécula **TME**, e as outras moléculas consideradas neste estudo, nossa estimativa parece ser confiável.

Quando utilizamos modelos semelhantes ao de Hubbard, o **3-3'-DMBP** é descrito por um grande espaço de Hilbert, de aproximadamente $20 \cdot 10^6$ estados. Com o nosso modelo, precisamos apenas de $3003 + 3432 + 3003 = 9438$ estados de base para os respectivos setores de 6, 7 e 8 partículas para descrever os estados singletos e tripleto deste sistema.

Por sua vez, o radical PAH condensado Phenalenyl (**Phe** na Figura 21) é um candidato promissor como um novo material avançado (158, 159, 160) para aplicações que envolvam a gravação de estados quânticos baseados em *spin*. Seus estudos *ab initio* são desafiadores devido aos seus 13 elétrons π , o que torna o custo computacional bastante elevado. Com o nosso modelo, podemos descrever o estado fundamental dubleto dessa molécula radical usando dois setores, um com 7 ($\uparrow$) partículas e o outro com 6 ($\downarrow$) partículas, com apenas 3432 base no espaço de Fock. Em um trabalho recente (158), a predição do *gap* utilizando a metodologia CAS(7,7) MR-CISD para o estado fundamental e o primeiro estado duplamente degenerado foi de 2.78–3.08 eV, dependendo do conjunto de bases utilizado. Considerando os 7 elétrons como o espaço ativo da computação *ab initio*, comparamos o resultado de nosso modelo para o primeiro estado de excitação duplamente degenerado do setor de 7 partículas, o que proporcionou uma diferença de 2.78 eV, um valor concordante com o intervalo de valores obtidos da literatura, ver Tabela 5 e o detalhe da Figura 25.

5.5 Conclusões

Vemos então que nosso modelo se revelou robusto, com parâmetros transferíveis que são amplamente aplicáveis às diversas situações químicas estudadas nesse capítulo. Estudamos radicais, diradicais e triradicais, com configurações químicas muito desafiadoras, bem como um radical poliaromático, com resultados muito promissores.

Assim, fomos capazes de construir um modelo hamiltoniano muito simples, com apenas dois parâmetros livres, e um novo mecanismo de *hopping through-bond*, assumindo as hipóteses da não-interação entre as densidades $\uparrow$ e $\downarrow$ de carga. Nós mostramos que os melhores valores para as duas razões dos parâmetros livres de nosso modelo são dados de forma robusta por $V/t = 9.75$ e $X/t = 5.90$. Ao usarmos uma função linear simples $f(x) = \alpha x + \beta$ para converter os valores de *gap* de energia

das unidades arbitrárias de nosso modelo para elétron-volts, fornecidos por métodos de cálculo *ab initio*, existentes na literatura. Os parâmetros ajustados são dados por $\alpha = 0.702$ e $\beta = 0.108$. Os *gaps* convertidos previstos por nosso modelo de 0.65 eV para **TMM**, 0.18 eV para **TME**, 0.38 eV para **MX**, 0.67 para **TriMB**, 0.23 eV para **TetraMB**, 0,18 eV para **3,3'-DMBP** e 2.78 eV para **Phe** estão de acordo com os dados na literatura para todas as moléculas consideradas. Além disso, nosso modelo representa uma enorme economia computacional em comparação com os modelos similares aos de Hubbard, o que permite que ele seja aplicado no estudo de grandes sistemas moleculares.

Uma desvantagem do nosso método é que ele nos dá apenas uma descrição qualitativa das densidades de *spin* e carga em cada sítio (à semelhança do que acontece em modelos similares ao de Hubbard (108)), assim como a interações com elétrons σ não é considerada. Porém, alguns resultados preliminares que obtivemos indicam que a inclusão de termos locais no hamiltoniano e uma consideração de uma correção perturbativa devido à interação dos setores $\uparrow$ e $\downarrow$ de *spin* pode resolver esses problemas, o que pode ser alvo de estudos futuros. Além disso, uma questão em aberto é a inclusão de um mecanismo que descreva a substituição dos átomos de carbono por hetero-átomos, e suas conseqüências sobre a estrutura eletrônica (161) desses sistemas.

6 CONCLUSÕES GERAIS E PERSPECTIVAS

Nesta tese, estudamos os compostos aromáticos, uma classe especial dos hidrocarbonetos, isto é, moléculas formadas por átomos de hidrogênio e carbono. Nas moléculas aromáticas, os átomos de carbono estão dispostos em estruturas cíclicas. Para esse estudo, um modelo hamiltoniano discretizado em uma rede foi adotado.

No Capítulo 1, introduzimos as técnicas necessárias para a obtenção da representação matricial numérica dos operadores quânticos escritos, com a utilização do formalismo de segunda quantização. Desenvolvemos vários algoritmos, com implementações originais, capazes de realizar a álgebra de férmions e bósons, de modo que, dada uma base no espaço de Fock, pudéssemos obter uma representação matricial do operador hamiltoniano.

Prosseguimos com a diagonalização numérica do hamiltoniano, onde analisamos o uso de diferentes algoritmos. Isso se fez possível devido primeiramente ao caráter esparsa da representação dos operadores, ou seja, o fato de que a maior parte de seus elementos são zeros, o que nos possibilita utilizar algoritmos diferentes das rotinas "diretas" comumente utilizadas. Ademais, como consequência da complexidade exponencial do problema de férmions interagentes, temos de lidar com uma quantidade muito grande de bases. Isso implica na construção de matrizes com dimensões que são impossíveis de serem tratadas pelo uso de algoritmos "diretos" comuns.

A diagonalização do hamiltoniano requer a utilização de algoritmos específicos para matrizes esparsas de grandes dimensões. Em nossos testes preliminares, o procedimento que levou aos melhores resultados foi o algoritmo de Lanczos com reinício implícito, e que foi descrito no Capítulo 1. Assim, optamos por utilizar uma implementação já existente para esse algoritmo, mesmo considerando que a nossa versão levava a resultados satisfatórios.

Ressaltamos que um diferencial da arquitetura computacional construída durante a produção dos resultados desta Tese se dá pela possível utilização simultânea de operadores fermiônicos e bosônicos no mesmo modelo, mas com uma representação computacional dos operadores sendo feita de forma bastante simples. Isso se deve à linguagem computacional adotada, Lua, que pode ser compreendida mesmo por não especialistas, o que permite sua difusão por um maior número de pesquisadores de diferentes áreas científicas. Destacamos também que uma álgebra "fracionária"

pode ser utilizada, o que expande bastante o espectro de possíveis aplicações das implementações que desenvolvemos.

