

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA – CÂMPUS DE ARARAQUARA**

Lucas Gimenes

Cálculos de DFT para a Investigação de Propriedades de Super-redes Condutoras

ARARAQUARA/SP

2024

Lucas Gimenes

Cálculos de DFT para a Investigação de Propriedades de Super-redes Condutoras

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho” como parte dos requisitos
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.

Orientadora: Profa. Dra. Vivian Vanessa
França Henn.

ARARAQUARA/SP

2024

G491c Gimenes, Lucas
Cálculos de DFT para a investigação de propriedades de
super-redes condutoras / Lucas Gimenes. -- Araraquara, 2024
83 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia
Química) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto
de Química, Araraquara
Orientadora: Vivian Vanessa França Henn

1. Nanoestruturas. 2. Materiais nanoestruturados. 3.
Informação quântica. 4. Computação quântica. 5. Mecânica
quântica. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da
Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara. Dados
fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Lucas Gimenes

Cálculos de DFT para a Investigação de Propriedades de Super-redes Condutoras

**Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade Estadual Paulista “Júlio de
Mesquita Filho” como parte dos requisitos
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química.**

Araraquara/SP, 1º de julho de 2024.

BANCA EXAMINADORA:

Profa. Dra. Érica Regina Filletti Nascimento

Prof. Dr. Paulo Roberto Bueno

Profa. Dra. Vivian Vanessa França Henn

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço aos meus pais, familiares e amigos, por sempre estarem ao meu lado me incentivando em novos desafios e comemorando minhas conquistas.

Também não posso deixar de agradecer, em nome da Profa. Dra. Vivian Vanessa França Henn, a todos os colegas e professores do Instituto de Química de Araraquara, especialmente aos membros do grupo de pesquisa do Laboratório de Simulações Quânticas, que tanto contribuíram para meu aprendizado e amadurecimento acadêmico-profissional.

Um agradecimento especial à equipe do GridUNESP, pois este trabalho foi possível graças aos recursos computacionais disponibilizados pelo Núcleo de Computação Científica do Instituto de Física Teórica da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Finalmente, agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro ao projeto de Iniciação Científica (processo nº 2021/02342-2 – FAPESP), desenvolvido ao longo de dois anos e que está consolidado neste trabalho*.

* As opiniões, hipóteses, conclusões ou recomendações expressas neste trabalho são de responsabilidade do autor e não necessariamente refletem a visão da FAPESP.

“Então, Deus disse

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

e fez-se a luz!”

(Autoria desconhecida)

RESUMO

Com o progresso significativo no controle experimental da deposição atômica na construção de nanoestruturas, os materiais nanoestruturados, como as super-redes condutoras, vêm sendo cada vez mais integrados em dispositivos tecnológicos avançados. Contudo, a otimização da funcionalidade desses dispositivos exige uma compreensão aprofundada de suas propriedades físicas, o que, por sua vez, demanda uma abordagem quântica rigorosa para o estudo de sistemas complexos. Neste cenário, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) emerge como uma ferramenta computacional de destaque para a análise de nanoestruturas, devido à sua capacidade de fornecer informações detalhadas sobre as propriedades eletrônicas e estruturais. Neste trabalho, empregamos cálculos baseados em DFT para explorar as propriedades físicas fundamentais de super-redes condutoras, modeladas segundo o paradigma do modelo de Hubbard. Além da análise da energia e do perfil de densidades, investigamos o grau de emaranhamento presente nas nanoestruturas, um aspecto crítico para o avanço de dispositivos voltados ao processamento de Informação Quântica. A análise revelou que, enquanto a energia geralmente não é afetada por transições de fase quânticas, os perfis de densidade indicam uma transição de Mott em super-redes com baixo potencial externo.

Palavras-chave: Nanoestruturas; Nanomateriais; Super-redes; Teoria do Funcional da Densidade; DFT; Modelagem computacional; Modelo de Hubbard; Informação Quântica.

ABSTRACT

The significant progress in the experimental control of atomic deposition for the construction of nanostructures, nanostructured materials, such as conducting superlattices, has been increasingly integrated into advanced technological devices. However, optimizing the functionality of these devices requires a deep understanding of their physical properties, which, in turn, requires a rigorous quantum approach to the study of complex systems. In this scenario, Density Functional Theory (DFT) emerges as a prominent computational tool for the analysis of nanostructures, owing to its ability to provide detailed insights into electronic and structural properties. This work employs DFT-based calculations to explore the fundamental physical properties of conducting superlattices, modeled according to the Hubbard model paradigm. In addition to analyzing energy and density profiles, we investigate the degree of entanglement present in the nanostructures, a critical aspect for the advancement of devices aimed at Quantum Information Processing. The analysis revealed that, while the energy is generally unaffected by quantum phase transitions, the density profiles indicate a Mott transition in superlattices with low external potential.

Keywords: Nanostructures; Nanomaterials; Superlattices; Density Functional Theory; DFT; Computational modeling; Hubbard model; Quantum Information.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Experimento mental do gato de Schrödinger.	37
Figura 2 – Ilustração de uma super-rede formada por SrTiO_3 e LaTiO_3 .	38
Figura 3 – Representação de uma super-rede do tipo 2:4 via poços de potencial.	39
Figura 4 – Ilustração do modelo de Hubbard 1D para uma cadeia de L sítios.	46
Figura 5 – Esquema do modelo de Hubbard 1D.	49
Figura 6 – Estrutura lógica do teorema de Hohenberg-Kohn.	52
Figura 7 – Ciclo autoconsistente de Kohn-Sham.	53
Figura 8 – Aplicação da LDA na DFT para um sistema unidimensional.	55
Figura 9 – Representação de uma super-rede de 90 sítios com potencial 2:7.	61
Figura 10 – Gráficos de energia em função da interação para $V = -1$.	62
Figura 11 – Gráficos de energia em função da interação para $V = -4$.	63
Figura 12 – Gráficos de energia em função da interação para $V = -10$.	63
Figura 13 – Gráficos de emaranhamento em função da interação para $V = -1$.	66
Figura 14 – Gráficos de emaranhamento em função da interação para $V = -4$.	66
Figura 15 – Gráficos de emaranhamento em função da interação para $V = -10$.	67
Figura 16 – Gráficos do perfil de densidade para $V = -1$ e $U = 0$.	70
Figura 17 – Gráficos do perfil de densidade para $V = -1$ e $U = 2$.	70
Figura 18 – Gráficos do perfil de densidade para $V = -1$ e $U = 4$.	71
Figura 19 – Gráficos do perfil de densidade para $V = -4$ e $U = 0$.	71
Figura 20 – Gráficos do perfil de densidade para $V = -4$ e $U = 2$.	72
Figura 21 – Gráficos do perfil de densidade para $V = -4$ e $U = 4$.	72
Figura 22 – Gráficos do perfil de densidade para $V = -10$ e $U = 0$.	73
Figura 23 – Gráficos do perfil de densidade para $V = -10$ e $U = 2$.	73
Figura 24 – Gráficos do perfil de densidade para $V = -10$ e $U = 4$.	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Desvios relativos para energia e $V = -1$.	64
Tabela 2 – Desvios relativos para energia e $V = -4$.	65
Tabela 3 – Desvios relativos para energia e $V = -10$.	65
Tabela 4 – Desvios relativos para emaranhamento e $V = -1$.	68
Tabela 5 – Desvios relativos para emaranhamento e $V = -4$.	68
Tabela 6 – Desvios relativos para emaranhamento e $V = -10$.	69
Tabela 7 – Desvios relativos para cada sítio do perfil de densidade e $V = -1$.	75
Tabela 8 – Desvios relativos para cada sítio do perfil de densidade e $V = -4$.	75
Tabela 9 – Desvios relativos para cada sítio do perfil de densidade e $V = -10$.	75
Tabela 10 – Comparação do custo computacional entre DFT e DMRG.	76

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Comparações entre as aproximações com funcional n e LDA.	56
Quadro 2 – Diferenças fundamentais entre DFT e DMRG.	59

LISTA DE ABREVIATURAS

DFT	Teoria do Funcional da Densidade
DMRG	Grupo de Renormalização da Matriz Densidade
EF	Estado fundamental
ES	Equação de Schrödinger
1D	Unidimensional
HK	Hohenberg-Kohn
KS	Kohn-Sham
LDA	Aproximação de Densidade Local

LISTA DE SÍMBOLOS

x	Posição
p	Momento
h	Constante de Planck
$\hbar$	Constante reduzida de Planck (equivalente a $h/2\pi$)
t	Tempo
$\psi(x, t)$	Função de onda (do sistema)
$\varphi(p, t)$	Função de onda do momento
i	Unidade imaginária ($i^2 = -1$)
$\hat{H}$	Operador Hamiltoniano
m	Massa do férmion
$V(x)$	Energia potencial
E	Energia total do sistema
L	Comprimento da super-rede
V	Potencial de super-rede
ϵ_0	Constante de permissividade do vácuo
U	Interação coulombiana
n	Densidade de energia
$N_{\uparrow}$	Quantidade de férmions com <i>spin up</i>
$N_{\downarrow}$	Quantidade de férmions com <i>spin down</i>
i, j	Sítios
ρ	Matriz densidade
w_I	Probabilidade de encontrar o sistema no estado $ \psi_I\rangle$
S	Entropia de emaranhamento (ou de von Neumann)
σ	Orientação do spin ($\sigma = \uparrow, \downarrow$)
$\hat{c}$	Operador de aniquilação
$\hat{c}^\dagger$	Operador de criação
t_{ij}	Parâmetro de salto (ou <i>hopping</i>)
$v(x)$	Potencial externo
$v_{KS}(x)$	Potencial de Kohn-Sham
$\rho(x)$	Densidade de estado fundamental
∇^2	Laplaciano
$\Phi_i(x)$	Orbitais de Kohn-Sham

ϵ_i	Autovalores de energia
E_{XC}	Energia de troca e correlação
ϵ_{XC}	Energia de troca e correlação por partícula
ξ_E	Desvio relativo entre DFT e DMRG para energia
E_{DFT}	Valores de energia calculados via DFT
E_{DMRG}	Valores de energia calculados via DMRG
ξ_S	Desvio relativo entre DFT e DMRG para emaranhamento
S_{DFT}	Valores de emaranhamento calculados via DFT
S_{DMRG}	Valores de emaranhamento calculados via DMRG
ξ_i	Desvio relativo entre DFT e DMRG para cada sítio i do perfil de densidade
DFT_i	Valores de perfil de densidade calculados via DFT para cada sítio i
DMRG_i	Valores de perfil de densidade calculados via DMRG para cada sítio i

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	27
2	REVISÃO DA LITERATURA	29
2.1	Conceitos Básicos em Mecânica Quântica	29
2.2	Informação Quântica	37
2.3	Super-redes Condutoras	38
2.4	Interação Coulombiana	40
2.5	Densidade e Perfil de Densidade	41
2.6	Matriz Densidade	41
2.7	Entropia de Emaranhamento	42
2.8	Transições de Fase Quânticas	43
3	METODOLOGIA	45
3.1	Modelo de Hubbard	45
3.2	Teoria do Funcional da Densidade	50
3.3	Grupo de Renormalização da Matriz Densidade	56
4	ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	61
4.1	Considerações Iniciais	61
4.2	Energia	62
4.3	Emaranhamento	66
4.4	Perfil de Densidade	69
4.5	Comparação entre DFT e DMRG	75
5	CONCLUSÃO	77
6	REFERÊNCIAS	79

1 INTRODUÇÃO

A compreensão profunda dos sistemas quânticos e das interações eletrônicas em materiais complexos representa um dos grandes desafios da Física e da Química contemporâneas. Neste contexto, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) emergiu como uma ferramenta poderosa e amplamente aplicada para investigar as propriedades eletrônicas de sistemas atômicos e moleculares. Desde a sua formulação, nas décadas de 1960 e 1970, por Hohenberg, Kohn e Sham, a DFT tornou-se indispensável para cientistas e engenheiros ao redor do mundo, oferecendo um equilíbrio entre precisão computacional e custo, permitindo a exploração de sistemas anteriormente inacessíveis (França, 2008).

A DFT baseia-se no princípio de que todas as propriedades de um sistema de muitos férmions¹ em estado de equilíbrio podem ser determinadas por sua densidade eletrônica. Esta compreensão revolucionária, formalizada pelos teoremas de Hohenberg e Kohn, deslocou o foco dos complexos estados de muitos corpos para a densidade eletrônica, uma função de três dimensões muito mais tratável. O formalismo de Kohn-Sham, uma aproximação prática dentro da DFT, introduz um sistema fictício de férmions não interagentes que reproduz a densidade eletrônica exata do sistema real, facilitando o cálculo de propriedades de interesse com alta precisão (Capelle, 2006).

No campo emergente da Informação Quântica, a DFT tem desempenhado um papel crucial na modelagem de dispositivos quânticos e na investigação de materiais para Computação Quântica. A capacidade da DFT para prever estruturas de bandas, estados de superfície e propriedades de transporte eletrônico em materiais nanoestruturados a torna uma ferramenta indispensável para o desenho e otimização de bits quânticos (*qubits*), os blocos construtivos da Computação Quântica. Além disso, a análise de falhas em materiais semicondutores, crucial para a criação de *qubits* baseados em defeitos, beneficia-se enormemente das simulações via DFT (Kilin, 1999).

Um dos aspectos fascinantes da DFT é sua aplicabilidade a sistemas fortemente correlacionados, aos quais o modelo de Hubbard serve como um paradigma. Simples em sua formulação, mas profundamente complexo em suas implicações, ele captura a essência da competição entre a energia cinética dos férmions e a interação coulombiana, levando a fenômenos ricos como magnetismo e supercondutividade (França, 2008).

Graças ao avanço do controle experimental na deposição de átomos para composição de nanoestruturas, materiais nanoestruturados, como as super-redes condutoras, têm sido

¹ *Férmions* são uma classe de partículas elementares que seguem a estatística de Fermi-Dirac e que apresentam *spin* (um tipo de momento angular intrínseco) semi-inteiro. Os férmions incluem partículas como elétrons, prótons e nêutrons, por exemplo (Nussenzveig, 2014).

implementados em dispositivos tecnológicos atuais. Entretanto, para otimizar sua aplicabilidade, torna-se crucial a investigação teórica de suas propriedades, o que requer invariavelmente o tratamento quântico de sistemas complexos. Desse modo, a DFT se destaca como um dos métodos computacionais mais poderosos para o estudo de nanoestruturas (França, 2008).

Neste trabalho, propomos a utilização de cálculos de DFT para investigar as propriedades físicas de super-redes condutoras descritas pelo modelo de Hubbard. Além da análise da energia e do perfil de densidades, investigamos o grau de emaranhamento das nanoestruturas, considerado um ingrediente essencial para o desenvolvimento de dispositivos para processamento de Informação Quântica.

Primeiramente, no Capítulo 2, será realizada uma revisão da literatura, em que serão explicitados os conceitos fundamentais abordados neste trabalho, seguida da modelagem matemática empregada, no Capítulo 3. Posteriormente, serão apresentados os resultados e discussão, no Capítulo 4. O trabalho será finalizado, no Capítulo 5, com as principais conclusões e sugestões para futuras abordagens.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Este Capítulo dedica-se à revisão da literatura, constituindo uma exploração meticulosa dos conceitos fundamentais que serão necessários para a compreensão deste trabalho, que está embasado em diversos conteúdos que aprofundam ainda mais o escopo das disciplinas de Física e Química do curso de Engenharia Química.

2.1 Conceitos Básicos em Mecânica Quântica

Ao longo da história, a humanidade tem buscado compreender os fundamentos do universo, desde os vastos corpos celestes que orbitam no espaço até as minúsculas partículas que compõem a matéria ao nosso redor (Rovelli, 2015).

Nesse quadro, duas teorias se destacam por sua capacidade de descrever o comportamento dos objetos físicos sob diferentes condições: a Mecânica Clássica e a Mecânica Quântica. Embora ambas as teorias forneçam percepções profundas sobre o funcionamento do universo, elas operam em domínios radicalmente diferentes e apresentam contrastes fundamentais em seus princípios e aplicações.

A Mecânica Clássica, fundamentada nas leis de Newton e desenvolvida ao longo dos séculos XVII e XVIII, oferece uma descrição abrangente dos movimentos e interações de objetos em escalas macroscópicas. Sob a égide da Mecânica Clássica, o universo é um palco determinista, em que o futuro de qualquer sistema pode ser precisamente predito, dado um conhecimento completo de suas condições iniciais (Tipler; Mosca, 2009).

Essa teoria revelou-se extraordinariamente eficaz na descrição de fenômenos macroscópicos, desde o movimento dos planetas até as dinâmicas de Engenharia Mecânica, pavimentando o caminho para avanços tecnológicos sem precedentes.

No entanto, ao virar do século XX, experimentos e observações em escalas atômicas e subatômicas começaram a desafiar o paradigma clássico. Fenômenos como a quantização da energia, a dualidade onda-partícula e o entrelaçamento quântico não podiam ser explicados dentro do quadro da Mecânica Clássica. Essas discrepâncias levaram ao desenvolvimento da Mecânica Quântica, uma teoria revolucionária que transformou nossa compreensão da matéria e da energia (Rovelli, 2015).

A Mecânica Quântica, ao contrário de sua predecessora Clássica, opera na premissa de que a natureza é intrinsecamente probabilística em escalas quânticas. Ela introduz conceitos como a função de onda (cuja definição será abordada na Seção 2.1.5) para descrever o estado das partículas, em que o ato de medição influencia o sistema observado, “colapsando” a

função de onda em um estado definido dentre várias possibilidades probabilísticas². Essa indeterminação fundamental representa uma ruptura marcante com o determinismo clássico (Novaes; Studart, 2016).

Além disso, enquanto a Mecânica Clássica trata partículas e ondas como entidades distintas, a Mecânica Quântica revela que partículas subatômicas, como elétrons e fótons, podem exibir propriedades tanto de partículas quanto de ondas, dependendo de como são observadas.

Este princípio da dualidade onda-partícula é apenas um dos muitos aspectos não intuitivos da Mecânica Quântica que desafiam nossa compreensão convencional do mundo (Griffiths, 2011).

A compreensão da indeterminação fundamental nas partículas subatômicas nos leva a dois princípios basilares da Mecânica Quântica – de Pauli e Heisenberg –, que impõem regras adicionais sobre como as partículas quânticas podem coexistir em estados próximos.

2.1.1 Princípio da Exclusão

Formulado pelo físico austríaco Wolfgang E. Pauli em 1925, é um princípio fundamental da Mecânica Quântica, que estabelece que dois férmions idênticos não podem ocupar o mesmo estado quântico³ simultaneamente dentro de um sistema quântico⁴. Matematicamente, isso significa que não é possível para dois férmions terem todas as suas propriedades quânticas idênticas ao mesmo tempo (Pauli, 1925).

Se aplicarmos isso ao caso dos férmions em um átomo, o Princípio da Exclusão de Pauli explica por que os férmions se distribuem em diferentes níveis de energia ou orbitais atômicos, em vez de todos ocuparem o estado de menor energia disponível.

2.1.2 Princípio da Incerteza

É um conceito fundamental na Mecânica Quântica que foi formulado pelo físico alemão Werner K. Heisenberg em 1927. Ele estabelece que existe um limite fundamental na precisão com que pares de propriedades quânticas conjugadas, como a posição e o momento

² Válido ressaltar que, enquanto a *possibilidade* apresenta uma noção qualitativa se um evento pode ou não acontecer, a *probabilidade* fornece uma medida quantitativa de quão provável é a ocorrência desse evento (Walpole *et al.*, 2009).

³ Um *estado quântico* define a condição de um sistema físico no contexto da Mecânica Quântica, descrevendo todas as propriedades quantificáveis do sistema, como posição, momento, *spin* e outras grandezas físicas (Halliday; Resnick; Walker, 2016).

⁴ Um *sistema quântico* refere-se a qualquer conjunto de entidades físicas cujas propriedades e interações são mais bem descritas pelos princípios da Mecânica Quântica, em contraste com as leis da Mecânica Clássica (Halliday; Resnick; Walker, 2016).

linear (ou a velocidade) de uma partícula, podem ser conhecidas simultaneamente (Heisenberg, 1927).

