

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JULIO DE MESQUITA FILHO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA, FÍSICA E MATEMÁTICA.
BACHARELADO EM QUÍMICA

MARINA HELOYSA SANINO DA SILVA

**ESTUDO DE PROPRIEDADES DE ÁTOMOS FRIOS VIA
CÁLCULOS DE DFT**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ARARAQUARA
2022

MARINA HELOYSA SANINO DA SILVA

**ESTUDO DE PROPRIEDADES DE ÁTOMOS FRIOS VIA
CÁLCULOS DE DFT**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Bacharelado em Química da Universidade Estadual Paulista Julio De Mesquita Filho, como requisito para a obtenção do título de Bacharel.

Orientador: Vivian Vanessa França
Universidade Estadual Paulista Julio De Mesquita Filho

ARARAQUARA
2022

Marina Heloysa Sanino da Silva

Estudo de propriedades de átomos frios via cálculos de DFT:

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado e aprovado ao Bacharelado em Química da Universidade Estadual Paulista Julio De Mesquita Filho, como requisito para a obtenção do título de Bacharel.

Araraquara, 23 de Janeiro de 2023.

Banca Examinadora:

Érica Regina Filletti Nascimento
Instituto de Química - UNESP, Araraquara

Sandra Helena Pulcinelli
Instituto de Química - UNESP, Araraquara

Ian Castro Gamboa
Instituto de Química - UNESP, Araraquara

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me acompanhar em todo caminho.

Agradeço a Profa. Dra. Vivian Vanessa França, pela paciência, apoio e todos ensinamentos.

Agradeço a minha família, meu pai, minha mãe e meu irmão. Por acreditarem sempre em mim, e proverem o necessário para eu continuar fazendo o que gosto.

Agradeço ao meu namorado, que foi meu companheiro o tempo todo, incentivando e dando forças para continuar.

Agradeço ao grupo de laboratório, por ter paciência, ensinar e tirar todas as dúvidas de madrugada. Assim como agradeço meus colegas de graduação, que me apoiaram a todo momento e foram parceiros de relatórios na madrugada.

Agradeço ao Levi por ser minha alegria diária.

Um agradecimento ao GRID-UNESP pelo suporte.

Agradeço o Instituto de Química - Câmpus de Araraquara sempre fornecendo tudo que precisamos.

Agradeço a FAPESP por financiar o projeto.

RESUMO

SILVA, Marina. Estudo de propriedades de átomos frios via cálculos de DFT. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Química, Universidade Estadual Paulista Julio De Mesquita Filho. Araraquara, 2022.

Dispositivos tecnológicos envolvendo materiais nanoestruturados tem se tornado realidade, em especial pelo avanço do controle experimental, tanto em sistemas de átomos frios, quanto na deposição de átomos ou moléculas para composição de nanoestruturas. Contudo para que tais dispositivos sejam maximamente utilizados faz-se necessária a investigação teórica de suas propriedades. Por isso, é fundamental o tratamento quântico de sistemas complexos. Neste contexto, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) se destaca como um método computacional poderoso para o estudo de nanoestruturas. Neste trabalho, investigamos as propriedades físicas de átomos frios descritos pelo modelo de Hubbard via cálculos de DFT. Dentre as propriedades analisadas, destacam-se a energia, o perfil de densidades e a entropia de emaranhamento. Esta última grandeza, em particular, é fundamental para a Teoria de Informação Quântica e, portanto, essencial para o desenvolvimento de novos dispositivos para o processamento de informação quântica.

Palavras-chave: Emaranhamento. Átomos Frios. Teoria do funcional da densidade.

ABSTRACT

SILVA, Marina. Exploring cold atoms properties via density functional theory calculations. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Química, Universidade Estadual Paulista Julio De Mesquita Filho. Araraquara, 2022.