Entre as extensões possíveis deste trabalho, podemos destacar a implementação computacional das funções mais utilizadas, e que consomem mais tempo computacional, em uma linguagem de mais baixo nível. Alguns dados preliminares nos sugerem um ganho de uma ordem de grandeza no tempo de produção das representações matriciais dos operadores. Ademais, seguindo a tendência da arquitetura computacional vigente, podemos estudar a paralelização do algoritmo para ser utilizado em diversos computadores através de redes, ou mesmo através de múltiplos *threads* em um mesmo *chip*.

No Capítulo 2, examinamos de modo qualitativo as propriedades de um modelo hamiltoniano bastante simples, composto por apenas dois termos e um único parâmetro independente. Como sistemas modelo, começamos pelo estudo tanto de hidrocarbonetos alternantes (anulenos e acenos), assim como de hidrocarbonetos não alternantes (pentaleno, azuleno e heptaleno) e os íons aromáticos. Os primeiros resultados deste capítulo dizem respeito às simetrias espaciais dos estados fundamentais desses sistemas, quanto utilizamos um número de férmions compatíveis com a regra de Huckel. Estudamos ainda o modo como varia a energia com relação ao número de partículas em algumas dessas redes. De forma geral, obtemos com o nosso modelo um comportamento que é compatível uma "regra de Huckel" generalizada, já que a formulação original desta regra não se estende à descrição de hidrocarbonetos policíclicos.

A partir da constatação de que o desbalanço de cargas exhibe um máximo bastante característico para todos os sistemas estudados, prosseguimos com o avanço da compreensão desse máximo através de outras medidas. Em particular, apesar da simplicidade do modelo adotado, conseguimos obter a representação de Kekulé/Clar de vários hidrocarbonetos policíclicos aromáticos com a utilização de uma medida também bastante simples exatamente no limite em que o desbalanço de carga possui um máximo. Ao melhor do nosso conhecimento, essa é a primeira vez que, mesmo que de modo qualitativo, essas representações foram obtidas através de uma expressão simples, e não postuladas *a priori*, como nos tratamentos usuais.

Em seguida, mostramos que a segunda derivada da energia de correlação também possui um máximo próximo para os valores dos parâmetros que levam ao máximo de desbalanço de cargas. Como a conjectura de Collins atribui uma relação entre a energia de correlação e a entropia de informação da matriz densidade de uma partícula, prosseguimos com o estudo dessa matriz. Assim, fomos capazes de mostrar que para essa região de valores dos parâmetros de interação a primeira derivada dessa entropia também possui um máximo característico próximo ao máximo do desbalanço

de cargas. Para o caso das moléculas alternantes, em especial, a entropia de uma sub-rede também exibe um pico para esse mesmo valor, revelando que o nosso modelo está conseguindo captar a existência subjacente de uma característica comum a esses sistemas aromáticos. Finalmente, com o modelo que utilizamos conseguimos verificar que a conjectura de Collins parece se aplicar a esses sistemas. Esse é um fato muito importante, pois essa hipótese teórica foi também mostrada ser válida no caso de modelos *ab initio* aplicados a moléculas e átomos. Assim, apesar de muito simples, nosso modelo parece reproduzir boa parte da fenomenologia/representações químicas, assim como alguns fatos interessantes, como a relação entre a entropia da matriz densidade e a energia de correlação.

Os resultados desse capítulo foram publicados no artigo "Entanglement and Electronic Correlation in Polycyclic Aromatic Molecules", Moreira, R.A. & de Melo, C.P. *Braz J Phys* (2017) 47: 575, sob o DOI <https://doi.org/10.1007/s13538-017-0535-7> (162).

No Capítulo 3, continuamos com a mesma estratégia de procurar identificar aspectos gerais dos sistemas estudados, agora com a proposta de inclusão de um terceiro termo no hamiltoniano. Esse termo extra, que pode ser interpretado como um *hopping* correlacionado entre dois segundos vizinhos à carga do sítio central e que está definido em três sítios, se mostrou responsável por obtermos resultados com uma boa concordância quantitativa com os métodos DFT. De um modo geral, os resultados quantitativos corresponderam a um erro de apenas algumas kcal/mol com relação aos resultados de métodos DFT. Deve ser notado que isso foi conseguido, de forma bastante não trivial, com a utilização de apenas um conjunto de parâmetros para TODAS as moléculas/redes estudadas. Ademais, os parâmetros que minimizam o erro com relação às energias DFT pertencem a uma região do espaço dos parâmetros que forma uma reta, indicando uma dependência linear entre os dois parâmetros livres do modelo.

Para entendermos melhor essa dependência linear entre os parâmetros, recorreremos mais uma vez a uma análise qualitativa baseada na matriz densidade de uma partícula. O diagrama de estados correspondente mostrou que essa dependência linear entre os parâmetros do modelo está relacionada com uma região de fronteira entre estados de entropia mínima e estados de entropia máxima. Dos resultados obtidos no Capítulo 2, já sabíamos que a entropia da matriz densidade está relacionada com a energia de correlação, de modo que uma extensão desse trabalho pode ser feita na compreensão dessa região limítrofe de entropia, sua relação com a energia de correlação eletrônica e as propriedades químicas desses compostos aromáticos, que são bastante peculiares, como descrito no Capítulo 2.

Pudemos ainda observar diversas regiões de entropia intermediária da matriz

densidade. Apesar de não descreverem os sistemas químicos, esses estados do espaço de parâmetros fora da região limítrofe podem ser utilizados para uma maior compreensão de efeitos de muitos corpos relacionados à topologia do sistema. Por exemplo, para duas das três redes estudadas, observamos estados que parecem ser localizados no espaço de Hilbert, assim como no espaço real, o que é algo bastante peculiar. Como a dependência entre os parâmetros do modelo se mostrou bastante simples, talvez fica aberta a possibilidade da utilização dessa construção em estudos mais específicos de localização de férmions em redes que representam sistemas químicos reais.

No Capítulo 4, estudamos os hidrocarbonetos que exibem um spin efetivo, ou seja, moléculas que são exemplos de interesse nas áreas relacionadas a magnetos orgânicos e válvulas de spins. Até esse momento só havíamos estudado sistemas em que o spin não era majoritariamente relevante para a descrição dos sistemas químicos. Neste Capítulo, nos concentramos apenas nos aspectos quantitativos desses sistemas, e a fim de obtermos o *gap* de spin correspondente, utilizamos o mesmo modelo do Capítulo 3. Agora, porém, examinamos também os primeiros estados excitados. Essa diferença de energia é a quantidade mais importante para a descrição dessas moléculas, que além de serem de difícil obtenção experimental, demandam cálculos *ab initio* bastante elaborados e muitas vezes impossíveis de serem realizados, o que dificulta a predição das estruturas que possam vir a ser utilizadas em aplicações práticas.