Esse princípio implica que quanto mais precisamente determinamos uma dessas propriedades, menos precisão teremos ao medir a outra. A forma mais comum do princípio é expressa pela relação de incerteza⁵ para posição (Δx) e momento (Δp):

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}. \quad (1)$$

Após examinar o Princípio da Incerteza, exploraremos o espaço de Hilbert, a estrutura matemática que formaliza como os estados e observáveis são descritos e manipulados na Mecânica Quântica.

2.1.3 Espaço de Hilbert

Trata-se de um espaço vetorial completo dotado de um produto interno, que possibilita a definição de conceitos como comprimento e ângulo dentro do espaço – propriedades que o tornam ideal para descrever os estados quânticos de sistemas físicos.

Na Mecânica Quântica, os estados de um sistema são descritos por vetores (ou funções de onda – mais detalhes na Seção 2.1.5) em um espaço de Hilbert e os observáveis (como veremos na Seção 2.1.4) são representados por operadores lineares que atuam nesses vetores.

O produto interno no espaço de Hilbert é usado para calcular probabilidades de medição e sobreposições de estados. Assim, ele fornece a linguagem matemática para descrever os fenômenos quânticos de maneira precisa e consistente (Griffiths, 2011).

Tendo introduzido o espaço de Hilbert como a estrutura matemática central para descrever estados quânticos, abordaremos em seguida os observáveis, que são operadores definidos dentro deste espaço e são essenciais para a compreensão das propriedades mensuráveis dos sistemas quânticos.

2.1.4 Observáveis

São quantidades físicas que podem ser medidas em um sistema quântico, como posição, momento, energia, *spin*⁶, entre outras. Eles são representados matematicamente por

⁵ Importante esclarecer que a *incerteza* não é o resultado de falhas nas técnicas de medição, mas sim uma característica intrínseca da Mecânica Quântica, refletindo o comportamento ondulatório das partículas.

⁶ O *spin* é uma propriedade fundamental de partículas elementares, assim como a massa e a carga elétrica. Ao contrário do momento angular orbital, que resulta do movimento de uma partícula no espaço, o *spin* é uma característica inerente da própria partícula, independentemente de qualquer movimento externo. Para um *spin* 1/2, existem duas possíveis projeções ao longo de qualquer eixo: $+\hbar/2$ e $-\hbar/2$, frequentemente referidas como *spin up* (para cima) e *spin down* (para baixo), respectivamente (Halliday; Resnick; Walker, 2016).

operadores lineares autoadjuntos (ou hermitianos)⁷ que atuam sobre os estados quânticos do sistema, que, por sua vez, são representados por vetores em um espaço de Hilbert.

Diferentemente das variáveis clássicas, que podem assumir um contínuo de valores, os observáveis quânticos frequentemente exibem quantização, significando que eles podem apenas tomar valores discretos (Liboff, 2003).

Assim, os valores que um observável pode medir em um experimento são seus autovalores. Quando um observável é medido, o sistema quântico “colapsa” em um autovetor associado a esse autovalor.

Os autovetores de um observável são os estados quânticos nos quais a medida do observável resultará em um valor específico com certeza, sendo que a medição de um observável em um estado quântico que não é um dos seus autovetores resulta em um autovalor selecionado de acordo com uma distribuição de probabilidade.

Além disso, nem todos os pares de observáveis podem ser medidos com precisão arbitrária simultaneamente. Se dois observáveis não comutam (ou seja, a ordem na qual são aplicados afeta o resultado), então o Princípio da Incerteza estabelece um limite fundamental na precisão com que esses observáveis podem ser conhecidos simultaneamente (Liboff, 2003).

Após explorar os observáveis como operadores essenciais no espaço de Hilbert, discutiremos a função de onda, um conceito fundamental que nos permite descrever a distribuição de probabilidade dos estados quânticos e sua evolução dinâmica no tempo.

2.1.5 Função de Onda

Objetos quânticos são representados por funções densidade de probabilidade $f(x, t)$, que indicam o quão provável é que o objeto seja detectado na posição x no instante de tempo t . Em geral, essa função pode assumir um comportamento oscilante. Na teoria quântica, fica evidente que uso de probabilidades é inerente à teoria e à natureza dos objetos quânticos.

Desse modo, a função de onda, representada matematicamente por $\psi(x, t)$, é uma função complexa do espaço e do tempo que contém informações sobre todas as propriedades possíveis de um sistema. Em termos mais técnicos, é uma solução da equação de Schrödinger,

⁷ *Operadores hermitianos* são uma classe de operadores matemáticos fundamentais na Mecânica Quântica, usados para representar observáveis e caracterizados por duas propriedades principais:

- Linearidade: quando se aplica o operador a uma combinação de funções, o resultado é a mesma combinação das funções aplicadas individualmente pelo operador;
- Hermitianidade: um operador é hermitiano se for igual ao seu próprio adjunto, o que implica que os resultados das medições são sempre números reais, garantindo que os observáveis físicos sejam quantidades reais e mensuráveis (Liboff, 2003).

a equação diferencial que governa a evolução temporal dos sistemas quânticos, que será descrita mais adiante, na Seção 2.1.7.

O valor absoluto da função de onda ao quadrado fornece a densidade de probabilidade de um objeto quântico estar na posição x no instante t , descrevendo uma situação em que não é possível saber mais do que isso:

$$f(x, t) = |\psi(x, t)|^2. \quad (2)$$

Assim, $|\psi(x, t)|^2 dx$ representa a probabilidade de encontrar a partícula descrita pela função de onda na posição x dentro de um pequeno intervalo dx em um dado instante t . Essa interpretação é central para a Mecânica Quântica, refletindo a natureza intrinsecamente probabilística da descrição quântica dos fenômenos físicos (Novaes; Studart, 2016).

Como consequência, o valor médio da posição pode ser calculado através da integral

$$\langle x \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} x |\psi(x, t)|^2 dx. \quad (3)$$

Da mesma forma que a posição de um objeto quântico é incerta, o momento também é incerto. Ou seja, é preciso descrevê-lo por meio de uma função densidade de probabilidade. Por isso, existe uma função $\varphi(p, t)$, denominada função de onda do momento, tal que $|\varphi(p, t)|^2$ é a densidade de probabilidade de que o momento do objeto quântico em questão, no instante t , seja medido. Analogamente, o valor médio do momento pode ser calculado através da integral:

$$\langle p \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} p |\varphi(p, t)|^2 dx. \quad (4)$$

Dizemos que as funções de onda de posição e de momento são representações diferentes do mesmo estado. O *estado* é algo mais fundamental, inerente ao sistema, enquanto as *funções de onda* são diferentes maneiras que podemos escolher para escrever esses estados, dependendo se estamos mais interessados na posição ou no momento, conforme for mais conveniente.

Importante destacar que a função de onda em si não é diretamente observável – o que é observável são as quantidades físicas (vide Seção 0) que podem ser calculadas a partir dela. A manipulação e interpretação das funções de onda são essenciais para a previsão de resultados experimentais em Mecânica Quântica e para a compreensão do comportamento dos sistemas quânticos (Novaes; Studart, 2016).

Depois de delinear como a função de onda descreve as propriedades estatísticas e a evolução dos estados quânticos, passaremos a discutir o Hamiltoniano, operador que determina a evolução temporal da função de onda.

2.1.6 Hamiltoniano

É um operador fundamental que representa a energia total de um sistema quântico, desempenhando um papel central na determinação da evolução temporal do estado quântico do sistema, governando sua dinâmica através da equação de Schrödinger (Capelle; Campo Junior, 2013), como veremos na Seção 2.1.7.

Matematicamente, o Hamiltoniano é denotado por $\hat{H}$ e é um operador linear autoadjunto no espaço de Hilbert, o que garante que seus autovalores (os possíveis resultados de medições de energia) sejam reais, correspondendo às quantidades físicas observáveis. O Hamiltoniano é composto por duas partes principais:

- Energia cinética: representada por um termo que depende do momento das partículas do sistema. Na formulação da Mecânica Quântica, o operador de momento é frequentemente expresso em termos de derivadas parciais com relação à posição, refletindo como a energia cinética de uma partícula depende de seu movimento; e
- Energia potencial: representada por um termo que depende da posição das partículas no espaço. Este termo descreve a energia devido à interação das partículas com campos externos ou entre si (Liboff, 2003).

Após entender o Hamiltoniano como o operador que governa a dinâmica dos sistemas quânticos, exploraremos como a equação de Schrödinger, formulada em termos deste operador crucial, descreve a evolução temporal das funções de onda e a mecânica subjacente dos fenômenos quânticos.

2.1.7 Equação de Schrödinger

Formulada pelo físico austríaco Erwin R. J. A. Schrödinger em 1926, é notável por incorporar os conceitos da Mecânica Quântica de uma maneira matematicamente rigorosa, permitindo prever a probabilidade de encontrar uma partícula em uma determinada posição no espaço em um determinado instante de tempo.

Existem duas formas principais da equação de Schrödinger: a forma dependente do tempo e a independente do tempo. A primeira é expressa como:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(x, t), \quad (5)$$

sendo que o Hamiltoniano apresentado é assim definido:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x). \quad (6)$$

Uma classe muito importante de estados quânticos são os estados estacionários (em que a energia não muda com o tempo), que acontecem quando a função de onda é dada pelo produto de uma parte que depende somente da posição e outra que depende apenas do tempo: $\psi(x, t) = \psi(x)e^{-iEt/\hbar}$, sendo $\psi(x)$ a função de onda dependente somente da posição.

A equação (5) descreve como a função de onda ψ , e, conseqüentemente, o estado do sistema, evolui no tempo. Soluções desta equação fornecem funções de onda que representam os possíveis estados quânticos do sistema.

Por outro lado, a forma da equação de Schrödinger independente do tempo é uma versão simplificada usada para sistemas em estados estacionários e é expressa como:

$$\hat{H}\psi(x) = E\psi(x). \quad (7)$$

Resolver a equação de Schrödinger para um sistema específico frequentemente requer métodos matemáticos avançados e depende da natureza do potencial e das condições de contorno do problema em questão. As soluções obtidas fornecem uma visão profunda sobre a natureza quântica dos sistemas físicos (Novaes; Studart, 2016).

Tendo explorado como a equação de Schrödinger descreve a evolução temporal dos sistemas quânticos, agora introduziremos a notação de Dirac, uma ferramenta matemática elegante que simplifica significativamente a representação e manipulação de estados quânticos descritos por essa equação fundamental.

2.1.8 Notação de Dirac

É uma representação matemática introduzida pelo físico inglês Paul A. M. Dirac, um dos precursores da Mecânica Quântica. Essa notação é amplamente utilizada para descrever estados quânticos e operações em espaços de Hilbert devido à sua clareza e concisão.

Ela simplifica a manipulação de conceitos complexos, como superposição, entrelaçamento quântico e ação de operadores sobre estados. A notação é composta por duas partes principais:

- *Ket*: representa um vetor de estado em um espaço de Hilbert e é denotado por $|\psi\rangle$, sendo ψ um símbolo, número ou descrição que identifica o estado. Os *kets* são usados para representar os estados quânticos de um sistema; e
- *Bra*: representa o vetor conjugado transposto (ou adjunto) de um *ket* e é denotado por $\langle\psi|$. Os *bras* são usados para representar estados quânticos em operações que envolvem produtos internos ou elementos de matriz (Griffiths, 2011).

O produto interno entre dois vetores de estado é representado combinando um *bra* e um *ket*: $\langle\varphi|\psi\rangle$. Este produto é um número complexo que reflete a amplitude de probabilidade de transição de $|\psi\rangle$ para $|\varphi\rangle$ ou a sobreposição entre os dois estados.

Desta forma, as funções de onda da Seção 2.1.5 podem ser assim escritas através do estado, usando a notação de Dirac (Novaes; Studart, 2016):

$$\psi(x) = \langle x|\psi\rangle; \text{ e} \quad (8)$$

$$\varphi(p) = \langle p|\varphi\rangle. \quad (9)$$

Após introduzir a notação de Dirac, exploraremos o Princípio da Superposição, que descreve como os estados quânticos podem existir simultaneamente em múltiplas configurações possíveis, expandindo nossa compreensão da natureza probabilística e complexa dos sistemas quânticos.

2.1.9 Princípio da Superposição

Afirma que se um sistema físico pode estar em qualquer um de vários estados, então ele também pode estar em uma combinação desses estados simultaneamente. Matematicamente, isso significa que o estado de um sistema quântico pode ser representado pela soma (ou superposição) de dois ou mais estados quânticos.

Se um sistema possui estados quânticos possíveis descritos pelos vetores de estado $|\psi_1\rangle, |\psi_2\rangle, \dots, |\psi_n\rangle$, então qualquer combinação linear desses estados, $c_1|\psi_1\rangle, c_2|\psi_2\rangle, \dots, c_n|\psi_n\rangle$, também é um estado quântico possível do sistema, sendo $c_1, c_2, \dots, c_n$ coeficientes que representam as amplitudes de probabilidades desses estados (Novaes; Studart, 2016).

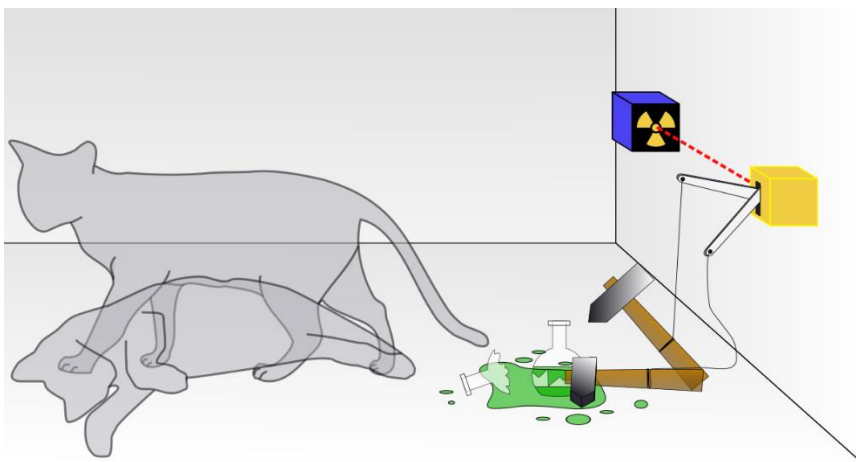
Esse princípio é mais bem exemplificado pelo famoso experimento mental do gato de Schrödinger, no qual um gato é colocado dentro de uma caixa fechada junto com um dispositivo que contém uma pequena quantidade de material radioativo, um contador Geiger (detector de radiação), um frasco de veneno e um martelo, como ilustra a X.

A configuração é tal que se um átomo do material radioativo decair, o contador detectará a radiação, o que fará com que o martelo quebre o frasco de veneno, matando o gato. Se nenhum átomo decair, o gato permanecerá vivo.

A peculiaridade do experimento reside na aplicação das leis da Mecânica Quântica, que são regidas por probabilidades. De acordo com essas leis, o átomo radioativo está em um estado de superposição de *decaído* e *não decaído* até que seja observado. Portanto, se

aplicarmos esses princípios ao gato, isso sugere que, até que alguém abra a caixa para verificar, o gato está simultaneamente vivo e morto (Monroe, 1996).

Figura 1 – Experimento mental do gato de Schrödinger.



Fonte: Wikipédia (2024).

Após explorarmos o Princípio da Superposição, que revela a capacidade de sistemas quânticos de existirem em múltiplos estados simultaneamente, examinaremos como essa propriedade é utilizada no campo da Informação Quântica para desenvolver tecnologias revolucionárias como Computação Quântica e Criptografia Quântica.

2.2 Informação Quântica

A teoria da Informação Quântica representa um dos avanços mais significativos na interseção da Física Quântica, Ciência da Computação e Teoria da Informação. A Informação Quântica difere da Informação Clássica devido à natureza intrínseca dos sistemas quânticos (Piqueira, 2012).

Enquanto a segunda é baseada em *bits*, que podem estar em um de dois estados definidos (0 ou 1), a primeira é baseada em *qubits*, os quais podem existir não apenas nos estados definidos de 0 ou 1, mas também em qualquer superposição desses estados, graças ao Princípio da Superposição (como vimos na Seção 2.1.9).

Além disso, os *qubits* podem estar entrelaçados, um fenômeno exclusivo da Mecânica Quântica que permite que as propriedades de um *qubit* dependam do estado de outro *qubit*, independentemente da distância que os separa (Kilin, 1999).

O entrelaçamento (ou emaranhamento) quântico é um recurso essencial da Informação Quântica, permitindo a existência de correlações fortes entre *qubits* que não têm análogo no mundo clássico. Este fenômeno é a chave para muitas das propriedades únicas e aplicações da Informação Quântica (Krantz *et al.*, 2019).

A Computação Quântica utiliza *qubits* para realizar cálculos. Devido à superposição e ao entrelaçamento, os computadores quânticos têm o potencial de resolver certos problemas, como a fatoração de grandes números e a busca em banco de dados de maneira mais eficiente do que os computadores clássicos (Steane, 1998).

Além disso, a Criptografia Quântica utiliza princípios da Mecânica Quântica para realizar a comunicação segura, empregando o entrelaçamento quântico e a indetectabilidade de medição de estados quânticos sem perturbação para garantir a segurança contra interceptações (Pirandola *et al.*, 2020).

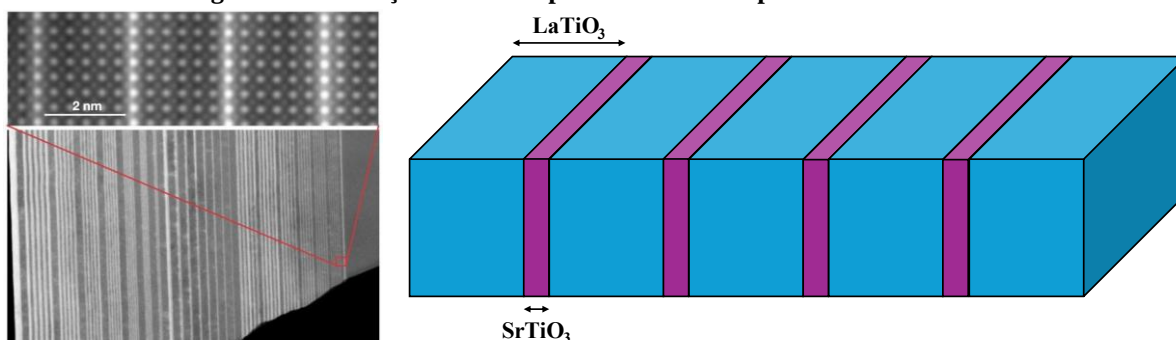
Outra aplicação interessante é a Teleportação Quântica, um processo pelo qual o estado quântico de uma partícula é transferido para outra partícula distante, sem transferência física da própria partícula. Esse fenômeno, que explora o entrelaçamento quântico, tem implicações significativas para a comunicação quântica e a Computação Quântica distribuída (Pirandola *et al.*, 2015).

Após discutir como o Princípio da Superposição é aplicado na Informação Quântica para potencializar avanços em computação e criptografia, exploraremos as super-redes condutoras, investigando como as propriedades únicas dessas estruturas nanoestruturadas podem ser aproveitadas para avanços tecnológicos em dispositivos eletrônicos.

2.3 Super-redes Condutoras

No avançado campo da Física da Matéria Condensada, as super-redes condutoras emergem como estruturas inovadoras que manipulam as propriedades eletrônicas de materiais em escalas nanométricas, sendo formadas por uma modulação periódica no potencial externo ou na interação eletrônica (o que veremos na seção 2.4), como, por exemplo, um sistema formado por materiais diferentes – condutores e isolantes – intercalados, criando potenciais periódicos que afetam o movimento dos férmions (Paiva; Santos, 1998).

Figura 2 – Ilustração de uma super-rede formada por SrTiO_3 e LaTiO_3 .