Technological devices involving nanostructured materials have become reality, especially due to advances in experimental control, both in cold atom systems and in the deposition of atoms or molecules to compose nanostructures. Theoretically, one faces the challenge of realizing the quantum treatment of complex systems. In this context, Density Functional Theory (DFT) stands out as a powerful computational method for the study of nanostructures. In this work, we investigate the physical properties of cold atoms described by the Hubbard model with harmonical confinement via DFT calculations. Among the properties analyzed are the energy, density profile, and entanglement entropy. The latter, in particular, is fundamental for in Quantum Information Theory and, therefore, essential for the development of new devices for processing quantum information.

Keywords: Entanglement. Cold Atoms. Density Functional Theory.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração do Modelo de Hubbard para uma cadeia de L sítios.	9
Figura 2 – Energia em função do confinamento para cada potencial.	15
Figura 3 – Energia em função do confinamento para cada densidade.	16
Figura 4 – Perfil de densidade para cada densidade média estudada.	17
Figura 5 – Emaranhamento em função do confinamento para cada potencial.	18
Figura 6 – Emaranhamento em função do confinamento para cada densidade média.	18
Figura 7 – Energia em função do confinamento para $n=0.2$, comparando DFT e DMRG.	20
Figura 8 – Energia em função do confinamento para $n=0.5$, comparando DFT e DMRG para potencial $U=-10$	20
Figura 9 – Energia em função do confinamento comparando DFT e DMRG para densidades de $n=1$	21
Figura 10 – Diferença percentual em função do confinamento, para potencial de $U=-1$	21
Figura 11 – Diferença percentual em função do confinamento, para potencial de $U=-10$	22
Figura 12 – Erro percentual entre DFT e DMRG em função de um intervalo de confinamento bem próximo ao confinamento nulo.	23
Figura 13 – Erro percentual entre DFT e DMRG comparando as condições de contorno.	23
Figura 14 – Perfil de densidade para cada condição de contorno aberta no sistema de $U=-10$ e $n=0.5$	24
Figura 15 – Perfil de densidade para cada condição de contorno periódica no sistema de $U=-10$ e $n=0.5$	24
Figura 16 – Erro percentual entre DFT e DMRG em função de um intervalo de confinamento de 0 á 0.0010.	25
Figura 17 – Erro percentual entre últimos sweeps realizados pela DMRG em função de um intervalo de confinamento de 0.0021 á 0.003 para $U=-1$ e $n=1$	26
Figura 18 – Comportamento do erro entre cada sweep na DMRG e entre as técnicas (DFT e DMRG) para $U=-1$ e $n=1$	26
Figura 19 – Comportamento do erro entre cada sweep na DMRG e entre as técnicas (DFT e DMRG) para $U=-10$ e $n=0.5$	27
Figura 20 – Comportamento do emaranhamento em função do confinamento, para cada potencial estudado numa densidade de $n=0.5$ para as duas técnicas.	28

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DFT	Teoria do funcional da densidade
DMRG	Grupo de renormalização da matriz de densidade
BEC	Condensado de Bose-Einstein
BCS	Bardeen, Cooper e Schrieffer - teoria sobre a supercondutividade
TFT	Teoria de Thomas-Fermi
LDA	Aproximação de densidade local

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	
1 – INTRODUÇÃO	1
2 – REVISÃO DA LITERATURA	2
2.1 Átomos frios	2
2.2 Densidades de probabilidade e função de onda	3
2.2.1 Estados quânticos estacionários e confinados	5
3 – METODOLOGIA	7
3.1 Modelo de Hubbard	8
3.2 Teoria do Funcional da Densidade	10
3.2.1 Teorema de Hohenberg e Kohn	11
3.2.2 Equações de Kohn-Sham	11
3.2.3 Local-density approximation - LDA	12
3.3 Grupo de Renormalização da Matriz de Densidade	13
4 – ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	14
4.1 Energia via DFT	14
4.2 Emaranhamento via DFT	17
4.3 Comparação entre DFT e DMRG	19
4.4 Entendendo os erros entre as técnicas	22
5 – CONCLUSÃO	29
Referências	30