Escolhemos estudar 7 sistemas hidrocarbonetos não-Kekulé como protótipos, em que o estado fundamental varia entre singletos, dubletos e tripletos. Ao final, obtivemos que o modelo de três parâmetros é capaz de reproduzir os gaps de spin de todos os sistemas estudados, com a utilização de apenas um conjunto de parâmetros. Desse modo, nosso modelo se mostrou bastante transferível entre diversos sistemas, uma característica bastante não trivial e, que ao melhor do nosso conhecimento, não relatada na literatura. Ainda, de forma semelhante ao encontrado no Capítulo 3, mostramos que o erro relativo aos gaps de spin descritos na literatura tem um comportamento bastante simples no espaço de apenas dois parâmetros do modelo, sendo restrito a uma região muito bem definida. De fato, o erro diminui de forma monotônica, o que facilita bastante a escolha de um conjunto de parâmetros apropriados para a descrição destes sistemas.

O sucesso até agora obtido através dessa abordagem nos permite pensar em diversas generalizações, dentre elas, sua extensão para o tratamento de sistemas com heteroátomos e ou de interesse para aplicações em spintrônica. A partir desse modelo, achamos também ser possível derivar várias regras empíricas utilizadas para a descrição desses sistemas magnéticos orgânicos, com a possibilidade de

fornecer fundamentos mais quantitativos à essa compreensão, da mesma forma que o obtido quando da descrição das estruturas de Kekulé/Clar discutida no Capítulo 2. Naturalmente, esses tópicos irão requerer estudos mais aprofundados.

É interessante notarmos que os valores numéricos que obtivemos para o termo *hopping* no Capítulo 3, 0.06 Hartree (≈ 1.6 eV) é aproximadamente igual, ($1.6/2 = 0.8$) eV, ao que se obtém experimental para o modelo de Hückel, descrito na Seção 3.2. Ademais, o valor numérico que obtivemos no Capítulo 4 para os sistemas com spin, 0.7 eV, também concorda muito bem com os obtidos para o modelo de Hückel. Esse é um bom indício de que o modelo discutido nesses dois capítulos é fisicamente bem razoável.

Finalmente, escolhemos uma estratégia alternativa baseada na identificação de aspectos gerais e, posteriormente, resultados quantitativos, na construção de um modelo para a descrição de sistemas hidrocarbonetos com e sem spin. Os resultados obtidos se mostraram bastante interessantes e passíveis de várias extensões futuras. Acreditamos ter desenvolvido uma estratégia bastante razoável para a compreensão das propriedades eletrônicas de uma classe importante das moléculas orgânicas, ao mesmo tempo em que foram apresentadas contribuições relevantes em termos de possibilidades técnicas relativas aos algoritmos utilizados na obtenção das autoenergias desses sistemas de grande interesse tanto prático quanto de natureza fundamental.

REFERÊNCIAS

- 1 LANCZOS, C. *An iteration method for the solution of the eigenvalue problem of linear differential and integral operators*. [S.l.]: United States Governm. Press Office Los Angeles, CA, 1950. Citado 2 vezes nas páginas 12 e 23.
- 2 ANTIPOV, A. E.; KRIVENKO, I. *pomerol: 1.1*. 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.5281/zenodo.17900>>. Citado na página 13.
- 3 STEFANUCCI, G.; LEEUWEN, R. V. *Nonequilibrium many-body theory of quantum systems: a modern introduction*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2013. Citado na página 13.
- 4 GRAMSCH, C.; POTTHOFF, M. Lehmann representation of the nonequilibrium self-energy. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 92, p. 235135, Dec 2015. Citado na página 13.
- 5 BAUER, B. et al. The alps project release 2.0: open source software for strongly correlated systems. *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment*, v. 2011, n. 05, p. P05001, 2011. Citado na página 13.
- 6 IERUSALIMSKY, R.; FIGUEIREDO, L. H. D.; FILHO, W. C. Lua-an extensible extension language. *Softw., Pract. Exper.*, Citeseer, v. 26, n. 6, p. 635–652, 1996. Citado na página 16.
- 7 IERUSALIMSKY, R. *Programming in Lua*. [s.n.], 2016. ISBN 8590379868. Disponível em: <<http://www.lua.org/pil/>>. Citado na página 17.
- 8 PAIGE, C. C. Computational variants of the lanczos method for the eigenproblem. *IMA Journal of Applied Mathematics*, IMA, v. 10, n. 3, p. 373–381, 1972. Citado 3 vezes nas páginas 23, 24 e 26.
- 9 PAIGE, C. C. Accuracy and effectiveness of the lanczos algorithm for the symmetric eigenproblem. *Linear algebra and its applications*, Elsevier, v. 34, p. 235–258, 1980. Citado 3 vezes nas páginas 23, 24 e 26.
- 10 ARNOLDI, W. E. The principle of minimized iterations in the solution of the matrix eigenvalue problem. *Quarterly of applied mathematics*, v. 9, n. 1, p. 17–29, 1951. Citado na página 26.
- 11 LEHOUCQ, R. B.; SORENSEN, D. C.; YANG, C. *ARPACK Users Guide: Solution of Large Scale Eigenvalue Problems by Implicitly Restarted Arnoldi Methods*. 1997. Citado 3 vezes nas páginas 26, 28 e 84.
- 12 PAIGE, C. C. Error analysis of the lanczos algorithm for tridiagonalizing a symmetric matrix. *IMA Journal of Applied Mathematics*, IMA, v. 18, n. 3, p. 341–349, 1976. Citado na página 26.
- 13 PARLETT, B. N.; SCOTT, D. S. The lanczos algorithm with selective orthogonalization. *Mathematics of computation*, v. 33, n. 145, p. 217–238, 1979. Citado na página 27.