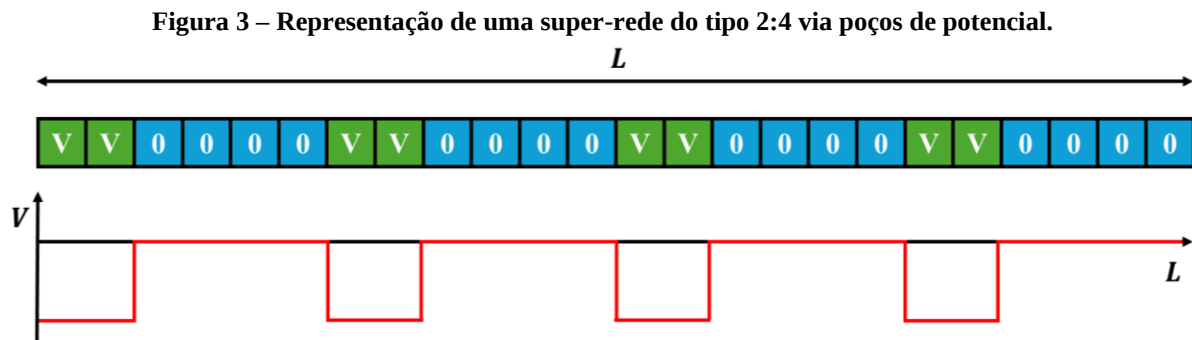


Fonte: adaptado de Ohtomo *et al.* (2002) e França (2008).

A característica definidora das super-redes é justamente sua periodicidade estrutural, que se manifesta na repetição regular das camadas constituintes. Exemplificativamente, a Figura 2 ilustra uma super-rede tridimensional formada por dois diferentes materiais: titanato de estrôncio (SrTiO_3) e titanato de lantânio (LaTiO_3).

Na escala mais básica, as super-redes podem ser representadas como uma série periódica de poços de potencial⁸, em que cada poço corresponde a uma região de baixa energia potencial (material condutor ou semiconductor) separada por barreiras de alta energia potencial (material isolante ou semiconductor com uma largura de banda diferente).

Por exemplo, a Figura 3 apresenta uma super-rede fictícia, unidimensional, de comprimento $L = 24$ sítios, com potencial do tipo 2:4, isto é, temos dois sítios com potencial V , quatro sítios com potencial nulo e assim por diante, periodicamente.



Fonte: elaborado pelo autor (2024).

A estrutura periódica do potencial resulta na formação de minibandas de energia e lacunas (*gaps*) entre elas. Os férmions podem se mover livremente dentro das minibandas, mas para saltar de uma minibanda para outra, eles precisam superar uma lacuna de energia. A largura dessas minibandas e o tamanho das lacunas dependem da espessura das camadas e da diferença nas propriedades dos materiais.

Devido ao confinamento quântico nos poços de potencial, os estados de energia dos férmions são quantizados. Em outras palavras, eles só podem ocupar certos níveis de energia dentro dos poços. Esses níveis de energia quantizados são determinados pelas dimensões do poço de potencial e pelas propriedades do material (Paiva; Santos, 1996).

A representação de potenciais de confinamento também leva em conta os efeitos de tunelamento quântico, em que os férmions têm uma probabilidade finita de atravessar as barreiras de potencial, mesmo que sua energia seja menor do que a altura da barreira. Isso é especialmente relevante em super-redes com barreiras finas, nas quais o acoplamento entre os poços adjacentes pode levar a um comportamento de transporte eletrônico complexo.

⁸ O *poço de potencial* representa a energia potencial em forma de poço envolvida num certo sistema (Novaes; Studart, 2016).

A precisão e o controle sobre as propriedades quânticas das super-redes condutoras também oferecem um terreno fértil para aplicações em Computação Quântica. Estruturas específicas podem ser projetadas para hospedar *qubits* baseados em estados de *spin* ou em pontos quânticos, com potencial para integração em arquiteturas de Computação Quântica.

Além disso, as super-redes condutoras representam um sistema modelo ideal para o estudo de fenômenos físicos complexos, como a supercondutividade, o magnetismo quântico e as transições de fase quânticas.

Após examinarmos as propriedades e aplicações das super-redes, abordaremos como as forças eletrostáticas entre cargas influenciam o comportamento eletrônico e as características de transporte nessas estruturas complexas.

2.4 Interação Coulombiana

No contexto das super-redes condutoras, a interação coulombiana refere-se à força eletrostática entre as partículas carregadas dentro das camadas da super-rede. Essa interação é fundamental para entender a dinâmica dos férmions e as propriedades eletrônicas dos materiais.

Na Física Clássica, a força coulombiana entre duas cargas pontuais q_1 e q_2 é dada pela lei de Coulomb, a qual afirma que a força $\vec{F}_1$ é diretamente proporcional ao produto das cargas e inversamente proporcional ao quadrado da distância r_{12} entre elas (Nussenzveig, 2015):

$$\vec{F}_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{|r_{12}|^2} \hat{r}_{12}. \quad (10)$$

Em super-redes condutoras, as interações coulombianas (neste trabalho denotadas por U) afetam o confinamento quântico dos férmions nos poços de potencial da super-rede, contribuindo para a formação de estados eletrônicos quantizados. A repulsão entre férmions dentro de um mesmo poço de potencial pode levar a uma modificação das energias dos estados confinados, um fenômeno conhecido como efeito de corpo inteiro⁹.

Tendo discutido a influência da interação coulombiana nas propriedades elétricas das super-redes, exploraremos a densidade e o perfil de densidade, fundamentais para entender como as cargas estão distribuídas dentro destas estruturas e como isso afeta seu comportamento e funcionalidade geral.

⁹ *Efeito de corpo inteiro* é uma tradução imprecisa dos termos *many-body effect* e *correlation effect*, em inglês, que se referem aos efeitos de correlação entre múltiplas partículas em sistemas quânticos.

2.5 Densidade e Perfil de Densidade

A densidade média de partículas pode ser calculada considerando o número total de férmions (que podem apresentar *spin up* ou *down*) ao longo da cadeia da super-rede:

$$n = \frac{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}}{L}. \quad (11)$$

Em termos práticos, a densidade de partículas nas super-redes condutoras refere-se à distribuição dos férmions dentro da estrutura. Ela pode variar significativamente devido à estrutura da super-rede (incluindo o tipo de materiais utilizados, a espessura das camadas e a periodicidade da estrutura), às interações coulombianas entre partículas e ao confinamento quântico resultante das barreiras de potencial (Pauletti, 2021).

O perfil de densidade, por outro lado, descreve como a densidade eletrônica varia espacialmente na super-rede condutora, por cada sítio. Este perfil é determinado pela estrutura das minibandas de energia e pelos potenciais de confinamento, que regulam a localização dos férmions dentro das camadas da super-rede (Capelle; Campo Junior, 2013).

Após analisarmos a densidade e o perfil de densidade nas super-redes, aprofundaremos no conceito de matriz densidade, que nos permite explorar de maneira mais detalhada as propriedades estatísticas e os estados quânticos dos sistemas, essencial para compreender a dinâmica e as correlações em sistemas de muitos corpos.

2.6 Matriz Densidade

A matriz densidade é uma ferramenta matemática usada para descrever o estado de um sistema quântico de maneira estatística. Matematicamente, a matriz densidade ρ de um sistema quântico que pode estar em um dos estados $|\psi_I\rangle$ com probabilidades w_I é dada por:

$$\rho = \sum_I w_I |\psi_I\rangle \langle \psi_I|, \quad (12)$$

em que $|\psi_I\rangle \langle \psi_I|$ é o operador de projeção¹⁰ para o estado $|\psi_I\rangle$ e a soma é sobre todos os possíveis estados quânticos do sistema.

Ela é particularmente útil para lidar com sistemas que estão em estados mistos, os quais não podem ser representados por um único vetor de estado. A matriz densidade de um estado misto tem mais de um autovalor não nulo, refletindo a distribuição probabilística sobre vários estados quânticos (França, 2008).

¹⁰ Em Álgebra Linear, um *operador de projeção* descreve a operação matemática que “projeta” um vetor em um subespaço de um espaço vetorial mais amplo.

Por outro lado, um estado puro é descrito por uma matriz densidade que pode ser expressa como o produto externo de um único vetor de estado consigo mesmo. Para estados puros, a matriz densidade tem apenas um autovalor não nulo, igual a 1 (Pauletti, 2021).

Considerando um sistema que possua dois subsistemas A e B e que seu estado total puro é ψ_{AB} , a matriz densidade desse sistema é dada por:

$$\rho_{AB} = |\psi_{AB}\rangle\langle\psi_{AB}|. \quad (13)$$

2.7 Entropia de Emaranhamento

No contexto das super-redes condutoras, a entropia emaranhamento, também conhecida como entropia de von Neumann¹¹, é uma medida da quantidade de entrelaçamento quântico¹² e da desordem (ou incerteza) em um estado quântico do sistema (França, 2008).

Formalmente, é uma extensão do conceito clássico de entropia para sistemas quânticos, baseada na Teoria da Informação Quântica (vide Seção 2.2). Além disso, ela é particularmente útil para analisar sistemas quânticos complexos, como super-redes condutoras, nas quais o entrelaçamento entre diferentes partes do sistema pode desempenhar um papel crucial em suas propriedades físicas.

Para um sistema quântico descrito pela matriz densidade ρ , a entropia de emaranhamento é definida como:

$$S(\rho) = -\text{Tr}(\rho \log_2 \rho)^{13}, \quad (14)$$

em que Tr denota o traço da matriz, que é a soma dos elementos de sua diagonal principal. A equação (14) quantifica a incerteza ou a informação que falta sobre o estado exato do sistema (França, 2008).

Em um sistema bipartido¹⁴, cujo estado total é um estado puro, como o estado fundamental (EF)¹⁵ da super-rede, a entropia de von Neumann pode ser usada para medir o grau de entrelaçamento entre as partes. Um valor de entropia maior indica um maior

¹¹ Uma homenagem ao matemático húngaro John von Neumann.

¹² O *entrelaçamento quântico* descreve uma conexão profunda entre partículas quânticas, de forma que o estado de uma partícula não pode ser descrito independentemente do estado de outra, qualquer que seja a distância que as separa (Piqueira, 2012).

¹³ Como as funções logarítmicas atuam em probabilidades, que são menores ou iguais a 1, o resultado de $\log_2 \rho$ será sempre nulo ou negativo. Assim, ao introduzir o logaritmo na definição de emaranhamento, é necessário acrescentar também um sinal negativo para que a entropia seja sempre positiva (França, 2008).

¹⁴ *Sistema bipartido* é um sistema quântico que consiste em duas partes ou subsistemas distintos, os quais podem interagir entre si ou estar entrelaçados quanticamente.

¹⁵ O *estado fundamental* de um sistema quântico é o estado de menor energia que o sistema pode ocupar (Atkins; Jones, 2012).

entrelaçamento, significando que as partes do sistema estão mais fortemente correlacionadas quanticamente (Pauletti, 2021).

Mudanças na entropia de von Neumann podem sinalizar transições de fase quânticas em super-redes condutoras (como veremos adiante, na Seção 2.8), de modo que uma variação significativa na entropia com a mudança de um parâmetro externo pode indicar uma transição entre diferentes fases quânticas do sistema.

2.8 Transições de Fase Quânticas

Transições de fase quânticas referem-se a mudanças abruptas nas propriedades fundamentais de um sistema quântico que ocorrem a temperaturas próximas ao zero absoluto, em que as flutuações quânticas¹⁶, e não as flutuações térmicas, desempenham o papel dominante (Vojta, 2003). Essas transições são impulsionadas pela variação de um parâmetro externo, como pressão, campo magnético ou *doping*, em vez de temperatura (Barbeta; Jardim, 2006).

Ao contrário das transições de fase clássicas, que são governadas pela entropia e pela “competição” entre a energia e a desordem térmica, as transições de fase quânticas são caracterizadas por uma mudança no estado fundamental do sistema, justamente devido à “competição” entre diferentes interações quânticas (Oliveira, 2014).

Um exemplo notável de transição de fase quântica é a transição de Mott, que é uma transição de um metal para um isolante impulsionada pela correlação eletrônica, independentemente da desordem ou impurezas do sistema (Greiner, 2002).

A transição de Mott ocorre em sistemas nos quais os férmions interagem fortemente uns com os outros e essa interação leva a um estado isolante devido à repulsão mútua, apesar da presença de uma banda parcialmente preenchida, que, na ausência de interações fortes, permitiria a condução elétrica (Sachdev, 2008).

¹⁶ *Flutuações quânticas* referem-se às variações temporais espontâneas nas propriedades físicas de um sistema quântico, decorrentes dos princípios inerentes à Mecânica Quântica. Essas flutuações são uma manifestação direta do Princípio da Incerteza de Heisenberg (Vojta, 2003).

3 METODOLOGIA

No desenvolvimento deste trabalho, empregamos metodologias computacionais e teóricas de ponta para investigar as propriedades eletrônicas de sistemas fortemente correlacionados, centrando a análise no modelo de Hubbard, na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e no Grupo de Renormalização da Matriz Densidade (DMRG), os quais são o foco da abordagem deste Capítulo.

3.1 Modelo de Hubbard

O modelo de Hubbard ocupa uma posição central na Física da Matéria Condensada, oferecendo um quadro teórico simplificado, porém profundamente instrutivo, para o estudo de sistemas eletrônicos fortemente correlacionados, uma vez que visa capturar a essência da “competição” entre a energia cinética dos férmions em um retículo e as interações repulsivas de Coulomb quando eles estão próximos uns dos outros (Hubbard, 1963).

Trata-se de uma das maneiras mais simples de obter uma visão de como as interações entre os férmions dão origem a efeitos isolantes, magnéticos e até mesmo novos supercondutores em um sólido.

Foi concebido no início dos anos 1960 pelo matemático estadunidense John H. Hubbard e inicialmente aplicado ao comportamento dos monóxidos de metais de transição (FeO, NiO, CoO), que são isolantes antiferromagnéticos, mas que também foram previstos como metálicos por outros métodos (Scalettar, 2016).

Apesar de sua aparente simplicidade, o modelo de Hubbard tem sido fundamental para elucidar fenômenos complexos, como magnetismo, supercondutividade e transições de fase metal-isolante (Campo Junior *et al.*, 2007). Vamos, inicialmente, entender uma classe de operadores com os quais o modelo de Hubbard está relacionado.

3.1.1 Operadores de Aniquilação e Criação

Um operador de aniquilação, denotado por $\hat{c}_{i\sigma}$, reduz o número de partículas em um estado quântico em uma unidade – quando aplicado a um estado quântico, ele “aniquila” uma partícula de *spin* σ no sítio i desse estado. Se o estado inicial contém n partículas, a aplicação do operador de aniquilação resulta em um estado com $n - 1$ partículas. Matematicamente, para um estado $|n\rangle$, que representa n partículas, o operador de aniquilação atua como:

$$\hat{c}_{i\sigma}|n\rangle = \sqrt{n}|n - 1\rangle, \quad (15)$$

sendo que a raiz quadrada de n surge da normalização do estado resultante.

Por outro lado, um operador de criação, denotado por $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger$, aumenta o número de partículas em um estado quântico em uma unidade – ele “cria” uma partícula de *spin* σ ao sítio i do estado. Se o estado inicial contém n partículas, a aplicação do operador de criação resulta em um estado com $n + 1$ partículas. Para o mesmo estado $|n\rangle$, o operador de criação atua como:

$$\hat{c}_{i\sigma}^\dagger |n\rangle = \sqrt{n+1} |n+1\rangle. \quad (16)$$

Para férmions, os operadores de criação e aniquilação anticomutam. Isso reflete o Princípio da Exclusão de Pauli (vide Seção 2.1.1), já que dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico:

$$\{\hat{c}_{i\sigma}, \hat{c}_{j\sigma}^\dagger\} = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'} \quad \text{e} \quad \{\hat{c}_{i\sigma}, \hat{c}_{j\sigma}\} = \{\hat{c}_{i\sigma}^\dagger, \hat{c}_{j\sigma}^\dagger\} = 0, \quad (17)$$

em que δ_{ij} e $\delta_{\sigma\sigma'}$ são as funções delta de Kronecker¹⁷ (Scalettar, 2016).

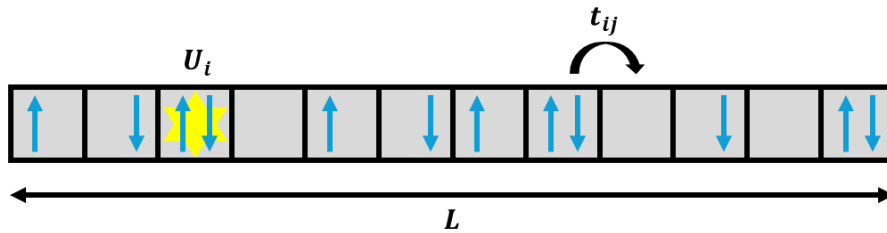
3.1.2 Formulação do Modelo

Em primeiro lugar, é preciso levar em consideração o fato de que existe uma série de posições nucleares regulares, ou seja, uma rede de átomos (sítios) nos quais os férmions se movem. O modelo de Hubbard unidimensional (1D) simplifica os átomos em um sólido a uma coleção de sítios, cada um com um único nível (orbital).

Com esta grande simplificação, os sítios do modelo de Hubbard são limitados pelo Princípio da Exclusão de Pauli (vide Seção 2.1.1) a quatro configurações: vazio, um único férmion com *spin up*, um único férmion com *spin down* ou ocupação dupla por um par de férmions com *spins up* e *down* (Nardi, 2016).

A Figura 4 ilustra um sistema unidimensional, formado por uma cadeia de L sítios, cada um representando um orbital eletrônico não degenerado.

Figura 4 – Ilustração do modelo de Hubbard 1D para uma cadeia de L sítios.



Fonte: elaborado pelo autor (2024).

¹⁷ A função delta de Kronecker, em honra ao matemático alemão Leopold Kronecker, é definida como:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } i = j \\ 0, & \text{se } i \neq j \end{cases}.$$

Duas partículas em um mesmo sítio i experimentam uma interação coulombiana U_i e as partículas possuem uma certa probabilidade t_{ij} de se deslocarem de um sítio i para um sítio vizinho $j = i \pm 1$, o termo de energia cinética ou *hopping* – literalmente, é um parâmetro de salto (França, 2008).

A escala de energia t_{ij} que governa este salto é determinada pela sobreposição de duas funções de onda no par de átomos. Razoavelmente, o salto deve ocorrer apenas entre os átomos mais próximos na rede. Além disso, cada sítio pode estar sujeito à ação de algum potencial externo $v_{i\sigma}$, elétrico ou magnético (Pauletti, 2021).

Assim, o modelo de Hubbard unidimensional é definido em um retículo de sítios, com férmions que podem saltar entre sítios adjacentes (contribuindo para a energia cinética do sistema) e uma interação de Coulomb que opera quando dois férmions ocupam o mesmo sítio (refletindo a energia potencial).

Matematicamente, o Hamiltoniano do modelo é expresso como (França, 2008):

$$\hat{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} t_{ij} (\hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}) + \sum_i U_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} + \sum_{i\sigma} v_{i\sigma} \hat{n}_{i\sigma}. \quad (18)$$

Neste trabalho, utilizamos a Condição de Borda Aberta (OBC, do inglês *Open Boundary Condition*), em que a distribuição de densidades é afetada pela presença das bordas, apresentando as chamadas oscilações de Friedel¹⁸ (Pauletti, 2021).

A ocorrência dessas oscilações deve-se ao tamanho finito e à heterogeneidade entre os sítios da cadeia. Consequentemente, a densidade ou a magnetização não será meramente constante, mas se tornará inerente à posição (Bedürftig *et al.*, 1998).

3.1.3 Itinerância das Partículas

A itinerância das partículas ao longo da cadeia depende das probabilidades de salto entre os sítios (t_{ij}) e da interação (U_i), que, juntamente com o potencial externo e com as condições de contorno, definem a distribuição de densidades das partículas na cadeia (França, 2008).

Suponhamos que no sítio i há uma partícula de *spin* σ . A probabilidade de uma partícula num sítio vizinho j migrar para i é:

- Nula, caso ela tenha o mesmo *spin* σ ; ou

¹⁸ Em homenagem ao físico francês Jacques Friedel, as *oscilações de Friedel* descrevem a variação espacial na densidade eletrônica em torno de um defeito ou impureza em um cristal metálico ou semicondutor. Essas oscilações resultam da interferência construtiva e destrutiva de ondas eletrônicas que são espalhadas pelo defeito ou impureza (Bedürftig *et al.*, 1998).

- Baixa, caso ela esteja sozinha no sítio j (pois o custo energético é maior para manter duas partículas no sítio i).