1 INTRODUÇÃO

A completa descrição da estrutura da matéria requer a abordagem quântica de sistemas de muitas partículas. O tratamento quântico é uma tarefa extremamente difícil em sistemas de muitos corpos, especialmente quando sujeitos a heterogeneidades espaciais, tais como impurezas, super-redes, potenciais confinantes, desordem, entre outros. Uma vez que essas heterogeneidades são comuns e, na maioria dos casos, inevitável sua inclusão em modelos teóricos é fundamental para tornar a modelagem mais realista e susceptível à aplicação em dispositivos reais. Neste contexto, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) (KOHN, 1999) se destaca como uma ferramenta poderosa na investigação de sistemas interagentes e especialmente heterogêneos. Tendo como pilar o teorema de Hohenberg-Kohn (HK) (HOHENBERG; KOHN, 1964), cálculos de DFT exploram a relação unívoca entre a densidade de partícula única $n(r)$ do estado fundamental e a função de onda de N partículas interagentes (D'AMICO et al., 2011). A simplificação computacional é imensa: substitui-se uma função $3N$ -dimensional por outra de apenas 3 coordenadas, justificando a popularidade da DFT no tratamento de nanoestruturas quânticas.

Formalmente o tratamento DFT é exato: uma vez conhecida a função $n(r)$ e o funcional da densidade de qualquer observável

$$O[n(r)] \equiv \langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle \quad (1)$$

a obtenção de $O[n(r)]$ a partir de $n(r)$ será exata. Porém o teorema HK não provê qualquer indicação de como ambos, funcional e densidade, podem ser obtidos. Kohn e Sham (KOHN; SHAM, 1965) propuseram a obtenção de $n(r)$ autoconsistentemente, através do mapeamento entre o sistema interagente e um sistema auxiliar, cujo potencial efetivo é ajustado para reproduzir a densidade do sistema interagente. Este potencial depende, contudo, da energia de troca e correlação do sistema que, como a maioria dos funcionais da densidade, não é conhecida de forma geral. Apenas neste estágio, devido à necessidade de aproximações para a energia de troca e correlação, é que o cálculo DFT torna-se aproximado. Para o caso de sólidos, átomos frios e nanoestruturas, o Modelo de Hubbard se destaca, pois além de ser capaz de descrever grande parte dos fenômenos de nanoestruturas reais (CAPELLE; JR, 2013), possui um funcional da densidade analítico (FRANCA; VIEIRA; CAPELLE, 2012) e outro numérico via redes neurais artificiais (CUSTÓDIO; FILLETTI; FRANÇA, 2019) para a energia de troca e correlação. Assim, neste trabalho realizamos cálculos de DFT para o modelo de Hubbard para investigar as propriedades de átomos frios (DOBRZYNIECKI; SOWIŃSKI, 2020; GONZÁLEZ-CUADRA et al., 2020; NERI et al., 2020).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Átomos frios

Pode-se confinar elétrons em duas dimensões, digamos no plano x - y através da aplicação de um poço de potencial infinito na direção z . Os elétrons são livres e podem se mover com qualquer energia no plano x - y , mas estão confinados na direção z , pertencendo então a um dos estados estacionários do poço. Se, adicionalmente, confinarmos lateralmente (em um dos eixos, x ou y) o gás de elétrons bidimensional, obrigamos os elétrons a viver em um “ fio quântico”. Por fim, é possível confinar elétrons em todas as dimensões, de maneira que eles não consigam se mover para nenhum lado, ou seja, constituindo um ponto quântico. Na prática, utiliza-se um gás de elétrons bidimensional e o confinamento que restringe a uma certa região (de dimensões próximas a ordem do comprimento de onda do elétron) para compreender melhor as propriedades do material, facilitando sua aplicação tecnológica.

A importância dos lasers na vida das pessoas hodiernamente é inegável, em sistemas mais complexos como smartphones e na medicina. Cientificamente, os lasers tomam protagonismo principalmente em espectroscopia atômica, pois são fontes cada vez mais estáveis, com largura de linha reduzida e sintonizáveis em muitas frequências. Esses desenvolvimentos permitiram um desenvolvimento muito grande do estudo da interação atômica com a radiação eletromagnética.