- 14 GRCAR, J. F. *Analyses of the Lanczos algorithm and of the approximation problem in Richardson's method*. Tese (Doutorado) — University of Illinois at Urbana-Champaign, 1981. Citado na página 27.
- 15 SIMON, H. D. The lanczos algorithm with partial reorthogonalization. *Mathematics of Computation*, v. 42, n. 165, p. 115–142, 1984. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 28.
- 16 SIMON, H. D. Analysis of the symmetric lanczos algorithm with reorthogonalization methods. *Linear algebra and its applications*, Elsevier, v. 61, p. 101–131, 1984. Citado na página 28.
- 17 PARLETT, B. N.; REID, J. K. Tracking the progress of the lanczos algorithm for large symmetric eigenproblems. *IMA Journal of Numerical Analysis*, Oxford University Press, v. 1, n. 2, p. 135–155, 1981. Citado na página 28.
- 18 ANDERSON, E. et al. *LAPACK Users' guide*. [S.l.]: SIAM, 1999. Citado na página 28.
- 19 HERNANDEZ, V.; ROMAN, J. E.; VIDAL, V. Slepz: A scalable and flexible toolkit for the solution of eigenvalue problems. *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, ACM, v. 31, n. 3, p. 351–362, 2005. Citado na página 28.
- 20 WU, K.; SIMON, H. Thick-restart lanczos method for large symmetric eigenvalue problems. *SIAM Journal on Matrix Analysis and Applications*, SIAM, v. 22, n. 2, p. 602–616, 2000. Citado na página 28.
- 21 YAMAZAKI, I. et al. Adaptive projection subspace dimension for the thick-restart lanczos method. *ACM Transactions on Mathematical Software (TOMS)*, ACM, v. 37, n. 3, p. 27, 2010. Citado na página 28.
- 22 EATON DAVID BATEMAN, S. H. J. W.; WEHBRING, R. *GNU Octave version 4.0.0 manual: a high-level interactive language for numerical computations*. [s.n.], 2015. Disponível em: <<http://www.gnu.org/software/octave/doc/interpreter>>. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 37.
- 23 DAVIDSON, E. R. Super-matrix methods. *Computer Physics Communications*, Elsevier, v. 53, n. 1-3, p. 49–60, 1989. Citado na página 29.
- 24 STEWART, G. W. A krylov–schur algorithm for large eigenproblems. *SIAM Journal on Matrix Analysis and Applications*, SIAM, v. 23, n. 3, p. 601–614, 2002. Citado na página 30.
- 25 POLIZZI, E. Density-matrix-based algorithm for solving eigenvalue problems. *Physical Review B*, APS, v. 79, n. 11, p. 115112, 2009. Citado na página 30.
- 26 SANTOS, F. A.; GADÊLHA, H.; GAFFNEY, E. A. Fock space, symbolic algebra, and analytical solutions for small stochastic systems. *Physical Review E*, APS, v. 92, n. 6, p. 062714, 2015. Citado na página 30.
- 27 WATTS, D.; STROGATZ, S. Collective dynamics of small-world networks. *Nature*, v. 393, p. 440, 1998. Citado na página 32.
- 28 ALBERT, R.; BARABÁSI, A.-L. Statistical mechanics of complex networks. *Reviews of modern physics*, APS, v. 74, n. 1, p. 47, 2002. Citado na página 32.

- 29 STREITWIESER, A. *Molecular orbital theory for organic chemists*. [S.l.]: Wiley, 1961. P 489. Citado 3 vezes nas páginas 33, 40 e 43.
- 30 BORDEN, W. T.; N.J., E. C. *Modern molecular orbital theory for organic chemists*. [S.l.]: Prentice-Hall, 1975. P 305. Citado na página 33.
- 31 MOSS, G. P.; SMITH, P. A. S.; TAVERNIER, D. *Glossary of class names of organic compounds and reactivity intermediates based on structure, IUPAC Recommendations 1995*. [S.l.]: In Pure and Applied Chemistry, 1995. v. 67. P 1307. Citado na página 33.
- 32 KRYGOWSKI, T. M. et al. Aromaticity from the viewpoint of molecular geometry: Application to planar systems. *Chemical Reviews*, v. 114, n. 12, p. 6383–6422, 2014. Citado na página 33.
- 33 PEEKS, M. D.; CLARIDGE, T. D.; ANDERSON, H. L. Aromatic and antiaromatic ring currents in a molecular nanoring. *Nature, Nature Research*, v. 541, n. 7636, p. 200–203, 2017. Citado na página 33.
- 34 WANG, Q.; WANG, Z. D.; ZHU, J.-X. Persistent current in disordered aharonov-bohm rings with interacting electrons. *Phys. Rev. B*, v. 54, p. 8101–8106, 1996. Citado na página 33.
- 35 COHEN, A.; BERKOVITS, R.; HEINRICH, A. Persistent currents in continuous one-dimensional disordered rings within the hartreefock approximation. *International Journal of Modern Physics B*, v. 11, n. 15, p. 1845–1863, 1997. Citado na página 33.
- 36 KRUSZEWSKI, J.; KRYGOWSKI, T. Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model. *Tetrahedron Letters*, v. 13, n. 36, p. 3839 – 3842, 1972. ISSN 0040-4039. Citado na página 33.
- 37 BIRD, C. A new aromaticity index and its application to five-membered ring heterocycles. *Tetrahedron*, v. 41, n. 7, p. 1409 – 1414, 1985. ISSN 0040-4020. Citado na página 33.
- 38 KRYGOWSKI, T. M.; CYRANSKI, M. K. Structural aspects of aromaticity. *Chemical Reviews*, v. 101, n. 5, p. 1385–1420, 2001. Citado na página 33.
- 39 OMELCHENKO, I. V. et al. Aromaticity in heterocyclic analogues of benzene: comprehensive analysis of structural aspects, electron delocalization and magnetic characteristics. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, The Royal Society of Chemistry, v. 13, p. 20536–20548, 2011. Citado na página 33.
- 40 HÜCKEL, E. Quantentheoretische beiträge zum benzolproblem. *Zeitschrift für Physik*, v. 70, n. 3, p. 204–286, 1931. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 35.
- 41 PARISER, R.; PARR, R. G. A semi-empirical theory of the electronic spectra and electronic structure of complex unsaturated molecules. i. *J. Chem. Phys.*, AIP, v. 21, n. 3, p. 466–471, 1953. Citado 3 vezes nas páginas 34, 57 e 82.
- 42 PATI, Y. A.; RAMASESHA, S. Exact solution of the ppp model for correlated electronic states of tetracene and substituted tetracene. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 118, n. 23, p. 4048–4055, 2014. Citado na página 34.