Por outro lado, suponhamos que o sítio i esteja vazio e que o sítio vizinho j esteja duplamente ocupado. A probabilidade de uma das partículas de j migrar para i é alta, pois teremos a configuração de mais baixa energia e, conseqüentemente, de maior estabilidade (Scalettar, 2016).

Referimo-nos à situação em que há um férmion por sítio como semi-preenchimento, uma vez que, neste caso, a rede contém metade do número máximo de férmions permitido no modelo (dois por sítio). Vale ressaltar que essas suposições são apenas ilustrativas, haja vista que há também uma certa probabilidade de ter ou não um ou mais férmions em cada sítio.

3.1.4 Método de Bethe (*Ansatz*)

Trata-se de uma técnica matemática poderosa usada para resolver problemas de muitos corpos em Mecânica Quântica e Física Estatística. Introduzido pelo físico alemão Hans A. Bethe em 1931, originalmente para resolver o problema do modelo de Heisenberg para uma cadeia linear de *spins*, o método se provou ser aplicável a uma variedade de sistemas integráveis, ou seja, sistemas que, apesar de envolverem muitas partículas interagentes, possuem um conjunto completo de constantes de movimento que permitem sua solução exata.

Em primeiro lugar, *ansatz* é um termo adotado da língua alemã para descrever uma suposição educada ou uma hipótese de trabalho sobre a forma funcional de uma solução desconhecida de um problema. Esse palpite inicial é usado para simplificar e resolver um problema complexo, com a esperança de que a solução proposta satisfaça as equações e as condições de contorno do problema (Cambridge University Press, 2024).

O método de Bethe explora a simetria e as propriedades integráveis de um sistema para construir soluções exatas para suas funções de onda. A abordagem é caracterizada pelo uso de uma *ansatz* (hipótese sobre a forma da função de onda) que transforma o problema original, tipicamente formulado como um conjunto de equações diferenciais, em um conjunto mais tratável de equações algébricas (as equações de Bethe), que são, então, resolvidas para encontrar os estados quânticos do sistema, incluindo suas energias e funções de onda (França, 2008).

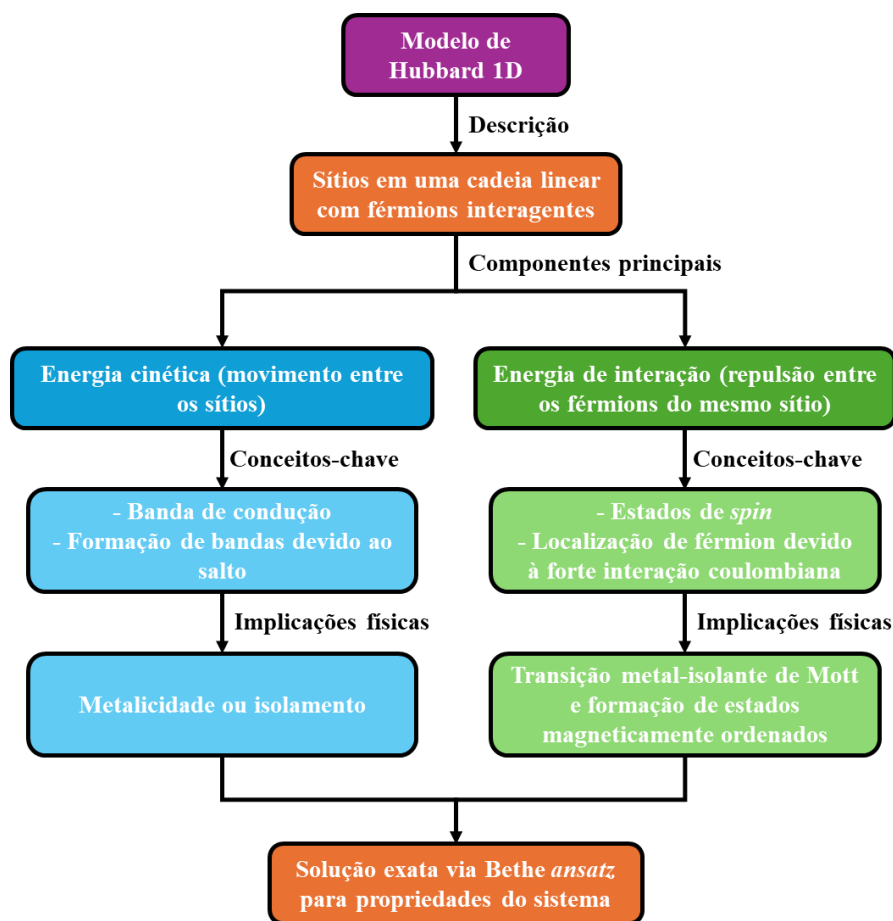
A aplicação do Bethe *ansatz* ao modelo de Hubbard unidimensional é um marco na Física da Matéria Condensada, pois permite a obtenção de soluções exatas para o espectro de energia e as funções de onda do sistema. As soluções obtidas via Bethe *ansatz* têm profundo impacto tanto teórico quanto experimental.

Teoricamente, elas servem como um teste rigoroso para aproximações numéricas e métodos analíticos em sistemas de muitos corpos; experimentalmente, os resultados orientam a interpretação de dados em sistemas unidimensionais, como cadeias de átomos em redes ópticas e nanofios, em que os efeitos de correlação são pronunciados (Ogata; Shiba, 1990).

3.1.5 Aplicações e Implicações

Para facilitar o entendimento do modelo de Hubbard unidimensional, podemos imaginar o esquema de blocos apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Esquema do modelo de Hubbard 1D.



Fonte: elaborado pelo autor (2024).

A riqueza do modelo de Hubbard manifesta-se nas diversas soluções e fenômenos físicos que ele prediz, dependendo das dimensões do retículo, da densidade eletrônica e da relação entre t_{ij} e U_i . Em uma dimensão, o modelo é exatamente solucionável pelo método de Bethe (*ansatz*), revelando um estado fundamental altamente correlacionado.

Em dimensões mais altas, o modelo prediz a transição de Mott, uma transição de fase de um metal para um isolante puramente devido ao aumento das interações repulsivas, mesmo na ausência de desordem (Lieb; Wu, 1968) – vide Seção 2.8.

Além do mais, o modelo de Hubbard tem implicações significativas para a compreensão de materiais reais, pois serve como um modelo prototípico para estudar a supercondutividade de alta temperatura em cupratos¹⁹, nos quais a correlação eletrônica desempenha um papel crucial.

Por fim, compreensões derivadas do modelo ajudam na pesquisa de novos materiais eletrônicos, isolantes topológicos e sistemas bidimensionais como o grafeno, por exemplo (Villagran, 2013).

3.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT, do inglês *Density Functional Theory*) é uma abordagem poderosa e amplamente utilizada para o cálculo das propriedades eletrônicas de sistemas atômicos, moleculares e sólidos.

Desde a sua formulação nos trabalhos de Pierre Hohenberg, Walter Kohn e Lu J. Sham na década de 1960, a DFT evoluiu para se tornar a espinha dorsal dos cálculos de estrutura eletrônica na Física da Matéria Condensada (Capelle, 2006).

Vimos na Seção 2.1.7 que a equação de Schrödinger (ES) de muitos corpos, que descreve o comportamento quântico de sistemas com muitos férmions, é notoriamente difícil de resolver, devido à complexidade exponencial associada às interações eletrônicas.

A abordagem usual para a ES pode ser resumida pela seguinte sequência: primeiro se especifica o sistema, escolhendo $V(x)$; daí, o insere nas equações (5) e (6); depois, resolve-se a equação para a função de onda; e, finalmente, calcula-se os observáveis. Esquematicamente:

$$V(x) \xrightarrow{\text{ES}} \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \xrightarrow{\langle \psi | \dots | \psi \rangle} \text{observáveis.} \quad (19)$$

Desse modo, a DFT simplifica os cálculos envolvendo a ES de uma maneira profundamente significativa, reformulando o problema, que depende das coordenadas de todas as partículas, em termos da densidade eletrônica, uma função de apenas três variáveis espaciais (Gross; Dreizler, 2012).

Através da DFT, é possível descrever um sistema de N partículas interagentes, descritas pela ES para a função de onda de muitos corpos $\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$, a partir de um sistema equivalente de uma única partícula com um potencial efetivo $v_{KS}(x)$, como veremos mais adiante, na Seção 3.2.3.

¹⁹ *Cupratos* são uma família de supercondutores de alta temperatura feitos de camadas de óxidos de cobre alternadas com camadas de outros óxidos metálicos que atuam como reservatórios de carga (Božović, 2019).

Isso reduz drasticamente o número de graus de liberdade a serem considerados, transformando um problema de alta dimensionalidade em um muito mais gerenciável (França, 2008).

3.2.1 Teorema de Hohenberg-Kohn

A base teórica da DFT é estabelecida pelo teorema de Hohenberg-Kohn (HK), composto por duas partes. A primeira afirma que, para um sistema de férmions não relativísticos interagindo sob a influência de um potencial externo $v(x)$, a densidade de estado fundamental $\rho(x)$ ²⁰ determina univocamente o $v(x)$, exceto por uma constante aditiva.

Como resultado, a densidade de EF é, em princípio, suficiente para determinar todas as propriedades do sistema, incluindo sua energia total de EF. Isso implica que o potencial externo e, portanto, o Hamiltoniano do sistema, é um funcional único da densidade eletrônica de EF.

Além disso, a segunda parte do teorema estabelece um princípio variacional para a energia total do sistema: especificamente, entre todas as densidades eletrônicas possíveis que integram ao número total de férmions, aquela que minimiza a energia total do sistema é a densidade de EF real do sistema. Assim, a energia correspondente a essa densidade mínima é igual à energia de EF do sistema (Hohenberg; Kohn, 1964).

A Figura 6 mostra um esquema simplificado que visa facilitar a compreensão da estrutura lógica do teorema de HK, enfatizando a centralidade da densidade eletrônica na determinação das propriedades de um sistema eletrônico no EF.

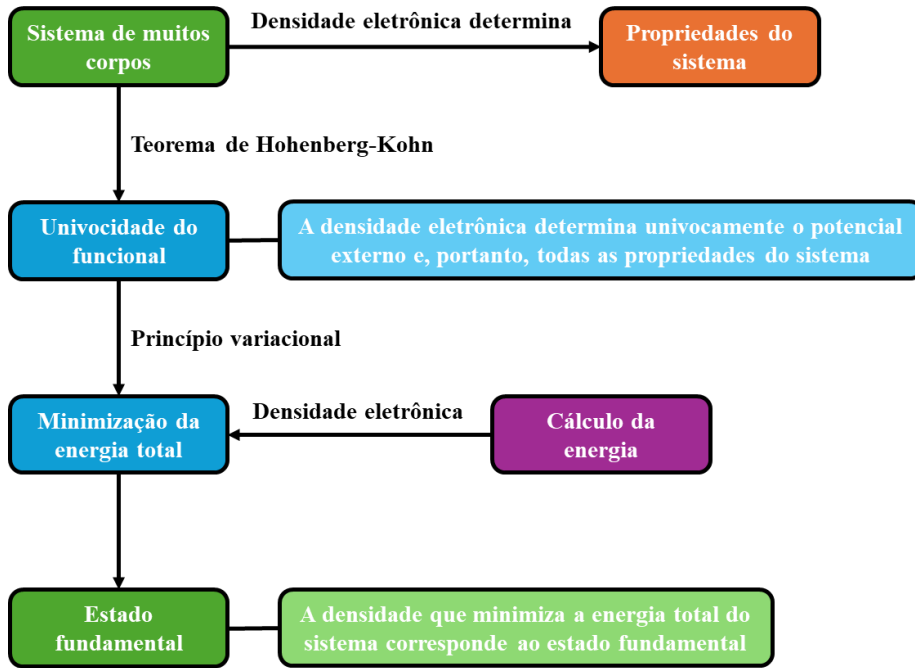
3.2.2 Energia de Troca e Correlação

A energia de troca origina-se do Princípio da Exclusão de Pauli (vide Seção 2.1.1), pois, uma vez que dois férmions não podem ocupar o mesmo estado quântico simultaneamente, isso leva a uma “troca” de posição entre os férmions de mesmo *spin*, resultando em uma energia associada a essa troca.

Como consequência, a energia de troca propende a diminuir a energia total do sistema, pois férmions com o mesmo *spin* tendem a evitar uns aos outros, reduzindo, assim, a repulsão coulombiana direta entre eles.

²⁰ A *densidade de estado fundamental* refere-se à distribuição espacial dos férmions no estado fundamental de um sistema quântico. A função $\rho(x)$ descreve quantos férmions existem por unidade de volume em cada ponto do espaço x (Hohenberg; Kohn, 1964).

Figura 6 – Estrutura lógica do teorema de Hohenberg-Kohn.



Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Por outro lado, a energia de correlação leva em conta as correlações no movimento dos férmions devido às interações eletrostáticas entre eles, além das restrições impostas pelo Princípio de Pauli.

Enquanto a energia de troca considera a indistinguibilidade dos férmions e o Princípio da Exclusão, a energia de correlação reflete o ajuste dinâmico no comportamento dos férmions para minimizar a repulsão mútua (Capelle, 2006).

3.2.3 Equações de Kohn-Sham

As equações de Kohn-Sham (KS) reformulam o problema de muitos corpos, caracterizado pela equação de Schrödinger, em termos de um sistema de partículas não interagentes que reproduzem exatamente a densidade eletrônica do sistema real.

Essas equações revolucionaram o estudo de sistemas eletrônicos ao propor um método eficaz para aproximar a complexa interação eletrônica em termos de um sistema fictício de férmions não interagentes, simplificando enormemente os cálculos de estrutura eletrônica (Kohn, 1999).

Em sua forma, as equações de KS são expressas como um conjunto de equações diferenciais de autovalores para cada férmion no sistema fictício:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{KS}(x) \right] \Phi_i(x) = \epsilon_i \Phi_i(x), \quad (20)$$

em que as funções $\Phi_i(x)$ são os orbitais de KS e ϵ_i são os correspondentes autovalores de energia (Kohn; Sham, 1965).

Nesse contexto, o ciclo autoconsistente de Kohn-Sham é um processo iterativo essencial na DFT para determinar a estrutura eletrônica de sistemas atômicos, moleculares e de sólidos. Como mostra a Figura 7, o processo iterativo começa com um palpite inicial para a densidade eletrônica do sistema, $\rho^{(0)}(x)$.

Figura 7 – Ciclo autoconsistente de Kohn-Sham.



Fonte: adaptado de Nardi (2016).

A partir dessa densidade inicial estimada, calcula-se o potencial efetivo de KS. Com o potencial efetivo, resolve-se o conjunto de equações diferenciais de KS para os orbitais $\Phi_i(x)$. Os autovalores ϵ_i associados fornecem as energias dos estados eletrônicos.

A partir dos orbitais obtidos, calcula-se uma nova densidade eletrônica $\rho^{(n+1)}(x)$ somando as contribuições de todos os férmions ocupados. Compara-se, então, a nova densidade eletrônica com a densidade da iteração anterior.

Se a diferença entre elas for maior que um critério de convergência pré-estabelecido, a nova densidade é usada para iniciar outra iteração do processo. Caso contrário, o ciclo é considerado convergido.

Uma vez que o ciclo convergiu para a densidade de estado fundamental, calculam-se as propriedades físicas de interesse, como a energia total do sistema, forças, pressões, entre outras (Nardi, 2016).

3.2.4 Aproximação de Densidade Local

A Aproximação de Densidade Local (LDA, do inglês *Local Density Approximation*) é uma técnica fundamental dentro da DFT para tratar a troca e correlação de férmions em sistemas de muitos corpos. Trata-se de uma das aproximações mais simples e, apesar disso, muitas vezes surpreendentemente precisa para calcular a energia de troca e correlação (vide Seção 3.2.2) de um sistema eletrônico (Yabana; Bertsch, 1996).

O princípio básico da LDA é tratar a energia de troca e correlação de um sistema eletrônico complexo assumindo que a densidade eletrônica em cada ponto do espaço é aproximadamente a mesma que a de um gás de férmions²¹ homogêneo e infinito com a mesma densidade local (Negele, 1970).

Matematicamente, a energia de troca e correlação E_{xc} no formalismo da LDA é expressa como uma integral sobre todo o volume do sistema da densidade eletrônica $\rho(x)$ multiplicada por uma função de energia de troca e correlação por partícula $\epsilon_{xc}(\rho)$, que depende apenas da densidade local:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(x) \epsilon_{xc}(\rho(x)) dx, \quad (21)$$

em que a função $\epsilon_{xc}(\rho)$ é obtida a partir de cálculos quânticos ou ajustes empíricos baseados em sistemas de referência homogêneos, como o gás de férmions (Sahni; Bohnen; Harbola, 1988).

A grande vantagem da LDA é sua simplicidade e eficiência computacional, pois fornece resultados bastante precisos para uma ampla variedade de sistemas, especialmente para metais e semicondutores.

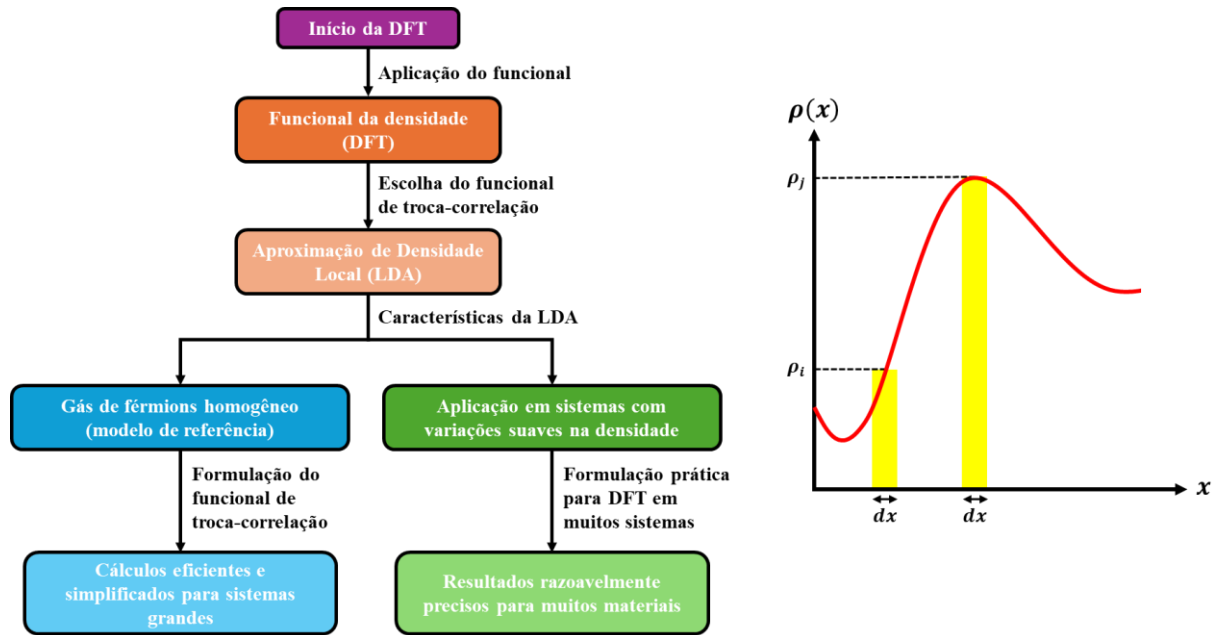
No entanto, ela apresenta suas limitações, já que pode não ser adequada para sistemas com fortes variações na densidade eletrônica, como moléculas com ligações químicas fortes ou sistemas com grande isolamento eletrônico.

A aproximação falha em capturar corretamente alguns efeitos de correlação, sobretudo em sistemas de baixa dimensionalidade ou em situações nas quais as correlações entre férmions são particularmente fortes (Capelle; Campo Junior, 2013).

Para facilitar o entendimento de como a LDA funciona dentro do contexto da DFT, a Figura 8 apresenta um esquema simplificado, dividindo o conceito em etapas lógicas e destacando os principais componentes (e como eles se interconectam).

²¹ Um *gás de férmions* é a versão na Mecânica Quântica de um gás ideal, para o caso de partículas fermiônicas. Este modelo descreve um conjunto de férmions que se movem livremente dentro de um volume específico sem estar sujeitos a qualquer potencial externo, exceto pelas interações coulombianas entre eles (Hohenberg; Kohn, 1964).