Tendo em vista a necessidade cada vez maior de se conhecer os níveis atômicos com precisão, novas técnicas de manipulação atômica são criadas utilizando lasers. Dentre essas, é possível utilizar-se um laser para resfriar os átomos e reduzir sua velocidade. Este resfriamento é desejado com o intuito de se obter melhor resolução espectral nas medidas (TUBOY, 1996).

Dessa forma, átomos frios são átomos resfriados a uma temperatura o mais próximo possível do zero kelvin, temperatura na qual, teoricamente, a entropia termodinâmica atingiria seu valor mínimo que, segundo a interpretação clássica, a energia cinética e térmica mutuamente equivalem a zero. Conforme as leis da termodinâmica, o zero absoluto não pode ser alcançado utilizando-se apenas métodos termodinâmicos. Por isso, são utilizados métodos óticos e armadilhas óticas que baseiam-se na interação do campo de radiação (luz, campo magnético, etc.) com os átomos para chegar a um sistema que possui a menor quantidade de energia possível pela mecânica quântica (ASIMOV, 1979; MIGUEZ, 2013).

O resfriamento de um gás diluído pode ser feito com armadilhas magneto-óticas através das interações do gás com um campo de laser, aproveitando o efeito Doppler para tornar a força de radiação em um átomo dependente de sua velocidade (resfriamento Doppler). Portanto, o laser “cancela” os movimentos cinéticos dos átomos, resfriando-os até o mais próximo de zero kelvin, onde todas as propriedades quânticas tornam-se mais evidentes, visto que as flutuações térmicas foram extremamente reduzidas.

Assim, experimentos de átomos frios são considerados verdadeiros simuladores quânticos, ou seja, o melhor laboratório para explorar e compreender sistemas quânticos de muitos corpos.

A primeira armadilha magneto-ótica (MOT) desenvolvida por Raab et al. em 1987 (DAVIS et al., 1995), fora de grande importância para a criação de amostras de átomos ultrafrios, inclusive, o Prêmio Nobel de 2001 foi concedido a Eric A. Cornell, Wolfgang Ketterle e Carl E. Wieman pela conquista do condensado de Bose-Einstein (BEC) em gases diluídos. Ao contrário dos sólidos, líquidos, gases e plasmas, o condensado de bose-einstein não se forma naturalmente. Ele serve como uma ferramenta valiosa para o estudo de mecânica quântica porque todos os átomos em um BEC têm a mesma identidade quântica, de modo que exibem coletivamente propriedades e efeitos quânticos, as quais, normalmente, são exibidas por átomos individuais. Um exemplo dessas características que se tornam "macroscópicas", é a supercondutividade, que para um sistema com interação atrativa, tem a formação dos pares de cooper (pela teoria BCS) (BARDEEN; COOPER; SCHRIEFFER, 1957).

Importante ressaltar que no condensado de Bose-Einstein os gases são formados por bósons, enquanto neste trabalho iremos focar no estudo de férmions, os quais, pelo princípio de Exclusão de Pauli não podem estar no mesmo estado quântico e conseqüentemente, não podem formar agrupamentos grandes como no BEC (BRAGANÇA et al., 2017).

Portanto, o estudo de tais sistemas resfriados óticamente, que como supracitado tem aplicações e métodos experimentais, é de suma importância para caracterizar sistemas e propriedades de átomos frios. Com o fito de aproximar as simulações teóricas dos experimentos, neste trabalho consideramos cadeias de férmions unidimensionais sujeitas a um confinamento parabólico (harmônico), simulando portanto a diminuição dos graus de liberdade do sistema devido a armadilha magneto-ótica.

2.2 Densidades de probabilidade e função de onda

Assim como em todas as áreas da física clássica, em que existem leis e teorias matemáticas para auxiliar no entendimento do fenômeno estudado, na química quântica não é diferente, e um conceito primordial e essencial para entender a série de experimentos e explicações é a probabilidade. Quando realizamos uma medida x com auxílio de um equipamento, limita-se a uma certa precisão, ou incerteza (Δx) de tal forma que a probabilidade de que o resultado de uma medição qualquer esteja dentro do intervalo de incertezas é obtida através da integral da função $f(x)$,

$$\int_a^b f(x) dx \quad (2)$$

da qual decorre o quão provável é que a medida seja exatamente x . Assim, a função $f(x)$ pode ser denominada densidade de probabilidade ou função de distribuição.