- 43 HUBBARD, J. Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, The Royal Society, v. 276, n. 1365, p. 238–257, 1963. ISSN 0080-4630. Citado na página 34.
- 44 CHIAPPE, G. et al. Can model hamiltonians describe the electronelectron interaction in π -conjugated systems?: P4 and graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 27, n. 46, p. 463001, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 57.
- 45 ZHANG, D.; LIU, C. Electronic structures of anti-ferromagnetic tetraradicals: Ab initio and semi-empirical studies. *J. Chem. Theory Comput.*, ACS Publications, v. 12, n. 4, p. 1714–1727, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 82.
- 46 CLAR, E.; SCHOENTAL, R. *Polycyclic hydrocarbons*. [S.l.]: Springer, 1964. v. 2. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 50.
- 47 BENDIKOV, M. et al. Oligoacenes: theoretical prediction of open-shell singlet diradical ground states. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 24, p. 7416–7417, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 57.
- 48 BETTINGER, H. F. Electronic structure of higher acenes and polyacene: The perspective developed by theoretical analyses. *Pure and Applied Chemistry*, v. 82, n. 4, p. 905–915, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 40.
- 49 BOSTRÖM, C.-E. et al. Cancer risk assessment, indicators, and guidelines for polycyclic aromatic hydrocarbons in the ambient air. *Environmental health perspectives*, National Institute of Environmental Health Science, v. 110, n. Suppl 3, p. 451, 2002. Citado na página 34.
- 50 JIANG, D.-e.; SUMPTER, B. G.; DAI, S. Unique chemical reactivity of a graphene nanoribbons zigzag edge. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 126, n. 13, p. 134701, 2007. Citado na página 34.
- 51 RIVERO, P.; JIMENEZ-HOYOS, C. A.; SCUSERIA, G. E. Entanglement and polyradical character of polycyclic aromatic hydrocarbons predicted by projected hartree–fock theory. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 117, n. 42, p. 12750–12758, 2013. Citado na página 34.
- 52 KOLLMAR, H.; STAEMMLER, V. A theoretical study of the structure of cyclobutadiene. *Journal of the American Chemical Society*, v. 99, n. 11, p. 3583–3587, 1977. Citado na página 40.
- 53 SENN, P. A simple quantum mechanical model that illustrates the jahn-teller effect. *Journal of Chemical Education*, v. 69, n. 10, p. 819, 1992. Citado na página 40.
- 54 COPE, A. C.; OVERBERGER, C. G. Cyclic polyolefins. i. synthesis of cyclooctatetraene from pseudopelletierine¹. *Journal of the American Chemical Society*, v. 70, n. 4, p. 1433–1437, 1948. Citado na página 40.
- 55 KRÜGER, J. et al. Decacene: On-surface generation. *Angewandte Chemie*, Wiley Online Library, 2017. Citado na página 40.

- 56 WU, C.-S.; CHAI, J.-D. Electronic properties of zigzag graphene nanoribbons studied by tao-dft. *Journal of chemical theory and computation*, ACS Publications, v. 11, n. 5, p. 2003–2011, 2015. Citado na página 40.
- 57 PURUSHOTHAMAN, B. et al. Innentitelbild: Synthesis and structural characterization of crystalline nonacenes (angew. chem. 31/2011). *Angewandte Chemie*, Wiley Online Library, v. 123, n. 31, p. 7066–7066, 2011. Citado na página 40.
- 58 SOKOLOV, A. Y. et al. Free cyclooctatetraene dianion: Planarity, aromaticity, and theoretical challenges. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 9, n. 10, p. 4436–4443, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 41.
- 59 HANCOCK, R. D.; NIKOLAYENKO, I. V. Do nonbonded h–h interactions in phenanthrene stabilize it relative to anthracene? a possible resolution to this question and its implications for ligands such as 2,2'-bipyridyl. *J. Phys. Chem. A*, v. 116, n. 33, p. 8572–8583, 2012. Citado na página 41.
- 60 JENSEN, M. O.; THORSTEINSSON, T.; HANSEN, A. E. Benzocyclobutadiene: The question of structures, magnetic shieldings, and aromatic character. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 90, n. 2, p. 616–628, 2002. ISSN 1097-461X. Citado na página 41.
- 61 WALSH, T. D.; LONG, R. C. Photochemistry of aromatic ions. photolysis of quaternary anilinium salts. *Journal of the American Chemical Society*, v. 89, n. 15, p. 3943–3944, 1967. Citado na página 44.
- 62 BORDWELL, F. G.; DRUCKER, G. E.; FRIED, H. E. Acidities of carbon and nitrogen acids: the aromaticity of the cyclopentadienyl anion. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 46, n. 3, p. 632–635, 1981. Citado na página 44.
- 63 LEVANDOWSKI, B. J.; HOUK, K. N. Theoretical analysis of reactivity patterns in dielsalder reactions of cyclopentadiene, cyclohexadiene, and cycloheptadiene with symmetrical and unsymmetrical dienophiles. *The Journal of Organic Chemistry*, v. 80, n. 7, p. 3530–3537, 2015. Citado na página 44.
- 64 WÖRNER, H. J.; MERKT, F. Diradicals, antiaromaticity, and the pseudo-jahn-teller effect: Electronic and rovibronic structures of the cyclopentadienyl cation. *The Journal of Chemical Physics*, v. 127, n. 3, 2007. Citado na página 44.
- 65 GHIASI, R. Theoretical study of classical isomers tropylium, azatropylium, phosphatropylium, and arsatropylium cations: structure, properties and aromaticity. *Main Group Chemistry*, v. 7, n. 2, p. 147–154, 2008. Citado na página 44.
- 66 BALABAN, A. T.; ONICIU, D. C.; KATRITZKY, A. R. Aromaticity as a cornerstone of heterocyclic chemistry. *Chemical Reviews*, v. 104, n. 5, p. 2777–2812, 2004. Citado na página 44.
- 67 RASHID, Z.; LENTHE, J. H. van; HAVENITH, R. W. A. Resonance and aromaticity: An ab initio valence bond approach. *J. Phys. Chem. A*, v. 116, n. 19, p. 4778–4788, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 49.
- 68 ARMIT, J. W.; ROBINSON, R. Ccxi.polynuclear heterocyclic aromatic types. part ii. some anhydronium bases. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, Royal Society of Chemistry, v. 127, p. 1604–1618, 1925. Citado na página 49.

- 69 SOLÀ, M. Forty years of clar's aromatic π -sextet rule. *Frontiers in chemistry*, Frontiers Media SA, v. 1, 2013. Citado na página 50.
- 70 BERA, S. et al. Many-body localization characterized from a one-particle perspective. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 115, p. 046603, Jul 2015. Citado 4 vezes nas páginas 52, 58, 65 e 66.
- 71 RAMÍREZ, J. C. et al. Amount of information present in the one-particle density matrix and the charge density. *Physical Review A*, APS, v. 58, n. 5, p. 3507, 1998. Citado na página 52.
- 72 KJÄLL, J. A.; BARDARSON, J. H.; POLLMANN, F. Many-body localization in a disordered quantum ising chain. *Physical review letters*, APS, v. 113, n. 10, p. 107204, 2014. Citado na página 52.
- 73 ESQUIVEL, R. O. et al. Physical interpretation of information entropy: numerical evidence of the collins conjecture. *Physical Review A*, APS, v. 54, n. 1, p. 259, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 54.
- 74 NAGY, A. Shannon entropy density as a descriptor of coulomb systems. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 556, p. 355–358, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 52 e 54.
- 75 COLLINS, D. M. Entropy maximizations on electron density. *Zeitschrift für Naturforschung A*, v. 48, n. 1-2, p. 68–74, 1993. Citado na página 54.
- 76 SAGAR, R. P. et al. Relationships between jaynes entropy of the one-particle density matrix and shannon entropy of the electron densities. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 116, n. 21, p. 9213–9221, 2002. Citado na página 54.
- 77 FLORES-GALLEGOS, N. Informational energy as a measure of electron correlation. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 666, p. 62–67, 2016. Citado na página 54.
- 78 RAMÍREZ, J. C. et al. Jaynes information entropy of small molecules: numerical evidence of the collins conjecture. *Physical Review A*, APS, v. 56, n. 6, p. 4477, 1997. Citado na página 54.
- 79 SITE, L. D. Shannon entropy and many-electron correlations: Theoretical concepts, numerical results, and collins conjecture. *International Journal of Quantum Chemistry*, Wiley Online Library, v. 115, n. 19, p. 1396–1404, 2015. Citado na página 54.
- 80 ANDERSON, P. W. Localized orbitals for molecular quantum theory. i. the hückel theory. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 181, p. 25–32, May 1969. Citado na página 55.
- 81 KIM, M. et al. Correlated electronic structures and the phase diagram of hydrocarbon-based superconductors. *New Journal of Physics*, v. 15, n. 11, p. 113030, 2013. Citado na página 57.
- 82 KARAKONSTANTAKIS, G. et al. Correlations and renormalization of the electron-phonon coupling in the honeycomb hubbard ladder and superconductivity in polyacene. *Phys. Rev. B*, v. 88, p. 224512, 2013. Citado na página 57.