Figura 8 – Aplicação da LDA na DFT para um sistema unidimensional.



Fonte: adaptado de França (2008).

3.2.5 Aproximações com Funcional Totalmente Numérico

As aproximações com funcional totalmente numérico, ou *fully numerical* (n), caracterizam-se pela resolução das equações de Kohn-Sham sem recurso a expressões analíticas pré-definidas para os funcionais de troca-correlação ou para a representação da densidade eletrônica.

A implementação dessas aproximações envolve a discretização do espaço em uma malha ou grade, na qual a densidade eletrônica, os orbitais de KS e os potenciais são definidos. Essa abordagem permite a modelagem direta de sistemas com geometrias complexas e a captura de variações rápidas nas propriedades eletrônicas.

Diferentemente das aproximações analíticas comuns na DFT, como a LDA, por exemplo, as aproximações totalmente numéricas aplicam os funcionais de troca-correlação de maneira numérica direta, possibilitando a utilização de formulários precisos e complexos que seriam inabordáveis analiticamente (Capelle; Campo Junior, 2013).

Para efeito de comparação, o Quadro 1 destaca as principais diferenças entre a aproximação com funcional totalmente numérico (n) e a LDA na DFT.

Quadro 1 – Comparações entre as aproximações com funcional n e LDA.

Característica	Funcional totalmente numérico (n)	Aproximação de Densidade Local (LDA)
Abordagem	Númerica	Analítica
Cálculos	Realizados numericamente em uma malha espacial discretizada	Baseados em expressões analíticas para funcionais de troca-correlação
Precisão	Potencialmente alta, especialmente útil para sistemas com geometrias complexas	Boa para muitos sistemas, mas pode ser menos precisa para variações rápidas na densidade eletrônica
Custo computacional	Elevado, devido à discretização espacial e ao tratamento numérico integral	Relativamente baixo, eficiente para sistemas grandes
Flexibilidade	Alta, permite modelagem direta de sistemas com geometrias complexas	Menor, baseia-se na suposição de um gás de férmions homogêneo
Aplicações	Ideal para estudar defeitos, superfícies, interfaces e sistemas com propriedades não convencionais	Ampla aplicabilidade, incluindo moléculas, sólidos e sistemas onde a densidade varia suavemente
Variações na densidade eletrônica	Capaz de capturar com precisão variações rápidas e complexas na densidade eletrônica	Melhor para sistemas onde a densidade eletrônica varia de forma moderada
Implementação	Exige técnicas numéricas avançadas e <i>software</i> especializado	Mais simples e direta, com muitos códigos disponíveis

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

3.3 Grupo de Renormalização da Matriz Densidade

O Grupo de Renormalização da Matriz Densidade (DMRG, do inglês *Density Matrix Renormalization Group*) é uma técnica poderosa e altamente precisa para estudar sistemas quânticos de muitos corpos, especialmente eficaz em sistemas unidimensionais e de dimensão reduzida (Malvezzi, 2003).

Desenvolvido pelo físico estadunidense Steven R. White no início dos anos 1990, o DMRG superou muitas das limitações dos métodos de renormalização de grupo tradicionais,

tornando-se a ferramenta de escolha para investigar propriedades de cadeias de *spin*, sistemas fortemente correlacionados e outros sistemas complexos (White, 1992).

3.3.1 Renormalização Numérica

A renormalização numérica é um conjunto de técnicas matemáticas usadas em Física Teórica para investigar o comportamento de sistemas físicos em diferentes escalas de comprimento ou energia.

Trata-se uma ferramenta criada para obter a física de baixa energia de sistemas quânticos de muitos corpos com alta precisão, tornando-a uma das principais técnicas numéricas que têm sido aplicadas nas áreas de sistemas complexos de Química, Física e Ciência dos Materiais (Malvezzi, 2003).

Ela fornece uma visão poderosa sobre a “universalidade” – a ideia de que sistemas muito diferentes podem exibir o mesmo comportamento perto de transições de fase. Isso significa que detalhes microscópicos específicos do sistema podem ser menos importantes para o comportamento crítico do que a simetria geral e as dimensões do sistema (Wilson, 1971).

O desenvolvimento da teoria da renormalização e sua aplicação ao entendimento de transições de fase e fenômenos críticos foram reconhecidos com o Prêmio Nobel de Física de 1982, concedido ao físico estadunidense Kenneth G. Wilson por suas contribuições para a teoria das transições de fase críticas (Wilson, 1983).

3.3.2 Fundamentos Teóricos

O DMRG baseia-se no intuito de simular sistemas quânticos fortemente correlacionados unidimensionais. O modelo que utilizaremos é o modelo de Hubbard unidimensional (vide Seção 3.1), descrito pelo hamiltoniano da equação (18).

Tomando como partida essa equação, o Hamiltoniano de Hubbard é utilizado para quantificar os observáveis desejados a partir da construção de uma matriz para um sistema finito de L sítios. Em seguida, o Hamiltoniano é diagonalizado e, a partir do seu espectro e de seus autovalores, calculam-se os observáveis (Dourado, 2021).

É possível obter a matriz densidade reduzida do sistema desejado partindo da base de ocupação de um sítio A , sendo os possíveis estados $|n\rangle_A = |\uparrow\rangle, |\downarrow\rangle, |\uparrow\downarrow\rangle$ ou $|0\rangle$, respeitando o Princípio da Exclusão de Pauli, em que:

- $|\uparrow\rangle$ e $|\downarrow\rangle$ são os sítios de ocupação de uma única partícula, com *spins up* e *down*, respectivamente;
- $|\uparrow\downarrow\rangle$ é a dupla ocupação de partículas com *spins* opostos em um único sítio; e
- $|0\rangle$ é o estado de ocupação em que o sítio encontra-se vazio (Schollwöck, 2005).

Assim, a matriz densidade reduzida para um sítio A é dada por:

$$\rho_A = w_\uparrow |\uparrow\rangle\langle\downarrow| + w_\downarrow |\downarrow\rangle\langle\uparrow| + w_{\uparrow\downarrow} |\uparrow\downarrow\rangle\langle\uparrow\downarrow| + w_0 |0\rangle\langle 0|, \quad (22)$$

em que $w_\uparrow$ e $w_\downarrow$ são as probabilidades de ocupação de uma única partícula, $w_{\uparrow\downarrow}$ é a probabilidade de dupla ocupação e w_0 é a probabilidade de nenhuma ocupação (Medeiros, 2016), com $w_\uparrow + w_\downarrow + w_{\uparrow\downarrow} + w_0 = 1$.

Ao desenvolver a matriz densidade reduzida, obtida pela varredura do DMRG, é possível auferir a partir de sua diagonal principal as probabilidades de ocupação. Então, pode-se obter a equação da entropia de emaranhamento (Pauletti, 2021):

$$S(L) = -w_\uparrow \log_2 w_\uparrow - w_\downarrow \log_2 w_\downarrow - w_{\uparrow\downarrow} \log_2 w_{\uparrow\downarrow} - w_0 \log_2 w_0. \quad (23)$$

Uma vez que o DMRG para sistemas unidimensionais é considerado um método numericamente exato (White, 1992), ele foi utilizado, neste trabalho, para testar o desempenho dos cálculos de DFT nos sistemas estudados, como veremos no Capítulo 4.

De maneira geral, o DMRG trata-se de uma alternativa custosa computacionalmente, que, mesmo para sistemas relativamente pequenos, necessita de recursos de memória e tempo de execução altos (Malvezzi, 2003).

Consequentemente, métodos aproximados, como a DFT, ganham destaque, já que, na maioria das vezes, conseguem obter bons resultados em um tempo de processamento menor (Silva, 2022). Uma comparação geral entre as técnicas será apresentada na Seção 4.5.

Além da questão do custo computacional, o Quadro 2 ressalta outras diferenças fundamentais na abordagem e aplicabilidade da DFT e do DMRG. A escolha entre as técnicas deve depender das características específicas do sistema em estudo e dos detalhes físicos de interesse.

Quadro 2 – Diferenças fundamentais entre DFT e DMRG.

Característica	DFT	DMRG
Princípio básico	Usa a densidade eletrônica como variável fundamental para descrever sistemas quânticos	Foca na otimização do espaço de estados através da renormalização baseada na matriz densidade
Força	Eficiente para sistemas grandes e tridimensionais	Extremamente preciso para sistemas unidimensionais e quase-unidimensionais
Aplicações comuns	Moléculas, sólidos, superfícies e interfaces	Cadeias de <i>spin</i> , super-redes unidimensionais e sistemas de férmions fortemente correlacionados
Custo computacional	Relativamente baixo para sistemas de grande escala	Elevado, especialmente para sistemas grandes devido ao aumento exponencial do espaço de estados
Tratamento de correlações	Aproximações para os funcionais de troca-correlação podem limitar a precisão	Capaz de capturar correlações eletrônicas fortes com alta precisão
Complexidade de implementação	Moderada, diversos pacotes de <i>software</i> disponíveis comercialmente e de código aberto	Alta, requer uma implementação cuidadosa e pode ser menos acessível para usuários gerais
Precisão	Boa para muitos sistemas, mas pode ser limitada por aproximações específicas	Muito alta para estados de baixa energia, especialmente em sistemas unidimensionais
Dependência de dimensão	Aplicável a sistemas de qualquer dimensão	Mais eficaz em sistemas unidimensionais ou com geometria restrita

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

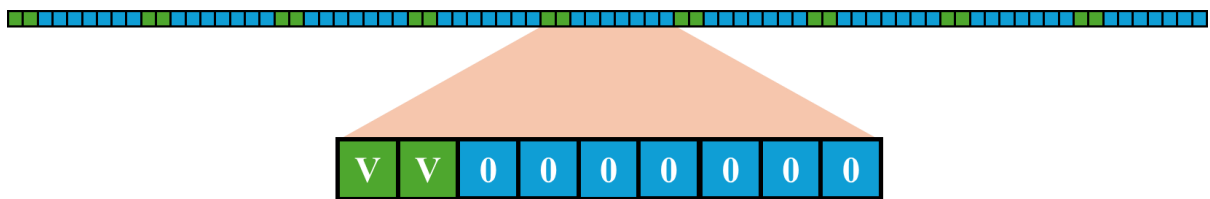
4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O preparo teórico apresentado nos Capítulos 2 e 3 não apenas facilita o entendimento dos resultados, mas também enriquece a discussão que se segue, permitindo uma apreciação mais profunda das implicações e do significado do trabalho. Assim, este Capítulo dedica-se à abordagem da interpretação dos resultados e à avaliação dos cálculos desenvolvidos.

4.1 Considerações Iniciais

Na elaboração deste trabalho, foram consideradas cadeias unidimensionais de comprimento $L = 90$ sítios, com potencial de super-rede do tipo 2:7, ou seja, temos dois sítios com uma impureza de potencial especificado (V), seguidos de sete sítios com potencial nulo e assim por diante, periodicamente, como mostra a Figura 9.

Figura 9 – Representação de uma super-rede de 90 sítios com potencial 2:7.



Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Dentre as propriedades investigadas em função dos vários parâmetros das super-redes, estão a energia e a entropia de emaranhamento, que foram analisadas em função da interação coulombiana, que variou de $0 \leq U \leq 10$, com intervalo de variação de uma unidade, para as densidades $n = 0,2, 0,4, 0,8$ e 1 , bem como para os potenciais $V = -1, -2, -4$ e -10 .

Ainda, outra propriedade explorada é o perfil de densidade, bastante útil na identificação de transições de fase quânticas, e que foi analisado em função dos sítios da cadeia, também para as densidades $n = 0,2, 0,4, 0,8$ e 1 , como veremos mais adiante, nas Seções 4.2 a 4.4.

As super-redes analisadas neste trabalho foram descritas usando o modelo de Hubbard unidimensional via cálculos de DFT, aproximados com funcional totalmente numérico (n) de Bethe *ansatz*. Além disso, esses resultados também foram confrontados com cálculos exatos via DMRG (como será discutido na Seção 4.5).

Todos os cálculos de DFT foram executados num *notebook* convencional, enquanto que os sistemas analisados via DMRG requereram um supercomputador²². Nesse caso, os

²² Um *supercomputador* é uma máquina extremamente potente com capacidades de processamento muito superiores às de um computador convencional.

cálculos foram desenvolvidos no *cluster*²³ de computadores do GridUNESP, localizado no Núcleo de Computação Científica da UNESP, em seu Instituto de Física Teórica.

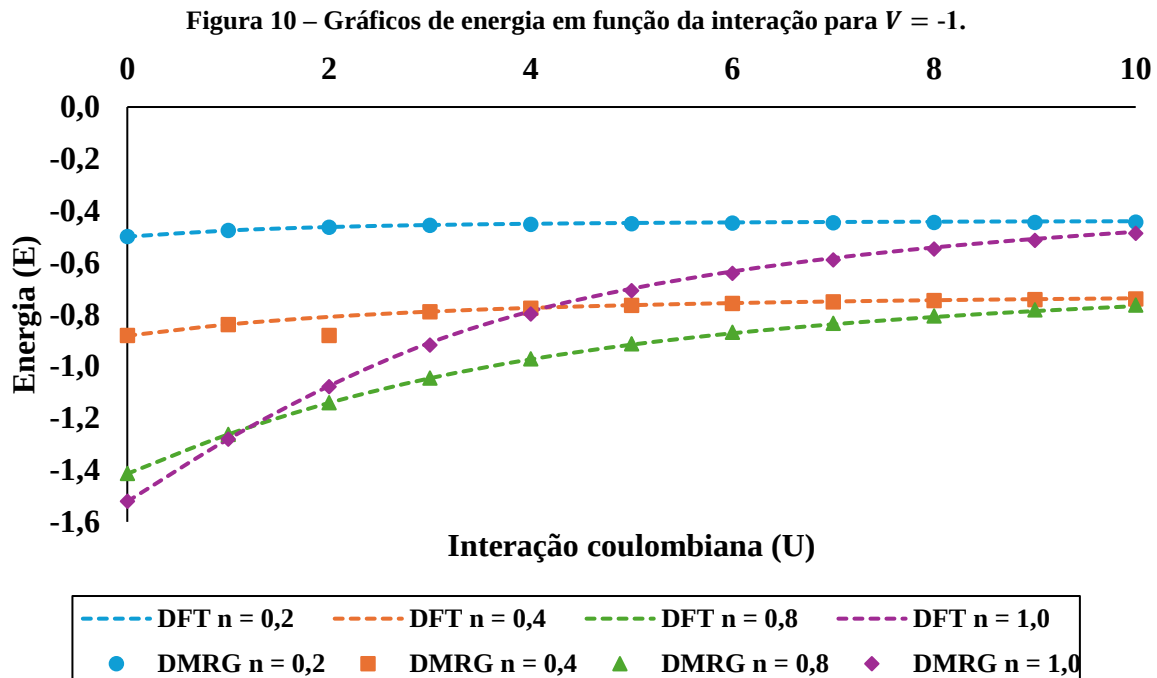
Vale ressaltar que os códigos utilizados neste trabalho, tanto de DFT quanto de DMRG para o modelo de Hubbard unidimensional, já haviam sido implementados no nosso grupo de pesquisa (Laboratório de Simulações Quânticas).

4.2 Energia

Inicialmente, foram performados cálculos de energia em função da interação coulombiana, fixando-se o potencial externo, para as diferentes densidades eletrônicas consideradas, tal como mencionado anteriormente.

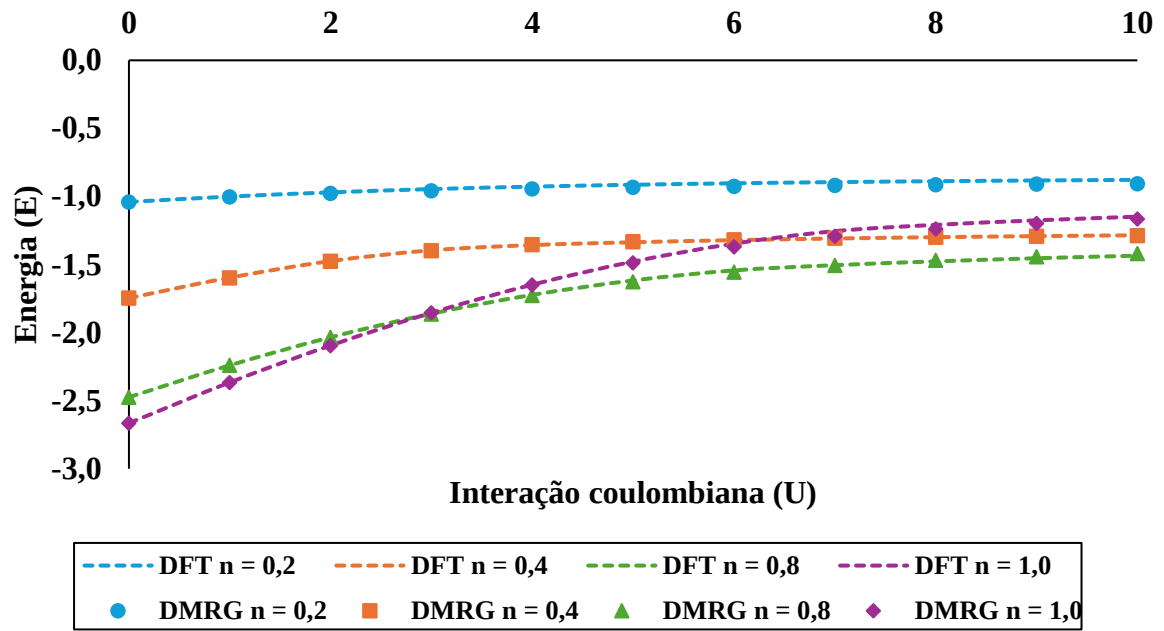
Importante evidenciar que as cores utilizadas em todos os gráficos deste trabalho foram padronizadas e representam densidades específicas, a saber: $n = 0,2$ (turquesa), $n = 0,4$ (laranja), $n = 0,8$ (verde) e $n = 1,0$ (lilás).

As Figuras 10 a 12 apresentam os gráficos mais significativos dos dados de energia produzidos, com destaque para a comparação entre os métodos analisados: os resultados via DFT, por serem aproximados, foram graficados com linhas tracejadas, enquanto que os pontos nos gráficos representam os resultados via DMRG, por se tratar de um método exato.

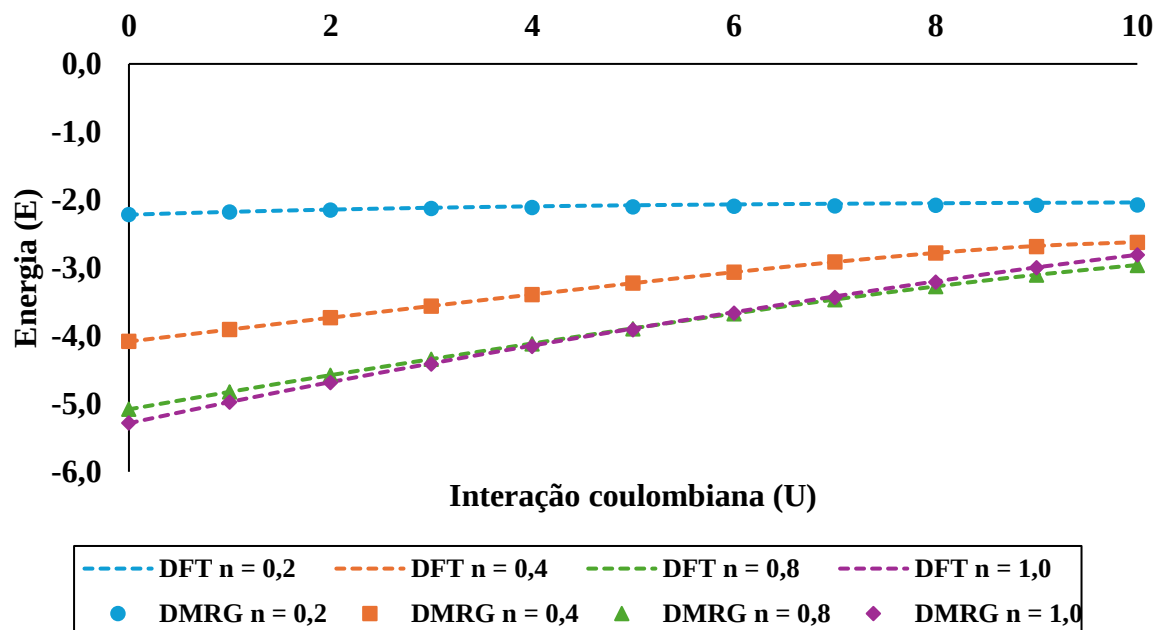


Fonte: elaborado pelo autor (2024).