Além disso, a função supracitada não pode ser negativa, e sua integral em todo intervalo (entre $x = -\infty$ e $x = \infty$) deve ser igual a um, isto é, a probabilidade de encontrar o valor x neste intervalo urge ser 100% (condição de normalização).

Outro conceito importante relacionado à estatística é de como a distribuição de probabilidades se comporta mediante certos fenômenos. Por exemplo, uma distribuição pode se propagar com velocidade v , mantendo sua forma original. Se esta distribuição for por exemplo da posição de uma partícula, a chance de que a partícula esteja na posição x no tempo t deve ser igual à chance que ela tinha de estar inicialmente em $x-vt$. Assim, a densidade de probabilidade se desloca com o tempo mantendo sua forma gráfica.

Conhecendo os conceitos probabilísticos, deve-se introduzir então a relação entre essa matemática e a física quântica. Primeiramente, define-se que a mecânica quântica estuda os sistemas físicos abaixo da escala atômica, isto é, moléculas; átomos; e principalmente partículas subatômicas: elétrons, prótons, entre outros. Um dos principais experimentos para essa área é o da dupla fenda, pois propicia a discussão sobre a dualidade onda partícula, explicita os fenômenos ondulatórios dos elétrons e também explicita o fenômeno probabilístico do feixe estudado. No experimento, resumidamente, partículas são emitidas na direção de um anteparo, o qual possui duas fendas vizinhas e um anteparo detector, captando a chegada de cada partícula que passa pelas fendas. A fonte pode emitir fótons, elétrons, nêutrons, átomos e grandes moléculas (ARNDT et al., 1999) conseqüentemente o detector é feito de um material que reage com a partícula escolhida e marca o local exato de contato entre eles. Ao incidir elétrons, classicamente se esperaria surgirem dois pontos claros no anteparo, contornando as dimensões da dupla fenda, uma vez que cada partícula, de acordo com a física clássica, move-se em trajetória fixa, portanto, passaria pela fenda sem exercer influência alguma sobre os outros elétrons que passam pela outra fenda. Entretanto o experimento revela um padrão de interferência quântica, isto é, tal como observado em ondulatória, com máximo central e franjas claras e escuras secundárias, oriundas da somatória construtiva ou destrutiva devido às diferenças de fase entre as ondas saindo de cada fenda. Isso demonstra, portanto, que as partículas também se comportam como ondas (conceito de dualidade onda-partícula) indicando a verdadeira natureza dual dos elétrons (importante frisar que a distância entre as fendas deve ser próxima do comprimento de onda da partícula).

Esse experimento revela portanto a natureza probabilística dos fenômenos quânticos, pois existem regiões no anteparo nas quais é mais provável que o elétron incida, criando um padrão estatístico. Logo, a incidência de apenas um elétron não significa nada, então considera-se o comportamento de todos eles juntos ao longo do tempo para obter o padrão. Destarte, urge descrever os elétrons com uso de probabilidades (é intrínseco à teoria) de maneira que escreve-se a densidade de probabilidade como o módulo quadrado de outra função de onda do sistema, também conhecida como estado do sistema:

$$f(x) = |\psi|^2 \quad (3)$$

É possível concluir então, como uma interpretação comum da mecânica quântica, que

um objeto quântico não possui posição definida antes que seja realizada uma medição de sua posição. (ATKINS; JONES; LAVERMAN, 2018) Dessa forma, o experimento supracitado foi uma revolução para compreender a mecânica quântica, pois na clássica os objetos travam trajetória determinadas. Conhecendo as condições iniciais, pode-se encontrar sua posição a cada instante. Já com partículas quânticas de comportamento ondulatório, antes de medir podemos apenas falar da probabilidade de encontrar o objeto num determinado espaço utilizando como ferramenta as transformadas de Fourier é possível mostrar que a incerteza em determinar a posição x de um objeto quântico, Δx está restrita a incerteza Δp do seu momento linear p :