- 83 KATO, T.; KAMBE, T.; KUBOZONO, Y. Strong intramolecular electron-phonon coupling in the negatively charged aromatic superconductor picene. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 107, p. 077001, Aug 2011. Citado na página 57.
- 84 SANTOS, M. C. dos. Electronic properties of acenes: Oligomer to polymer structure. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 74, p. 045426, Jul 2006. Citado na página 57.
- 85 ROTH, F.; KNUPFER, M. Impact of potassium doping on the electronic structure of tetracene and pentacene: An electron energy-loss study. *The Journal of Chemical Physics*, v. 143, n. 15, 2015. Citado na página 57.
- 86 SHIL, S.; ROY, M.; MISRA, A. Role of the coupler to design organic magnetic molecules: Lumo plays an important role in magnetic exchange. *RSC Adv.*, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 105574–105582, 2015. Citado na página 57.
- 87 HORN, S.; LISCHKA, H. A comparison of neutral and charged species of one- and two-dimensional models of graphene nanoribbons using multireference theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 142, n. 5, 2015. Citado na página 57.
- 88 MACHADO, F. B. C.; AQUINO, A. J. A.; LISCHKA, H. The diverse manifold of electronic states generated by a single carbon defect in a graphene sheet: Multireference calculations using a pyrene defect model. *ChemPhysChem*, WILEY-VCH Verlag, v. 15, n. 15, p. 3334–3341, 2014. ISSN 1439-7641. Citado na página 57.
- 89 KORYTÁR, R. et al. Signature of the dirac cone in the properties of linear oligoacenes. *Nat. Comm.*, Nature Publishing Group, v. 5, 2014. Citado na página 57.
- 90 PILEVARSHAHRI, R. et al. Spin transport in higher *n*-acene molecules. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 84, p. 174437, Nov 2011. Citado na página 57.
- 91 CUI, P. et al. Carbon tetragons as definitive spin switches in narrow zigzag graphene nanoribbons. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 116, p. 026802, Jan 2016. Citado na página 57.
- 92 CRAMER, C. *Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*. [S.l.]: Wiley, 2005. ISBN 9780470091838. Citado na página 57.
- 93 MAYHALL, N. J. From model hamiltonians to ab initio hamiltonians and back again: Using single excitation quantum chemistry methods to find multiexciton states in singlet fission materials. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 12, n. 9, p. 4263–4273, 2016. Citado na página 57.
- 94 CHIAPPE, G. et al. Can model hamiltonians describe the electronelectron interaction in π -conjugated systems?: Pah and graphene. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 27, n. 46, p. 463001, 2015. Citado na página 57.
- 95 VERGÉS, J. et al. Fit of pariser-parr-pople and hubbard model hamiltonians to charge and spin states of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Phys. Rev. B*, APS, v. 81, n. 8, p. 085120, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 57 e 82.

- 96 LÖWDIN, P.-O. Quantum theory of many-particle systems. i. physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction. *Phys. Rev.*, v. 97, p. 1474–1489, 1955. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 66.
- 97 PENROSE, O.; ONSAGER, L. Bose-einstein condensation and liquid helium. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 104, p. 576–584, Nov 1956. Citado na página 58.
- 98 LATHIOTAKIS, N. N.; MARQUES, M. A. L. Benchmark calculations for reduced density-matrix functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 128, n. 18, p. 184103, 2008. Citado na página 58.
- 99 KOCH, E.; GOEDECKER, S. Locality properties and wannier functions for interacting systems. *Solid State Communications*, v. 119, n. 2, p. 105 – 109, 2001. ISSN 0038-1098. Citado na página 58.
- 100 LUITZ, D. J.; LAFLORENCIE, N.; ALET, F. Many-body localization edge in the random-field heisenberg chain. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 91, p. 081103, Feb 2015. Citado na página 58.
- 101 RANDI, M. Aromaticity of polycyclic conjugated hydrocarbons. *Chemical Reviews*, v. 103, n. 9, p. 3449–3606, 2003. Citado na página 58.
- 102 CHHAJLANY, R. W. et al. Hidden string order in a hole superconductor with extended correlated hopping. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 116, p. 225303, Jun 2016. Citado na página 59.
- 103 GRIMME, S. et al. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *The Journal of Chemical Physics*, v. 132, n. 15, p. 154104, 2010. Citado na página 61.
- 104 ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 125, n. 19, p. 194101, 2006. Citado na página 61.
- 105 VALIEV, M. et al. Nwchem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Computer Physics Communications*, v. 181, n. 9, p. 1477 – 1489, 2010. ISSN 0010-4655. Citado na página 61.
- 106 KARTON, A. How reliable is dft in predicting relative energies of polycyclic aromatic hydrocarbon isomers? comparison of functionals from different rungs of jacob's ladder. *Journal of Computational Chemistry*, v. 38, n. 6, p. 370–382, 2017. ISSN 1096-987X. Citado na página 62.
- 107 MOTRUK, J. et al. Interaction-driven phases in the half-filled honeycomb lattice: An infinite density matrix renormalization group study. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 92, p. 085147, Aug 2015. Citado na página 66.
- 108 CHIAPPE, G. et al. Can model hamiltonians describe the electron–electron interaction in π -conjugated systems?: Pah and graphene. *J. Phys. Condens. Matter*, IOP Publishing, v. 27, n. 46, p. 463001, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 76, 82 e 92.