²³ Um *cluster* é um grupo de computadores interligados que trabalham juntos para executar tarefas como se fossem uma única máquina poderosa.

Figura 11 – Gráficos de energia em função da interação para $V = -4$.

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Figura 12 – Gráficos de energia em função da interação para $V = -10$.

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Numa primeira análise, pode-se notar que, para um mesmo potencial externo, conforme a densidade aumenta, a variação da energia com a interação coulombiana também aumenta.

Observa-se, ainda, pelo cruzamento entre as curvas distintas, um comportamento não monotônico²⁴ em função da densidade para $n = 1,0$, isto é, a energia para esta densidade eletrônica é às vezes maior (menos negativa) que para as outras densidades.

²⁴ Um comportamento não monotônico refere-se a algo que não segue uma única direção de aumento ou diminuição constante.

À medida que $|V|$ aumenta, o sistema vai se tornando mais monotônico. Esse fato pode sugerir que estamos captando uma transição de fase quântica (possivelmente metal-isolante), via energia, em torno de $n = 1,0$, para potenciais baixos de super-rede ($|V| \lesssim 4$).

Também podemos observar visualmente que os resultados obtidos por DFT e DMRG estão condizentes, sendo que a DFT está acompanhando os resultados do DMRG, ou seja, para os sistemas analisados, a DFT tem sido uma boa aproximação para energia.

No entanto, foram calculados os desvios relativos (ξ_E) entre os dois métodos, considerando que o resultado via DFT é aproximado e via DMRG, exato, utilizando a equação

$$\xi_E(\%) = \frac{|E_{\text{DFT}} - E_{\text{DMRG}}|}{|E_{\text{DMRG}}|} \cdot 100\%. \quad (24)$$

As Tabelas 1 a 3 apresentam os desvios relativos calculados para os resultados apresentados nos gráficos das Figuras 10 a 12. Em geral, os erros variaram entre 0% e 3%, mostrando que, de fato, a DFT é uma boa aproximação para tais sistemas.

Tabela 1 – Desvios relativos para energia e $V = -1$.

U	$n = 0,2$	$n = 0,4$	$n = 0,8$	$n = 1,0$
0	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
1	0,1%	0,0%	0,0%	0,0%
2	0,3%	8,2%	0,0%	0,3%
3	0,5%	0,2%	0,1%	1,0%
4	0,6%	0,2%	0,2%	1,3%
5	0,7%	0,2%	0,3%	1,2%
6	0,7%	0,3%	0,4%	1,2%
7	0,8%	0,3%	0,4%	1,2%
8	0,9%	0,3%	0,5%	1,2%
9	0,9%	0,3%	0,5%	1,3%
10	1,0%	0,3%	0,6%	1,4%

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Tabela 2 – Desvios relativos para energia e $V = -4$.

U	$n = 0,2$	$n = 0,4$	$n = 0,8$	$n = 1,0$
0	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
1	0,3%	0,1%	0,0%	0,0%
2	0,7%	0,1%	0,0%	0,1%
3	1,2%	0,1%	0,1%	0,1%
4	1,6%	0,2%	0,3%	0,2%
5	2,0%	0,4%	0,6%	0,6%
6	2,3%	0,3%	0,8%	1,8%
7	2,6%	0,2%	0,0%	2,9%
8	2,8%	0,0%	0,5%	2,4%
9	3,0%	0,1%	0,8%	1,8%
10	3,1%	0,2%	1,0%	1,5%

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Tabela 3 – Desvios relativos para energia e $V = -10$.

U	$n = 0,2$	$n = 0,4$	$n = 0,8$	$n = 1,0$
0	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
1	0,1%	0,0%	0,1%	0,1%
2	0,4%	0,1%	0,1%	0,2%
3	0,7%	0,1%	0,1%	0,3%
4	0,9%	0,1%	0,2%	0,4%
5	1,2%	0,1%	0,2%	0,5%
6	1,4%	0,1%	0,2%	0,5%
7	1,5%	0,0%	0,2%	0,5%
8	1,6%	0,1%	0,1%	0,4%
9	1,7%	0,3%	0,1%	0,2%
10	1,8%	0,2%	0,4%	0,2%

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

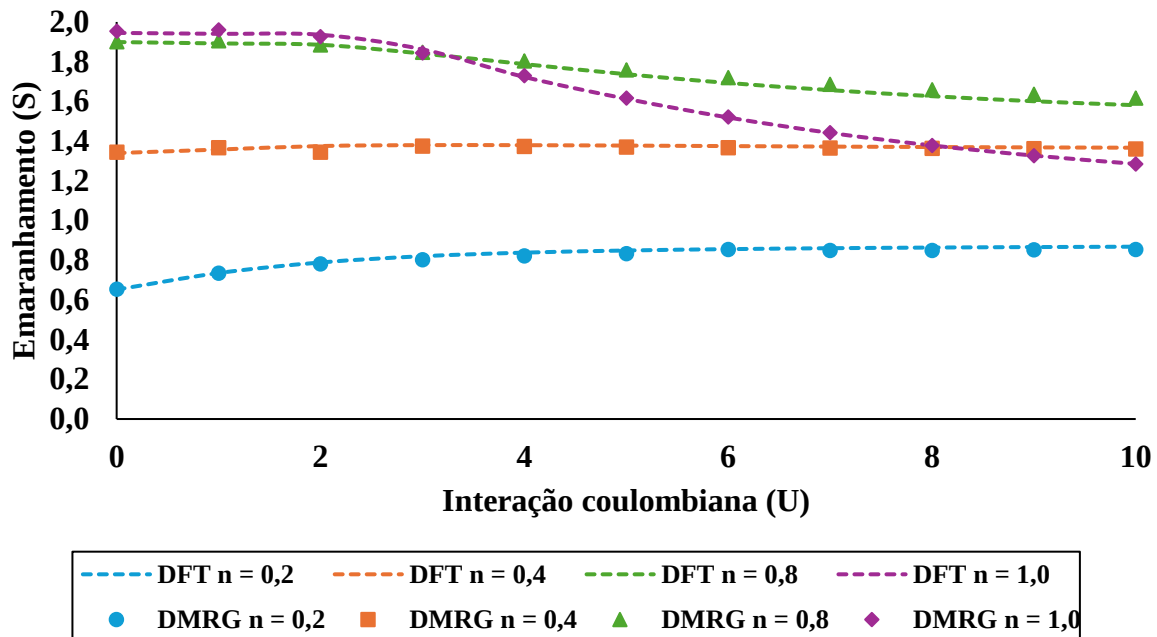
A análise das Tabelas 1 a 3 nos permite observar que a DFT é consideravelmente precisa na reprodução da energia do estado fundamental: em geral, os desvios aumentam ao aumentar a interação U e o potencial da super-rede V , mas são menores que aproximadamente 3% para todos os regimes de parâmetros considerados (Pauletti *et al.*, 2024).

4.3 Emaranhamento

Também foram realizados cálculos de entropia de emaranhamento em função da interação coulombiana, fixando-se o potencial externo, para as diferentes densidades eletrônicas consideradas.

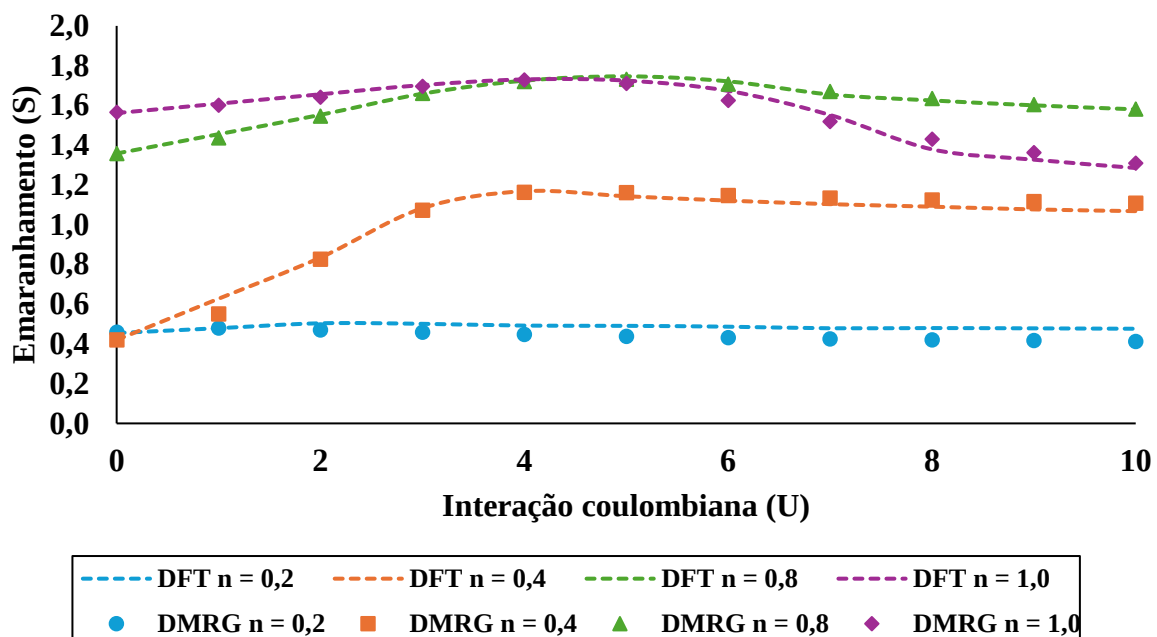
Analogamente, as Figuras 13 a 15 apresentam os gráficos mais significativos dos dados de energia produzidos, com destaque para a comparação entre os métodos analisados.

Figura 13 – Gráficos de emaranhamento em função da interação para $V = -1$.



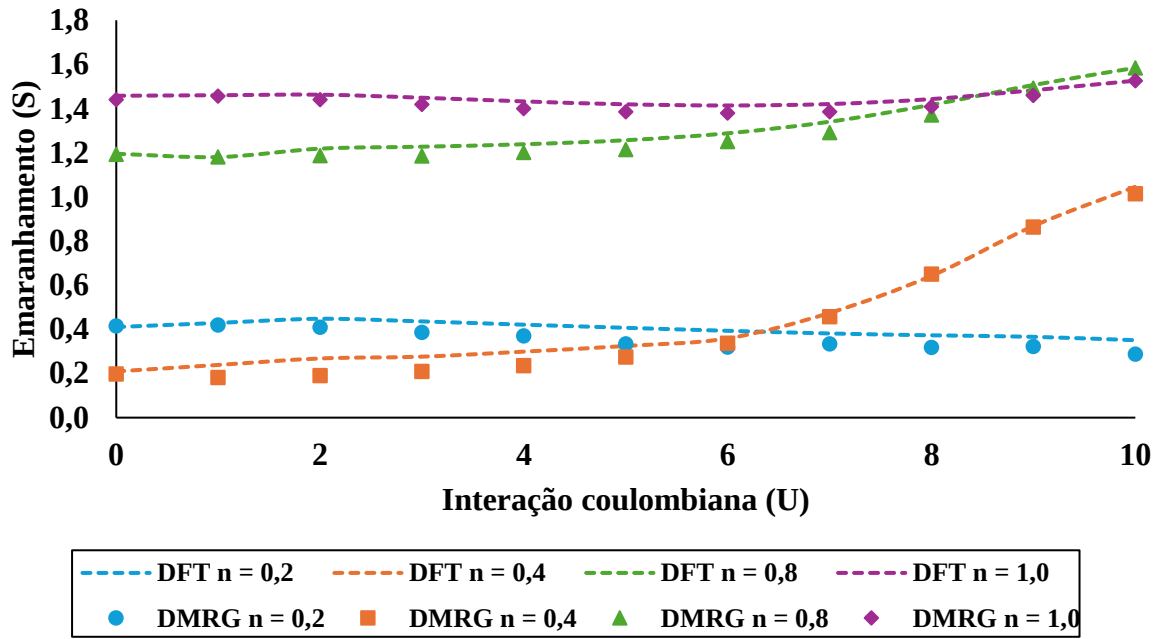
Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Figura 14 – Gráficos de emaranhamento em função da interação para $V = -4$.



Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Figura 15 – Gráficos de emaranhamento em função da interação para $V = -10$.



Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Os gráficos de entropia de emaranhamento ajudam a interpretar os resultados de energia, corroborando ainda mais com o fato de que detectamos uma transição de fase quântica (possivelmente metal-isolante) não só via energia, mas também via entropia, em torno de $n = 1,0$, para potenciais baixos de super-rede.

Conforme mostrado nas Figuras 13 a 15, nossos resultados revelam que o emaranhamento se torna não monotônico com a densidade sempre que toda a cadeia ou uma parte dela atinge o regime de isolante de Mott e isso ocorre apenas para a curva $n = 1,0$, uma vez que este é o único regime para a física de Mott na ausência do potencial da super-rede.

Em contraste, dependendo de V , a não monotonicidade com n também é observada para $n < 1,0$, detectando, assim, o isolante de Mott em uma parte (os locais de impureza) da cadeia. Consistentemente, também vemos que a interação para a qual as curvas se “cruzam” aumenta ao passo que V aumenta, apoiando a interpretação de que o mecanismo por trás da fase de isolante de Mott em super-redes é a competição entre U e V . Notavelmente, a DFT capta corretamente toda essa física (Pauletti *et al.*, 2024).

Assim como nos gráficos de energia, também podemos observar, visualmente, que os resultados obtidos por DFT e DMRG para entropia de emaranhamento estão condizentes, sendo que a DFT está acompanhando os resultados do DMRG, ou seja, para os sistemas analisados, a DFT também tem sido uma boa aproximação para o emaranhamento.

No entanto, foram calculados os desvios relativos (ξ_S) entre os dois métodos pela equação

$$\xi_S(\%) = \frac{|S_{\text{DFT}} - S_{\text{DMRG}}|}{|S_{\text{DMRG}}|} \cdot 100\%. \quad (25)$$

As Tabelas 4 a 6 apresentam os desvios relativos calculados para os resultados apresentados nos gráficos das Figuras 13 a 15. Em geral, os erros variaram entre 0% e 4%, mostrando que, de fato, a DFT é uma boa aproximação para tais sistemas, exceto em alguns poucos casos específicos, nos quais os erros foram maiores, da ordem de 10% a 30%.

Tabela 4 – Desvios relativos para emaranhamento e $V = -1$.

U	$n = 0,2$	$n = 0,4$	$n = 0,8$	$n = 1,0$
0	0,2%	0,4%	0,1%	0,4%
1	0,6%	1,3%	0,1%	0,4%
2	0,9%	2,3%	0,0%	0,4%
3	2,2%	0,4%	0,4%	1,0%
4	2,0%	0,5%	0,9%	0,4%
5	1,8%	0,5%	1,3%	0,3%
6	0,3%	0,6%	1,6%	0,1%
7	1,4%	0,5%	1,8%	0,1%
8	1,7%	0,5%	1,9%	0,0%
9	1,7%	0,5%	2,1%	0,0%
10	1,7%	0,5%	2,2%	0,0%

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Tabela 5 – Desvios relativos para emaranhamento e $V = -4$.

U	$n = 0,2$	$n = 0,4$	$n = 0,8$	$n = 1,0$
0	0,8%	0,2%	0,1%	0,2%
1	4,1%	0,7%	0,3%	0,6%
2	7,4%	1,1%	0,4%	1,0%
3	9,4%	1,0%	0,1%	0,5%
4	10,2%	0,5%	0,3%	0,2%
5	12,2%	1,5%	0,9%	0,9%
6	13,1%	2,2%	0,8%	3,0%
7	12,8%	2,6%	0,9%	2,3%
8	14,4%	2,9%	0,5%	3,5%
9	14,9%	3,4%	0,2%	2,5%
10	15,8%	3,6%	0,0%	1,8%

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Tabela 6 – Desvios relativos para emaranhamento e $V = -10$.

U	$n = 0,2$	$n = 0,4$	$n = 0,8$	$n = 1,0$
0	1,2%	5,8%	0,3%	1,2%
1	5,3%	23,5%	1,4%	1,4%
2	9,5%	41,2%	2,6%	1,6%
3	12,9%	31,8%	3,6%	2,1%
4	13,7%	26,9%	3,1%	2,4%
5	21,6%	18,4%	3,5%	2,5%
6	23,2%	6,5%	3,1%	2,5%
7	14,1%	3,8%	3,8%	2,5%
8	17,0%	1,3%	3,4%	2,4%
9	13,5%	0,6%	0,9%	1,6%
10	22,0%	3,1%	0,0%	0,0%

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

4.4 Perfil de Densidade

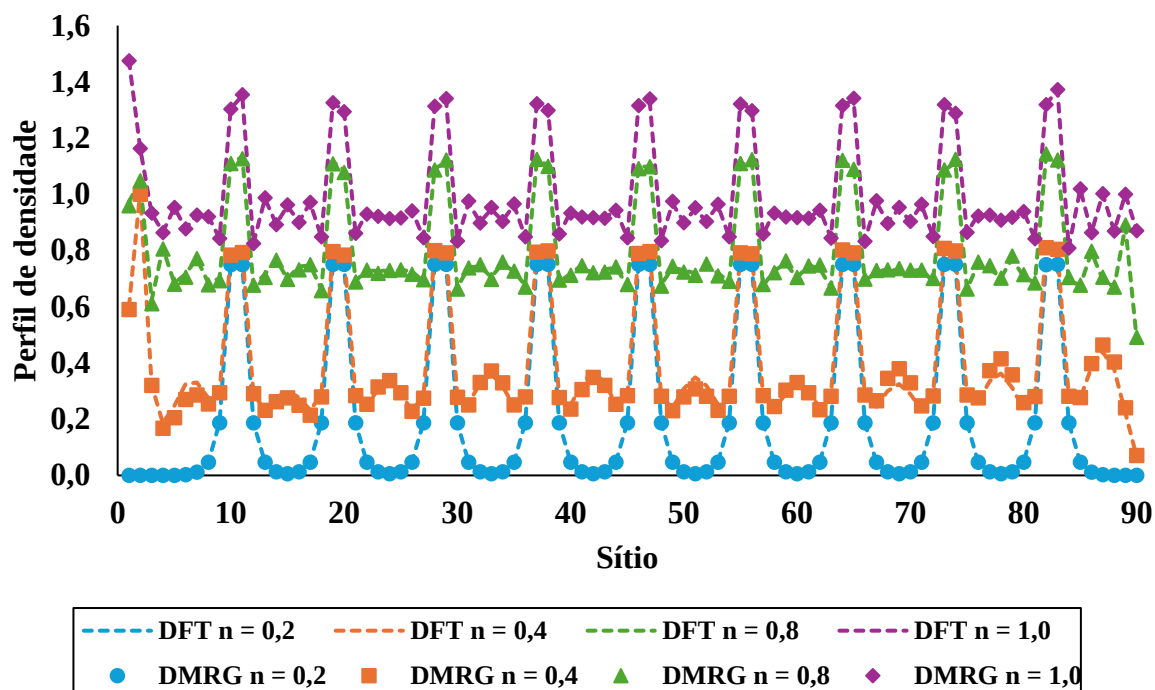
Na Seção 4.2, observamos, para $n = 1,0$, um comportamento não monotônico da energia em função da densidade; na Seção 4.3, os gráficos de emaranhamento, que ajudam a interpretar os resultados de energia, corroboraram ainda mais com a hipótese da detecção de transição de fase quântica, não só via energia, mas também via entropia.

A fim de confirmar esta conjectura, calculamos também os perfis de densidade em função dos sítios da super-rede, fixando-se o potencial externo e a interação coulombiana, para as diferentes densidades eletrônicas consideradas.