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{\hbar}{2} \quad (4)$$

Tal fórmula exhibe quantitativamente a complementariedade entre o momento e a posição. Pode-se concluir também que essa equação não afeta somente a mecânica quântica, pois o limite inferior que esta determina para o produto entre posição e momento é menor do que é possível na prática. Então, em física clássica é possível determinar simultaneamente a posição e o momento de um objeto com uma boa precisão. Já em física quântica, existe um limite intrínseco para esse cálculo, este fato constitui o princípio de incerteza de Heisenberg, isto é, não se pode determinar simultaneamente, com precisão arbitrária, a posição e o momento de um objeto quântico.

2.2.1 Estados quânticos estacionários e confinados

Cercando olhar agora para a função de onda e sua descrição do estado quântico do sistema, uma classe muito importante de estados quânticos são os estados estacionários, ou estado fundamental. Tal estado tem como característica principal a densidade de probabilidade não variar com o tempo, isto é, a função de onda é dada pelo produto de uma parte que depende somente da posição e outra parte que depende apenas do tempo, conseqüentemente gerando uma equação de Schrödinger independente do tempo. A equação de Schrödinger consiste numa equação diferencial, proposta, em 1926, pelo físico austríaco Erwin Schrödinger para descrever o estado de um sistema quântico. A equação assenta num modelo atômico inteiramente baseado em ondas estacionárias e constitui a base da física moderna,

$$E\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) \quad (5)$$

de tal forma que permite calcular a função de onda associada a uma partícula que se move dentro de um campo de forças descrito por um potencial dependente da posição e do tempo.

Logo, mesmo que a função de onda inicial não corresponda a um estado estacionário específico, ela é escrita como uma composição desses estados estacionários. Tal raciocínio é importante pois uma energia bem determinada não pode ser atribuída ao sistema caso a função de onda não represente um estado estacionário. Organizando os estudos em sistemas de acordo com a dimensão, para unidimensionais tem-se:

Partícula livre: Estudo de uma partícula sem posição determinada e livre. Não apresenta quantização da energia e suas funções de onda não são normalizáveis, ou seja, sua integral sobre todo o espaço não é igual a 1, características comuns em sistemas abertos.

Poço de Potencial Infinito: Estudo de uma partícula restrita em um intervalo unidimensional, apresentando quantização da energia. Fora do intervalo a energia potencial é infinita, enquanto que dentro do espaço delimitado a energia potencial é nula. Existe uma energia que é a menor possível (diferente de zero) para manter o sistema, logo, o estado de menor energia é chamado de estado fundamental do sistema. Dessa forma, a energia do estado fundamental aumenta conforme o tamanho da região delimitante diminui, fenômeno consequente do princípio da incerteza (quanto menor a caixa, maior a certeza na posição, implicando numa maior incerteza no momento e, conseqüentemente, uma maior energia). Essa situação já se torna diferente caso, ao invés da energia potencial na fronteira do intervalo ser infinita, e sim assumir algum valor, então as funções de onda não precisam ser exatamente nulas na extremidade, e sim decair a zero exponencialmente. Desse modo, sempre existirá uma probabilidade de que a partícula seja encontrada fora do poço, caso se realize uma medida da sua posição (efeito de tunelamento quântico: o objeto “escapa” do poço mesmo não tendo energia suficiente).