- 109 GRILLER, D.; INGOLD, K. U. Persistent carbon-centered radicals. *Accounts of Chemical Research*, v. 9, n. 1, p. 13–19, 1976. Citado na página 77.
- 110 FISCHER, H. The persistent radical effect: a principle for selective radical reactions and living radical polymerizations. *Chemical Reviews*, v. 101, n. 12, p. 3581–3610, 2001. PMID: 11740916. Citado na página 77.
- 111 BLUNDELL, S. J.; PRATT, F. L. Organic and molecular magnets. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 16, n. 24, p. R771, 2004. Citado na página 77.
- 112 SZABO, A.; OSTLUND, N. Modern quantum chemistry, 1996. *Mineola, New York: Dover Publishing*. Citado na página 78.
- 113 KOLLMAR, H.; STAEMMLER, V. Violation of hund's rule by spin polarization in molecules. *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)*, Springer, v. 48, n. 3, p. 223–239, 1978. Citado na página 79.
- 114 GALLAGHER, N. M.; OLANKITWANIT, A.; RAJCA, A. High-spin organic molecules. *J. Org. Chem.*, ACS Publications, v. 80, n. 3, p. 1291–1298, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 81, 90 e 91.
- 115 ABE, M. Diradicals. *Chem. Rev.*, ACS Publications, v. 113, n. 9, p. 7011–7088, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 81 e 89.
- 116 WINKLER, M.; SANDER, W. Triradicals. *Acc. Chem. Res.*, ACS Publications, v. 47, n. 1, p. 31–44, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 81 e 88.
- 117 RATERA, I.; VECIANA, J. Playing with organic radicals as building blocks for functional molecular materials. *Chem. Soc. Rev.*, Royal Society of Chemistry, v. 41, n. 1, p. 303–349, 2012. Citado na página 81.
- 118 LAHTI, P. M. Structure-property relationships for metal-free organic magnetic materials. *Adv. Phys. Org. Chem.*, v. 45, p. 93–169, 2011. Citado na página 81.
- 119 BHATTACHARYA, D. et al. A theoretical study on magnetic properties of bis-tempo diradicals with possible application. *Comp. Theor. Chem.*, Elsevier, v. 1024, p. 15–23, 2013. Citado na página 81.
- 120 BHATTACHARYA, D. et al. Toward molecular magnets of organic origin via anion- π interaction involving m-aminyl diradical: A theoretical study. *J. Phys. Chem. A*, ACS Publications, v. 120, n. 45, p. 9117–9130, 2016. Citado na página 81.
- 121 CHO, D.; KO, K. C.; LEE, J. Y. Quantum chemical approaches for controlling and evaluating intramolecular magnetic interactions in organic diradicals. *Int. J. Quantum Chem.*, Wiley Online Library, v. 116, n. 8, p. 578–597, 2016. Citado na página 81.
- 122 STEENBOCK, T. et al. Influence of radical bridges on electron spin coupling. *J. Phys. Chem. A*, ACS Publications, v. 121, n. 1, p. 216–225, 2016. Citado na página 81.
- 123 REIG, M. et al. Stable all-organic radicals with ambipolar charge transport. *Chem. Eur. J.*, Wiley Online Library, v. 22, n. 51, p. 18551–18558, 2016. Citado na página 81.

- 124 NACHTIGALL, P.; JORDAN, K. Theoretical study of the low-lying triplet and singlet states of tetramethyleneethane: prediction of a triplet below singlet state at the triplet equilibrium geometry. *J. Am. Chem. Soc.*, ACS Publications, v. 115, n. 1, p. 270–271, 1993. Citado na página 81.
- 125 SHERRILL, C. D. Frontiers in electronic structure theory. *J. Chem. Phys.*, AIP, v. 132, n. 11, p. 110902, 2010. Citado na página 82.
- 126 VLECK, J. V. On the theory of antiferromagnetism. *J. Chem. Phys.*, AIP, v. 9, n. 1, p. 85–90, 1941. Citado na página 82.
- 127 HEISENBERG, W. Zur theorie des ferromagnetismus. *Z. Phys.*, Springer, v. 49, n. 9-10, p. 619–636, 1928. Citado na página 82.
- 128 DIRAC, P. A. M. *Quantum mechanics of many-electron systems*. [S.l.], 1929. v. 123. 714–733 p. Citado na página 82.
- 129 MARSHALL, W. *Antiferromagnetism*. [S.l.], 1955. v. 232. 48–68 p. Citado na página 82.
- 130 JR, A. C.; MUNIZ, R.; MILLS, D. Ground state of magnetic dimers on metal surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, APS, v. 94, n. 13, p. 137203, 2005. Citado na página 82.
- 131 MALRIEU, J. P. et al. Magnetic interactions in molecules and highly correlated materials: physical content, analytical derivation, and rigorous extraction of magnetic hamiltonians. *Chem. Rev.*, ACS Publications, v. 114, n. 1, p. 429–492, 2013. Citado na página 82.
- 132 HUBBARD, J. *Electron correlations in narrow energy bands*. [S.l.], 1963. v. 276. 238–257 p. Citado na página 82.
- 133 POPLE, J. A. Electron interaction in unsaturated hydrocarbons. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, Royal Society of Chemistry, v. 49, p. 1375–1385, 1953. Citado na página 82.
- 134 EATON, J. W. et al. *GNU Octave version 4.0.0 manual: a high-level interactive language for numerical computations*. 2015. Citado na página 84.
- 135 BORDEN, W. T.; DAVIDSON, E. R. The importance of including dynamic electron correlation in ab initio calculations. *Acc. Chem. Res.*, ACS Publications, v. 29, n. 2, p. 67–75, 1996. Citado na página 87.
- 136 CLIFFORD, E. P. et al. Properties of tetramethyleneethane (tme) as revealed by ion chemistry and ion photoelectron spectroscopy. *Perkin Trans. 2*, Royal Society of Chemistry, n. 5, p. 1015–1022, 1998. Citado na página 87.
- 137 DOWD, P. Tetramethyleneethane. *J. Am. Chem. Soc.*, ACS Publications, v. 92, n. 4, p. 1066–1068, 1970. Citado na página 87.
- 138 POZUN, Z. D.; SU, X.; JORDAN, K. D. Establishing the ground state of the disjoint diradical tetramethyleneethane with quantum monte carlo. *J. Am. Chem. Soc.*, ACS Publications, v. 135, n. 37, p. 13862–13869, 2013. Citado na página 87.