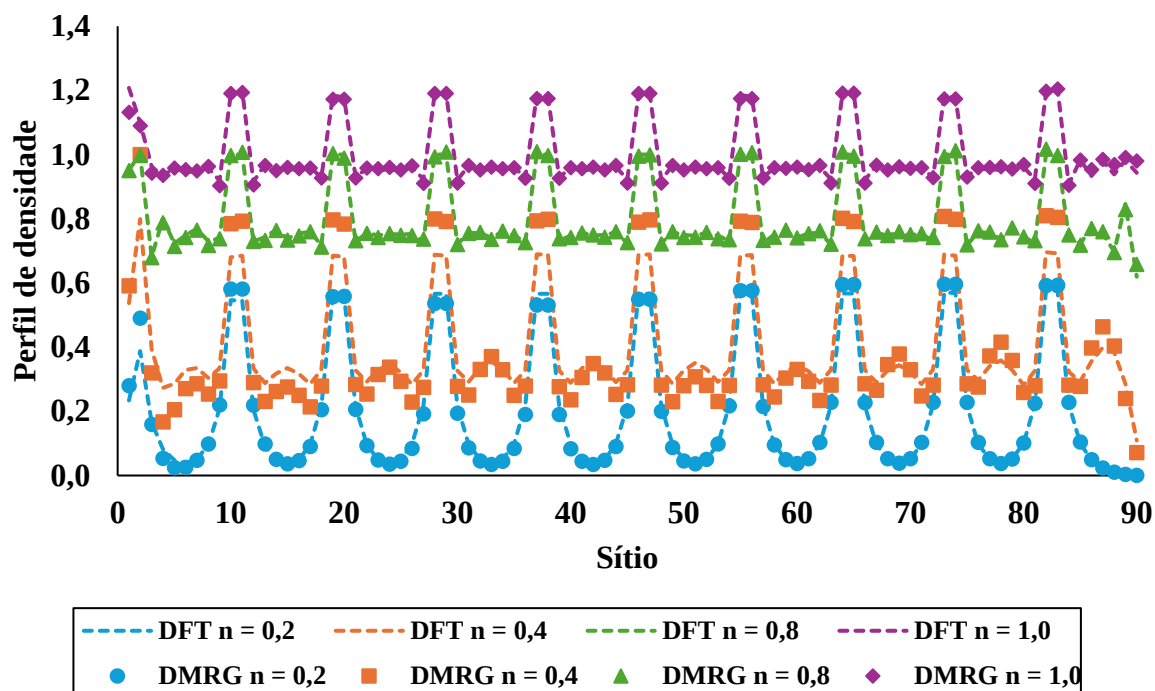
As Figuras 16 a 24 apresentam alguns gráficos de perfis de densidade, comparando DFT e DMRG. Podemos observar, visualmente, que os resultados obtidos por DFT e DMRG estão condizentes, revelando que o perfil de densidade na super-rede também é razoavelmente bem reproduzido pela DFT.

Para sistemas não interagentes (Figuras 16, 19 e 22), a densidade se concentra nos locais de impureza, uma vez que o potencial modulado é atrativo, $V < 0$. Para $U = 0$ e densidades médias baixas ($n = 0,2$ e $n = 0,4$), as partículas residem essencialmente nos locais de impureza, esvaziando os locais sem impureza.

Para densidades médias mais altas ($n = 0,8$ e $n = 1,0$), os locais de impureza atingem ocupação máxima e, assim, as partículas restantes também são distribuídas nos locais sem impureza.

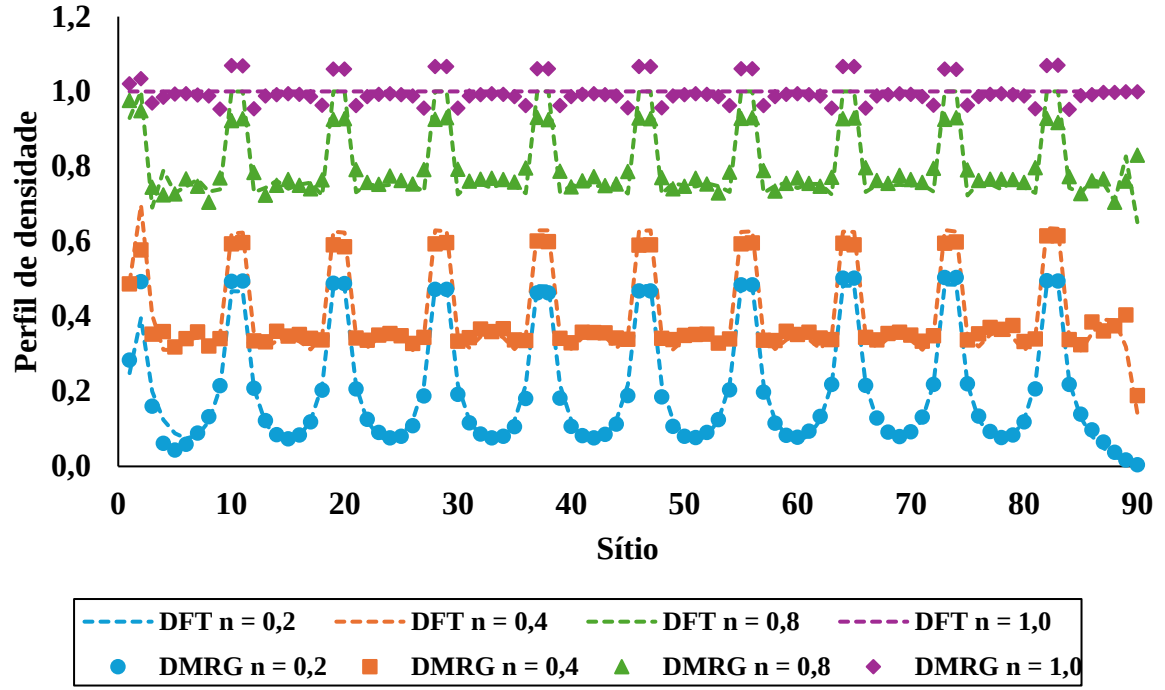
Figura 16 – Gráficos do perfil de densidade para $V = -1$ e $U = 0$.

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Figura 17 – Gráficos do perfil de densidade para $V = -1$ e $U = 2$.

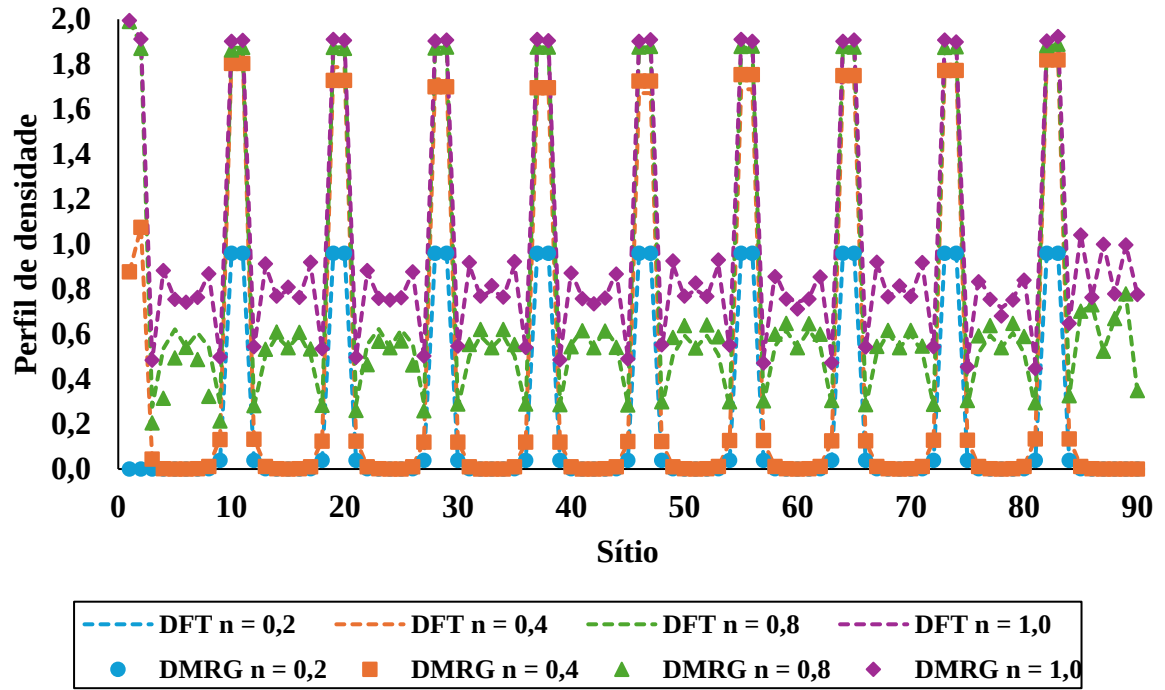
Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Figura 18 – Gráficos do perfil de densidade para $V = -1$ e $U = 4$.

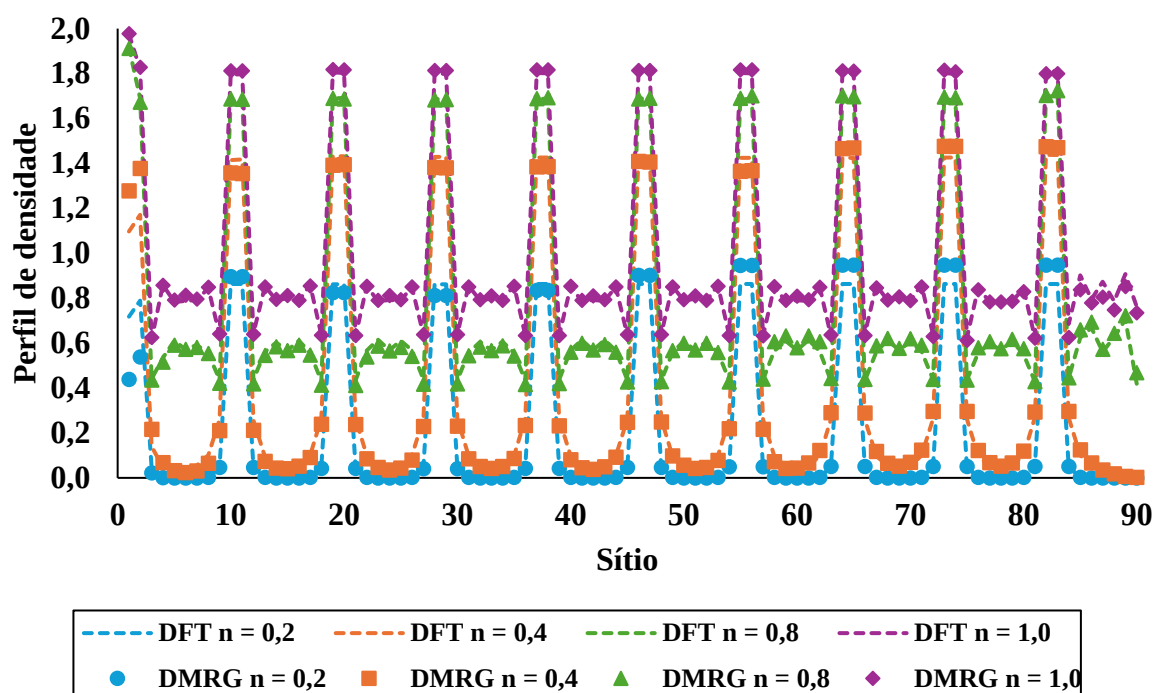


Fonte: elaborado pelo autor (2024).

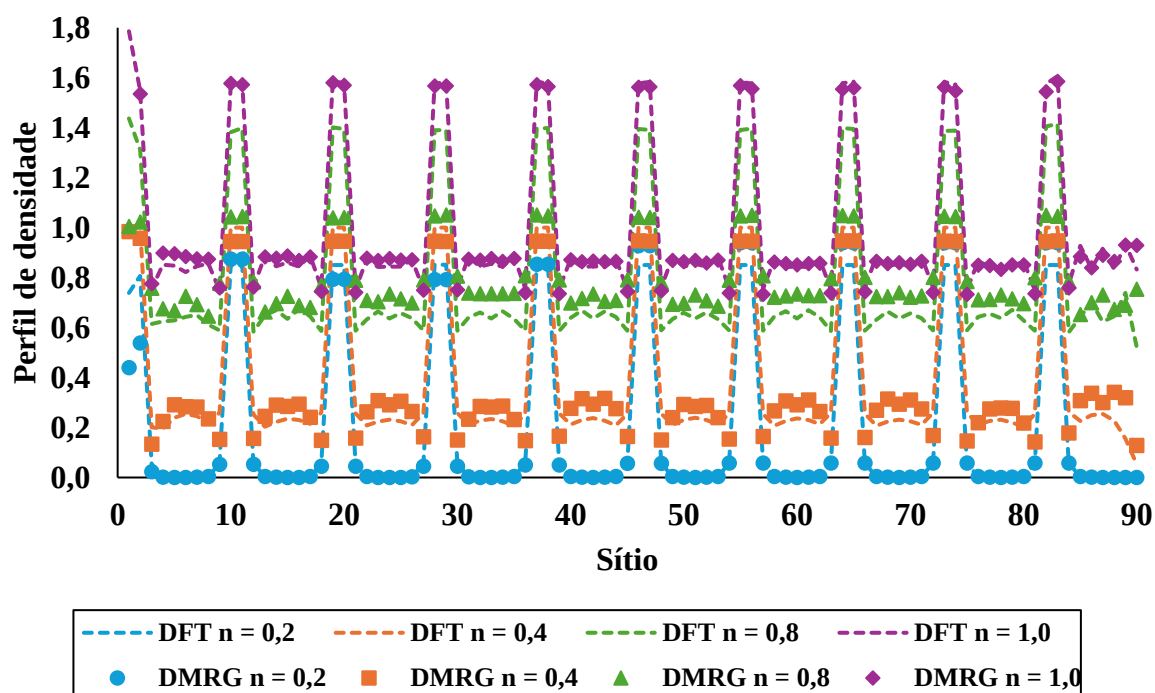
Figura 19 – Gráficos do perfil de densidade para $V = -4$ e $U = 0$.



Fonte: elaborado pelo autor (2024).

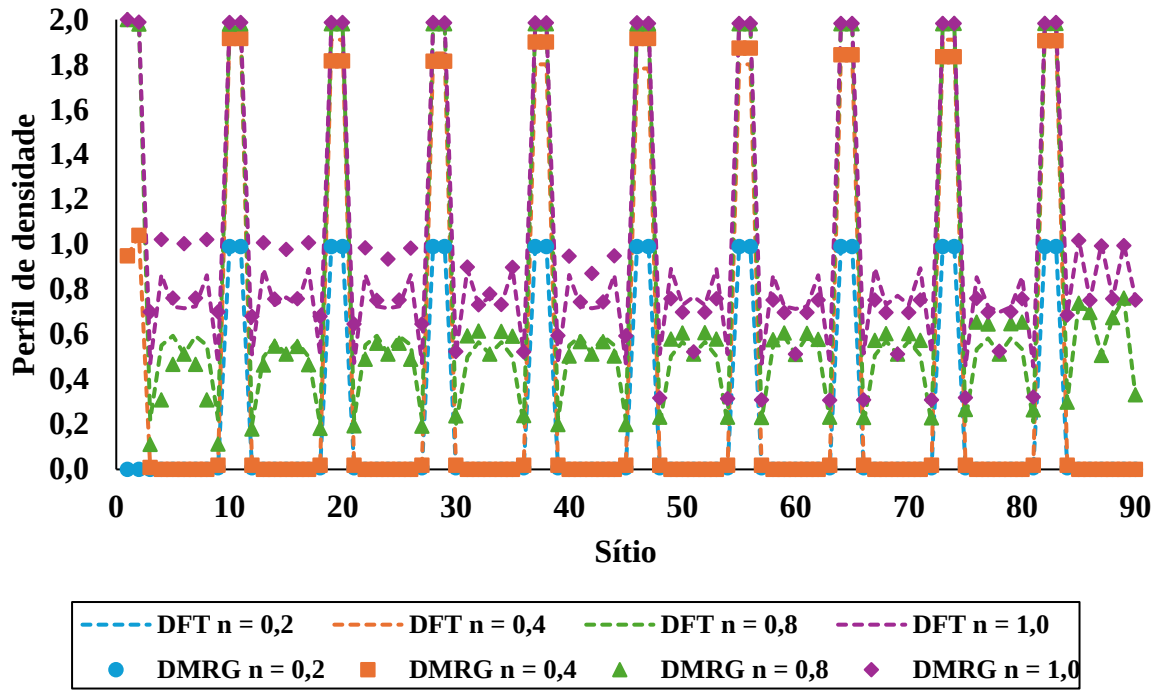
Figura 20 – Gráficos do perfil de densidade para $V = -4$ e $U = 2$.

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Figura 21 – Gráficos do perfil de densidade para $V = -4$ e $U = 4$.

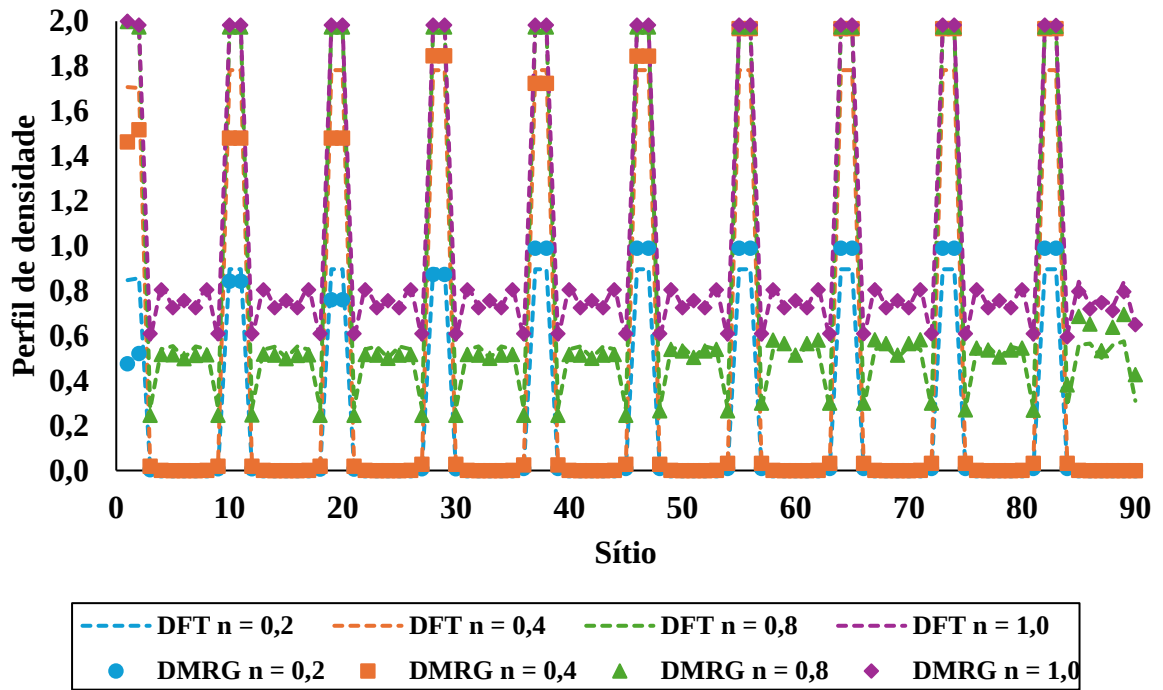
Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Figura 22 – Gráficos do perfil de densidade para $V = -10$ e $U = 0$.