Em vista disso, ao longo da história cientistas buscam sistemas para descrever a realidade da melhor forma possível. O átomo de hidrogênio por exemplo, é o primeiro a ser pego para descrições pois é o sistema real mais simples possível, pelo fato do átomo de hidrogênio possuir apenas um núcleo e um elétron. Ao escrever o Hamiltoniano, a energia do elétron é dada pela soma de dois tipos de energias: cinética e potencial, sendo a potencial dada pela interação coulombiana existente. As energias permitidas são quantizadas e dependem do número quântico principal n . Os números quânticos são, à grosso modo, um modo de organizar e facilitar para entender o átomo em questão, pois durante o processo algébrico da solução da equação de Schrödinger tais números surgiram naturalmente relacionados com a energia do elétron. Por isso, o conjunto de números quânticos nunca se repete para dois elétrons em um átomo. O número quântico principal (n) refere-se ao nível de energia do elétron, ou níveis de energia. Já o número quântico azimutal (l) trata do subnível de energia do elétron, associado ao momento angular e definindo a distribuição eletrônica, os elétrons distribuem-se nas camadas eletrônicas de acordo com subníveis de energia, que normalmente são denominados pelas letras: s, p, d, f. Número quântico magnético (m) deve ser um número inteiro e pode ser negativo, é referente à orientação dos orbitais no espaço, como por exemplo o subnível p, possui três orientações espaciais possíveis (como consequência do formato da sua nuvem eletrônica), obtendo três números magnéticos possíveis (-1, 0, +1). Por fim, o número quântico spin (s ou m_s) revela o spin do elétron, que por convenção fora adotado como spin *up* ou spin *down* (+1/2 ou -1/2 ou ainda \uparrow ou \downarrow) (NOVAES; STUDART, 2016).

3 METODOLOGIA

O modelo de Hubbard é o modelo mais simples para a descrição de elétrons em redes cristalinas, átomos frios em redes óticas e átomos em nanoestruturas. Seu Hamiltoniano, incorpora interação U entre átomos (elétrons) ocupando o mesmo sítio da nanoestrutura (rede cristalina), itinerância t entre sítios vizinhos e potencial externo V . Perceba que todos os parâmetros do modelo (t , U e V) podem ser usados para a simulação de diferentes heterogeneidades espaciais da nanoestrutura.

Este modelo é capaz de descrever muitos fenômenos em sólidos e átomos frios confinados em redes óticas, como o crossover BCS-BEC (XIANLONG et al., 2006), a transição metal-isolante (MACHIDA et al., 2006) e a supercondutividade a altas temperaturas (PAIVA; SANTOS, 1998). Além disso, recentemente mostrou-se que, para boa parte dos regimes de parâmetros, o modelo de Hubbard pode ser usado com boa aproximação para descrever propriedades de pontos quânticos e nanoestruturas (COE; FRANÇA; D'AMICO, 2010; COE; FRANÇA; D'AMICO, 2011).

Iremos considerar os efeitos da heterogeneidade espacial em diversas propriedades que são facilmente obtidas via DFT: energia e perfis da densidade (FRANCA; VIEIRA; CAPELLE, 2012) e entropia de emaranhamento (FRANÇA; D'AMICO, 2011; FRANÇA; HÖRNDLEIN; BUCHLEITNER, 2012; CANELLA; FRANÇA, 2019a; CANELLA; FRANÇA, 2020; ARISA; FRANÇA, 2020). As duas primeiras grandezas são obtidas diretamente dos cálculos de DFT e muito relevantes para as comunidades de Química Teórica, Física da Matéria Condensada e Ciência dos Materiais.

Já a entropia de emaranhamento, é uma grandeza fundamental para a Teoria de Informação Quântica, pois quantifica o grau de emaranhamento no estado fundamental do sistema. O emaranhamento é uma das propriedades quânticas que se destacam, tanto fundamentalmente quanto do ponto de vista de futuras aplicações. Quando dois (bipartite) ou mais sistemas (multipartite) estão emaranhados, medidas realizadas em um deles afeta instantaneamente os demais sistemas. Esta propriedade (por Einstein chamada ação fantasmagórica à distância) deu origem ao conceito de não-localidade (EINSTEIN; PODOLSKY; ROSEN, 1935), um dos conceitos fundamentais para o desenvolvimento da Teoria de Informação Quântica.