- 139 BARBORINI, M.; COCCIA, E. Investigating disjoint non-kekule diradicals with quantum monte carlo: The tetramethyleneethane molecule through the jastrow antisymmetrized geminal power wave function. *J. Chem. Theory Comput.*, ACS Publications, v. 11, n. 12, p. 5696–5704, 2015. Citado na página 87.
- 140 WENTHOLD, P. G. et al. Photoelectron spectroscopy of the trimethylene-methane negative ion. the singlet- triplet splitting of trimethylenemethane. *J. Am. Chem. Soc.*, ACS Publications, v. 118, n. 2, p. 475–476, 1996. Citado na página 88.
- 141 SLIPCHENKO, L. V.; KRYLOV, A. I. Spin-conserving and spin-flipping equation-of-motion coupled-cluster method with triple excitations. *J. Chem. Phys.*, AIP, v. 123, n. 8, p. 084107, 2005. Citado na página 88.
- 142 ZIMMERMAN, P. M. Singlet-triplet gaps through incremental full configuration interaction. *J. Phys. Chem. A*, ACS Publications, p. 4712–4720, 2017. Citado na página 88.
- 143 BRABEC, J.; PITTLNER, J. The singlet- triplet gap in trimethylenemethane and the ring-opening of methylenecyclopropane: A multireference brillouin- wigner coupled cluster study. *J. Phys. Chem. A*, ACS Publications, v. 110, n. 41, p. 11765–11769, 2006. Citado na página 88.
- 144 KRYLOV, A. I. Triradicals. *J. Phys. Chem. A*, ACS Publications, v. 109, n. 47, p. 10638–10645, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 88 e 89.
- 145 NEUHAUS, P.; SANDER, W. Isolation and characterization of the triradical 1,3,5-trimethylenebenzene. *Angw. Chem.*, Wiley Online Library, v. 122, n. 40, p. 7435–7438, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 88 e 89.
- 146 KEMNITZ, C. R.; SQUIRES, R. R.; BORDEN, W. T. Ab initio calculations on 1, 3, 5-trimethylenebenzene and its negative ion provide predictions about the photoelectron spectrum of the ion. *J. Am. Chem. Soc.*, ACS Publications, v. 119, n. 28, p. 6564–6574, 1997. Citado na página 89.
- 147 NGUYEN, H. M. T. et al. Electronic structure of 1, 3, 5-triaminobenzene trication and related triradicals: Doublet versus quartet ground state. *J. Chem. Phys.*, AIP, v. 122, n. 15, p. 154308, 2005. Citado na página 89.
- 148 BARONE, V. et al. Magnetic gaps in organic tri-radicals: From a simple model to accurate estimates. *J. Chem. Phys.*, AIP Publishing, v. 146, n. 10, p. 104103, 2017. Citado na página 89.
- 149 PAL, A. K.; KUMAR, A.; DATTA, S. N. Geometrical structure of meta-xylylene based symmetric polyradicals and their magnetic nature: A density functional study. *Chem. Phys. Lett.*, Elsevier, v. 648, p. 189–194, 2016. Citado na página 89.
- 150 MANERU, D. R. et al. The triplet-singlet gap in the m-xylylene radical: A not so simple one. *J. Chem. Theory Comput.*, ACS Publications, v. 10, n. 1, p. 335–345, 2013. Citado na página 89.
- 151 WRIGHT, B. B.; PLATZ, M. S. Electron spin resonance spectroscopy of the triplet state of m-xylylene. *J. Am. Chem. Soc.*, ACS Publications, v. 105, n. 3, p. 628–630, 1983. Citado na página 89.

- 152 WENTHOLD, P. G.; KIM, J. B.; LINEBERGER, W. Photoelectron spectroscopy of m-xylylene anion. *J. Am. Chem. Soc.*, ACS Publications, v. 119, n. 6, p. 1354–1359, 1997. Citado na página 89.
- 153 HROVAT, D. A. et al. The effects of heteroatom substitution on the singlet–triplet energy differences in diradicals: ab initio calculations of δE_{ST} in meta-benzoquinomethane and in 1, 3-naphthoquinomethane. *Perkin Trans. 2*, Royal Society of Chemistry, n. 5, p. 1037–1044, 1998. Citado na página 89.
- 154 LINEBERGER, W. C.; BORDEN, W. T. The synergy between qualitative theory, quantitative calculations, and direct experiments in understanding, calculating, and measuring the energy differences between the lowest singlet and triplet states of organic diradicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Royal Society of Chemistry, v. 13, n. 25, p. 11792–11813, 2011. Citado na página 89.
- 155 HROVAT, D. A.; BORDEN, W. T. Mscf and caspt2n calculations on the excited states of 1, 2, 4, 5-tetramethylenebenzene. the uv-vis spectrum observed belongs to the singlet state of the diradical. *J. Am. Chem. Soc.*, ACS Publications, v. 116, n. 14, p. 6327–6331, 1994. Citado na página 89.
- 156 REYNOLDS, J. H. et al. 2, 3, 5, 6-tetrakis (methylene)-1, 4-cyclohexanediyl (1, 2, 4, 5-tetramethylenebenzene), a disjoint non-kekule singlet hydrocarbon biradical. *J. Am. Chem. Soc.*, ACS Publications, v. 115, n. 18, p. 8073–8090, 1993. Citado na página 90.
- 157 RAJCA, A.; RAJCA, S. Intramolecular antiferromagnetic vs ferromagnetic spin coupling through the biphenyl unit. *J. Am. Chem. Soc.*, ACS Publications, v. 118, n. 34, p. 8121–8126, 1996. Citado na página 90.
- 158 DAS, A. et al. Polyradical character of triangular non-kekulé structures, zethrenes, p-quinodimethane-linked bisphenalenyl, and the clar goblet in comparison: an extended multireference study. *J. Phys. Chem. A*, ACS Publications, v. 120, n. 9, p. 1625–1636, 2016. Citado na página 91.
- 159 MUKHERJEE, A. et al. The non-innocent phenalenyl unit: An electronic nest to modulate the catalytic activity in hydroamination reaction. *Sci. Rep.*, Nature Publishing Group, v. 3, p. 2821, 2013. Citado na página 91.
- 160 MUKHERJEE, A.; SAU, S. C.; MANDAL, S. K. Exploring closed-shell cationic phenalenyl: From catalysis to spin electronics. *Acc. Chem. Res.*, ACS Publications, v. 50, n. 7, p. 1679–1691, 2017. Citado na página 91.
- 161 GALLAGHER, N. M. et al. High-spin organic diradical with robust stability. *J. Am. Chem. Soc.*, ACS Publications, v. 138, n. 30, p. 9377–9380, 2016. Citado na página 92.
- 162 MOREIRA, R. A.; MELO, C. P. de. Entanglement and electronic correlation in polycyclic aromatic molecules. *Brazilian Journal of Physics*, Springer Nature, v. 47, n. 6, p. 575–582, oct 2017. Citado na página 95.