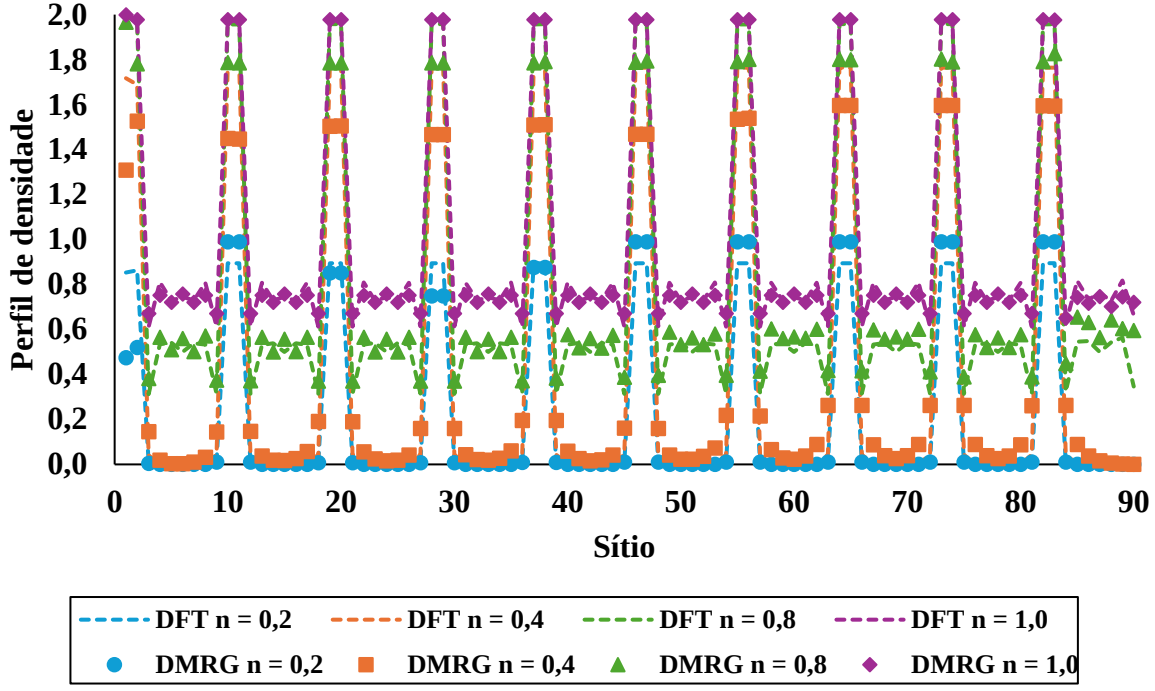


Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Figura 23 – Gráficos do perfil de densidade para $V = -10$ e $U = 2$.



Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Figura 24 – Gráficos do perfil de densidade para $V = -10$ e $U = 4$.

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Por outro lado, nas Figuras 17, 18, 20, 21, 23 e 24, observamos que os locais sem impureza começam a ser preenchidos com partículas mesmo para o regime de baixa densidade ($n = 0,4$), uma vez que agora a competição entre $V < 0$ e $U > 0$ desfavorece a ocupação máxima nos locais de impureza.

Assim, dependendo dos três parâmetros (V , n e U), a interação pode ser forte o suficiente para evitar $n_i > 1,0$ nos locais de impureza, caracterizando assim uma fase de isolante local de Mott (Mendes-Santos; Paiva; Santos, 2013). Isso já é observado para $U \leq 2$ em $n = 0,2$, enquanto em $n = 0,4$, isso aparece para $U \leq 4$ e, em $n = 0,8$ e $n = 1,0$, apenas para $U \leq 10$, para este $V = -4$ fixo.

Através dos estudos sobre as transições de fase quânticas, descritas na Seção 2.8, e analisando os gráficos dos perfis de densidade, podemos confirmar que, de fato, estamos capturando uma transição de Mott, em torno de $n = 1,0$, para potenciais baixos de super-rede ($|V| \lesssim 4$), justamente devido à suspeita inicial do comportamento não monotônico citado anteriormente.

Ademais, foram calculados os desvios relativos (ξ_i), para cada sítio i , entre os dois métodos:

$$\xi_i(\%) = \frac{|DFT_i - DMRG_i|}{|DMRG_i|} \cdot 100\%. \quad (26)$$

As Tabelas 7 a 9 apresentam os desvios relativos calculados para cada sítio do perfil de densidade. Em geral, os erros variaram entre 0% e 4%, mostrando que, de fato, a DFT é

uma boa aproximação para tais sistemas, exceto em alguns poucos casos específicos, nos quais os erros foram maiores, da ordem de 20% a 70%.

Tabela 7 – Desvios relativos para cada sítio do perfil de densidade e $V = -1$.

U	$n = 0,2$	$n = 0,4$	$n = 0,8$	$n = 1,0$
0	0,0%	4,2%	0,7%	0,3%
2	7,9%	15,3%	0,6%	0,7%
4	10,5%	2,6%	2,9%	2,7%
8	16,2%	3,4%	4,4%	0,4%

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Tabela 8 – Desvios relativos para cada sítio do perfil de densidade e $V = -4$.

U	$n = 0,2$	$n = 0,4$	$n = 0,8$	$n = 1,0$
0	0,0%	2,4%	6,5%	1,0%
2	18,6%	15,7%	2,2%	1,1%
4	26,0%	7,0%	18,0%	1,9%
8	73,3%	26,9%	5,8%	3,2%

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

Tabela 9 – Desvios relativos para cada sítio do perfil de densidade e $V = -10$.

U	$n = 0,2$	$n = 0,4$	$n = 0,8$	$n = 1,0$
0	0,0%	4,1%	9,9%	13,6%
2	16,0%	27,7%	5,2%	1,9%
4	20,9%	37,0%	5,5%	4,1%
8	28,8%	32,4%	5,8%	5,0%

Fonte: elaborado pelo autor (2024).

4.5 Comparação entre DFT e DMRG

Em geral, como pudemos observar nos gráficos apresentados nas Seções 4.2 a 4.4, a DFT acompanhou os resultados do DMRG e, por isso, podemos concluir que se trata de uma boa aproximação – com poucas ressalvas e exceções, nos casos dos erros mais elevados.

Essas observações são bastante satisfatórias, pois permitem comprovar a eficácia da DFT, que, por se tratar de uma metodologia aproximada e mais simples, pode ser executada num computador pessoal, enquanto que o DMRG requer um supercomputador.

Além disso, a DFT apresenta uma vantagem temporal, pois proporciona os resultados muito mais rapidamente que o DMRG, por ser bem menos custosa computacionalmente. Por exemplo, em alguns dos cálculos performados neste trabalho, enquanto o resultado via DFT rodou em poucos minutos, o mesmo cálculo via DMRG demandou horas (e outros mais complexos levaram dias).

Para efeitos comparativos, a Tabela 10 apresenta o tempo aproximado de processamento para a execução de um mesmo cálculo, via DFT e DMRG, para diferentes tamanhos de cadeia.

Tabela 10 – Comparação do custo computacional entre DFT e DMRG.

Número de sítios	Tempo de processamento	
	DFT	DMRG
10	4,7 s	2 h 35 min
50	26,9 s	7 h 45 min
100	1 min 4 s	17 h

Fonte: adaptado de Pauletti (2021).

Ainda que o DMRG forneça uma descrição acurada da função de onda em sistemas unidimensionais, ele sofre com limitações computacionais que restringem sua aplicabilidade a nanoestruturas de maior tamanho.

A limitação do DMRG reside no aumento do emaranhamento do sistema, que é condicionado ao comprimento da cadeia, ao passo que a DFT pode ser aplicada em sistemas de grande escala de maneira eficaz (Pauletti *et al.*, 2024).

Assim sendo, vale ressaltar a relevância de integrar as capacidades da DFT e do DMRG para previsão de propriedades eletrônicas em nanoestruturas unidimensionais, focando no desenvolvimento de metodologias híbridas que utilizem as vantagens de cada técnica, particularmente na caracterização do potencial de correlação (Baiardi; Reiher, 2020).

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, performamos cálculos detalhados utilizando tanto a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) quanto o Grupo de Renormalização da Matriz Densidade (DMRG) para investigar especificamente as propriedades físicas fundamentais das super-redes condutoras, quais sejam, energia, emaranhamento e perfil de densidade.

Através de uma análise rigorosa e sistemática, pudemos não apenas elucidar as características eletrônicas e estruturais desses sistemas, mas também comparar a eficácia e as limitações inerentes a cada um dos métodos aplicados. Essa abordagem metodológica nos permitiu cumprir com sucesso os objetivos estabelecidos no início deste estudo.

Analisando os perfis de densidade dos diferentes regimes de parâmetros, concluímos que, enquanto, de forma geral, a energia em tais sistemas mostra-se insensível às transições de fase quânticas, nossos resultados demonstram uma não monotonicidade indicativa da transição de Mott em super-redes com baixo potencial externo.

Além disso, realizamos uma análise comparativa entre os cálculos de DFT e DMRG, focando na eficácia deles em descrever as propriedades eletrônicas e as transições de fase quânticas de super-redes. Nossos resultados revelaram que a energia, a entropia de emaranhamento e o perfil de densidade na super-rede são razoavelmente bem reproduzidos pela DFT.

Em super-redes, a relação entre os desvios é fortemente influenciada pela estrutura e pela intensidade do confinamento, intensificando a imprecisão dos cálculos de DFT. Essa imprecisão é justificada pela natureza heterogênea da distribuição espacial da ocupação eletrônica, representando um desafio adicional para a abordagem baseada na LDA. Em geral, o aumento do número de impurezas na célula unitária da super-rede resulta em uma menor precisão nos cálculos de DFT.

Embora o DMRG ofereça uma descrição precisa da função de onda de sistemas unidimensionais, ele enfrenta restrições computacionais que impedem sua escalabilidade para nanoestruturas maiores: o cálculo do DMRG é restrito ao crescimento do emaranhamento do sistema, que depende do comprimento da cadeia, enquanto a abordagem via DFT é praticável em sistemas arbitrariamente grandes.

Além disso, os resultados da DFT são geralmente obtidos em tempos de simulação computacional mais curtos, tipicamente na ordem de minutos, enquanto a convergência precisa do cálculo do DMRG pode levar horas. Portanto, é importante aproveitar estratégias que combinem as capacidades da DFT e do DMRG para prever propriedades eletrônicas dentro de nanoestruturas unidimensionais.

Os esforços de pesquisa futuros podem se concentrar no desenvolvimento de metodologias híbridas que empreguem de forma sinérgica as vantagens dessas abordagens, especialmente na descrição do potencial de correlação, oferecendo, assim, uma estrutura mais robusta e precisa para modelar e entender sistemas em escala nanométrica.

Desse modo, contribuímos com a compreensão do impacto de heterogeneidades espaciais em propriedades de materiais nanoestruturados, o que, sem dúvidas, é de interesse para diversas áreas, como Química Quântica, Ciência dos Materiais, Física da Matéria Condensada e Informação Quântica.

Por fim, os resultados deste trabalho foram apresentados em algumas conferências²⁵ durante o período de vigência da bolsa de Iniciação Científica e parte dos resultados serviram como base para a elaboração do artigo *Quantum phase transitions in one-dimensional nanostructures: a comparison between DFT and DMRG methodologies*, que aprovado para publicação no *Journal of Molecular Modeling*.

²⁵ Dentre as conferências onde os resultados do trabalho foram apresentados, destacam-se o Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física (EOSBF), o *Workshop on New Horizons in Quantum Currelated Materials*, realizado no *International Centre for Theoretical Physics – South American Institute for Fundamental Research* (ICTP – SAIFR), o Congresso de Iniciação Científica da UNESP (CIQ) e a Feira Científica da Semana Acadêmica da Engenharia Química da UNESP (SEQ).

6 REFERÊNCIAS

- ANSATZ. In: Cambridge Dictionary Online. **Cambridge University Press**, 2024. Disponível em: <<https://dictionary.cambridge.org/dictionary/german-english/ansatz?q=Ansatz>>. Acesso em: 19 de mar. de 2024.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- BAIARDI, A.; REIHER, M. The Density Matrix Renormalization Group in Chemistry and Molecular Physics: Recent Developments and New Challenges. **The Journal of Chemical Physics**, v. 152, n. 4, 2020.
- BARBETA, V. B.; JARDIM, R. F. Metais, Isolantes e Transições de Fase Metal-isolante. **Pesquisa & Tecnologia FEI**, v. 28, p. 50-59, 2006.
- BEDÜRFTIG, G. *et al.* Friedel Oscillations in the Open Hubbard Chain. **Physical Review B**, v. 58, n. 16, p. 10225, 1998.
- BOŽOVIĆ, I. B. *et al.* What is Really Extraordinary in Cuprate Superconductors?. **Physica C: Superconductivity and its Applications**, v. 558, p. 30-37, 2019.
- CAMPO JUNIOR, V. L. *et al.* Quantitative Determination of the Hubbard Model Phase Diagram from Optical Lattice Experiments by Two-parameter Scaling. **Physical Review Letters**, v. 99, n. 24, p. 240403, 2007.
- CAPELLE, K. A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory. **Brazilian Journal of Physics**, v. 36, n. 4A, p.1318-1343, 2006.
- CAPELLE, K; CAMPO JUNIOR, V. L. Density Functionals and Model Hamiltonians: Pillars of Many-particle Physics. **Physics Reports**, v. 528, n. 3, p. 91-159, 2013.
- DOURADO, G. A. M. **Modelo de Kondo-Hubbard Atrativo para Ordenamento de Momentos Magnéticos Locais em Supercondutores**. Orientador: André Luiz Malvezzi. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Física) – Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Bauru, 2021.
- FRANÇA, V. V. **Emaranhamento em Sistemas de Muitos Férmions**. Orientador: Klaus Capelle. 2008. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.
- GATO DE SCHRÖDINGER. In: Wikipédia: A Enciclopédia Livre. **Wikipédia**, 2024. Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Gato_de_Schr%C3%B6dinger>. Acesso em: 10 de mai. de 2024.

- GREINER, M. *et al.* Quantum Phase Transition from a Superfluid to a Mott Insulator in a Gas of Ultracold Atoms. **Nature**, v. 415, n. 6867, p. 39-44, 2002.
- GRIFFITHS, D. J. **Mecânica Quântica**. 2. ed. São Paulo: Pearson Education, 2011.
- GROSS, E. K.; DREIZLER, R. M. **Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-body Problem**. Springer Science & Business Media, 2012.
- HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2016. v. 4.
- HEISENBERG, W. K. Über den anschaulichen Inhalt der quantentheoretischen Kinematik und Mechanik. **Zeitschrift für Physik**, v. 43, n. 3 p. 172-198, 1927.
- HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964.
- HUBBARD, J. Electron Correlations in Narrow Energy Bands. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences**, v. 276, n. 1365, p. 238-257, 1963.
- KILIN, S. Y. Quantum Information. **Physics-Uspekhi**, v. 42, n. 5 p. 435, 1999.
- KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965.
- KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic Structure of Matter – Wave Functions and Density Functionals. **Reviews of Modern Physics**, v. 71, n. 5, p. 1253, 1999.
- KRANTZ, P. *et al.* A Quantum Engineer's Guide to Superconducting Qubits. **Applied Physics Reviews**, v. 6, n. 2, 2019.
- LIBOFF, R. L. **Introductory Quantum Mechanics**. 4. ed. Nova Iorque: Pearson Education, 2003.
- LIEB, E. H.; WU, F. Absence of Mott Transition in an Exact Solution of the Short-range, One-band Model in One dimension. **Physical Review Letters**, v. 20, n. 25, p. 1445, 1968.
- MALVEZZI, A. L. An Introduction to Numerical Methods in Low-dimensional Quantum Systems. **Brazilian Journal of Physics**, v. 33, p. 55-72, 2003.
- MEDEIROS, M. H. L. de. **O Método DMRG**. Orientador: Luis G. G. de V. Dias da Silva. 2016. Tese (Doutorado em Física). Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016.
- MENDES-SANTOS, T.; PAIVA, T.; SANTOS, Raimundo R. dos. Entanglement, Magnetism and Metal-insulator Transitions in Fermionic Superlattices. **Physical Review B**, v. 87, n. 21, p. 214407, 2013.

- MONROE, C. *et al.* A “Schrödinger Cat” Superposition State of an Atom. **Science**, v. 272, n. 5265, p. 1131-1136, 1996.
- NARDI, L. M. C. **O Modelo de Hubbard Unidimensional via DFT: o Potencial de Troca e Correlação e o Funcional Híbrido**. Orientador: Luiz Nunes de Oliveira. 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.
- NEGELE, J. W. Structure of Finite Nuclei in the Local-density Approximation. **Physical Review C**, v. 1, n. 4, p. 1260, 1970.
- NOVAES, M.; STUDART, N. **Mecânica Quântica Básica**. São Paulo: Livraria da Física, 2016.
- NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica**. 2. ed. São Paulo: Blücher, 2014. v. 4.
- NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica**. 2. ed. São Paulo: Blücher, 2015. v. 3.
- OGATA, M.; SHIBA, H. Bethe-ansatz Wave Function, Momentum Distribution, and Spin Correlation in the One-dimensional Strongly Correlated Hubbard Model. **Physical Review B**, v. 41, n. 4, p. 2326, 1990.
- OHTOMO, A. *et al.* Artificial Charge-modulation in Atomic-scale Perovskite Titanate Superlattices. **Nature**, v. 419, n. 6905, p. 378-380, 2002.
- OLIVEIRA, L. G. S. de. **Estudo da Relação entre Emaranhamento e Transições de Fases Quânticas em Sistemas de Spins Interagentes**. Orientadora: Andreia Mendonça Saguia. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2014.
- PAIVA, T.; SANTOS, R. R. dos. Electronic Correlations in One-dimensional Superlattices. **Physical Review Letters**, v. 76, n. 7, p. 1126, 1996.
- PAIVA, T.; SANTOS, R. R. dos. Metal-insulator Transition in One-dimensional Hubbard Superlattices. **Physical Review B**, v. 58, n. 15, p. 9607, 1998.
- PAULETTI, T. R. **Medidas de Emaranhamento para Detecção de Transições de Fase Quânticas em Superredes (sic)**. Orientadora: Vivian Vanessa França Henn. 2021. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2021.
- PAULETTI, T. R. *et al.* Quantum Phase Transitions in One-dimensional Nanostructures: a Comparison Between DFT and DMRG Methodologies. **ArXiv Preprint**, arXiv: 2402.12463, 2024.
- PAULI, W. E. Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren. **Zeitschrift für Physik**, v. 31, p. 765-783, 1925.

- PIQUEIRA, J. R. C. Teoria Quântica da Informação: Impossibilidade de Cópia, Entrelaçamento e Teletransporte. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 33, p. 4303, 2012.
- PIRANDOLA, S. *et al.* Advances in Quantum Teleportation. **Nature Photonics**, v. 9, n. 10, p. 641-652, 2015.
- PIRANDOLA, S. *et al.* Advances in Quantum Cryptography. **Advances in Optics and Photonics**, v. 12, n. 4, p. 1012-1236, 2020.
- ROVELLI, C. **Sete Breves Lições de Física**. São Paulo: Objetiva, 2015.
- SACHDEV, S. Quantum Phases and Phase Transitions of Mott Insulators. **Quantum Magnetism**, p. 381-432, 2008.
- SAHNI, V.; BOHNEN, K. P.; HARBOLA, M. K. Analysis of the Local-density Approximation of Density-functional Theory. **Physical Review A**, v. 37, n. 6, p. 1895, 1988.
- SCALETTER, R. T. An Introduction to the Hubbard Hamiltonian. **Quantum Materials: Experiments and Theory**, v. 6, 2016.
- SCHOLLWÖCK, U. The Density-matrix Renormalization Group. **Reviews of Modern Physics**, v. 77, n. 1, p. 259, 2005.
- SILVA, M. H. S. da. **Estudo de Propriedades de Átomos Frios via Cálculos de DFT**. Orientadora: Vivian Vanessa França Henn. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Araraquara, 2022.
- STEANE, A. Quantum Computing. **Reports on Progress in Physics**, v. 61, n. 2, p. 117, 1998.
- TIPLER, P. A.; MOSCA, G. M. **Física para Cientistas e Engenheiros**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. v. 1.
- VILLAGRAN, M. Y. S. **Estudos do Modelo de Hubbard Desordenado em Duas Dimensões**. Orientador: Eduardo Miranda. 2013. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- VOJTA, M. Quantum Phase Transitions. **Reports on Progress in Physics**, v. 66, n. 12, p. 2069, 2003.
- WALPOLE, R. E. *et al.* **Probabilidade & Estatística para Engenharia e Ciências**. 8. ed. São Paulo: Pearson Education, 2009.
- WHITE, S. R. Density Matrix Formulation for Quantum Renormalization Groups. **Physical Review Letters**, v. 69, n. 19, p. 2863, 1992.

- WILSON, K. G. Renormalization Group and Strong Interactions. **Physical Review D**, v. 3, n. 8, p. 1818, 1971.
- WILSON, K. G. The Renormalization Group and Critical Phenomena. **Reviews of Modern Physics**, v. 55, n. 3, p. 583, 1983.
- YABANA, K.; BERTSCH, G. F. Time-dependent Local-density Approximation in Real Time. **Physical Review B**, v. 54, n. 7, p. 4484, 1996.