É importante ressaltar, que processos quânticos envolvendo estados emaranhados têm recebido grande atenção não apenas em linhas de pesquisa diretamente vinculadas à Teoria de Informação (como computação, criptografia e teletransporte quânticos) mas também em áreas como nanofísica (POMPE, 2007), nanobiologia e spintrônica (SCHMIDT, 2005).

3.1 Modelo de Hubbard

Para descrever as propriedades de metais, isolantes e a transição metal-isolante, o primeiro conceito a discorrer sobre isso fora a teoria de bandas. Embora as bandas diferenciem bem metais de isolantes, esta teoria não é suficiente para descrever alguns óxidos de metais de transição (CoO, FeO, NiO por exemplo) pois segundo a teoria de bandas, tais óxidos deveriam ser metálicos (compostos anti-isoladores ferromagnéticos), porém na prática comportam-se como isolantes. Dessa forma, foram desenvolvidos estudos para suplementar as descrições de metais e isolantes, considerando o nível de Fermi como orbital mais importante, já que a facilidade dos elétrons desse nível passarem para banda de condução caracteriza o material como isolante ou condutor (juntamente ao GAP de energia entre o HOMO e o LUMO).

Em 1937, Peierls expõe que a repulsão coulombiana entre os elétrons nas bandas deveria ser a origem do comportamento isolante observado nesses materiais. Por isso, devido a essa forte interação, denomina-se tais sistemas como de elétrons fortemente correlacionados. Já Mott explica pelo viés de como as correlações elétron-elétron podem resultar no estado isolante do sistema (estado isolante de Mott) (VILLAGRÁN et al., 2013; NUNES et al.,). Só em 1963 Hubbard propôs um modelo teórico a partir dos isolantes de Mott. O modelo, portanto, considera a forte interação coulombiana entre dois elétrons, os quais possuem spins opostos em um mesmo sítio, e também um termo para energia cinética do elétron. Destarte, o Hamiltoniano de muitos corpos formado é um dos mais simples encontrados, pois suas simplificações possibilitam uma boa descrição do sistema (NARDI, 2016; CALEGARI et al., 2006).

Para introduzir os cálculos do Hamiltoniano, foram utilizados os operadores de criação e aniquilação ($\hat{c}_{j\sigma}, \hat{c}_{i\sigma}^\dagger$) no caso de um oscilador harmônico, os quais são definidos com base no comutador entre momento e posição, garantindo assim a validade do princípio da incerteza. Também é utilizado um operador número para concluir os cálculos e definir o Hamiltoniano. Entretanto, tais operadores de criação e aniquilação são normalmente utilizados para bósons, enquanto o estudo do modelo de Hubbard urge operadores para férmions. Logo, ao fazer essa mudança de operadores, toma-se as principais diferenças entre bósons e férmions em consideração, isto é, férmions iguais não podem ocupar o mesmo estado quântico (pelo princípio de exclusão de Pauli). Assim, os operadores não são escritos em função da posição, mas em vez disso deve-se referenciar qual orbital se trata, e qual o spin do elétron por exemplo. A relação matemática dos operadores para férmions também garante as relações de anticomutação (função de onda muda de sinal quando dois férmions diferentes são trocados), característica intrínseca para essas partículas, visto nas equações a seguir:

$$\left. \begin{aligned} \hat{c}_{j\sigma}, \hat{c}_{i\sigma}^\dagger &= \delta_{j,i} \delta_{\sigma,\sigma'} \\ \hat{c}_{j\sigma}^\dagger, \hat{c}_{i\sigma}^\dagger &= 0 \\ \hat{c}_{j\sigma}, \hat{c}_{i\sigma} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Assim sendo, é possível construir o Hamiltoniano de Hubbard, lembrando-se que essa teoria considera primeiramente as posições nucleares fixas e simplifica a cadeia de orbitais para o orbital de fronteira entre as bandas, no nível de Fermi, como o mais importante:

$$\hat{H} = - \sum_{\langle i,j \rangle \sigma} t_{ij} (\hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma} + \hat{c}_{j\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}) + \sum_i U_i \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow} + \sum_{i\sigma} v_{i\sigma} \hat{n}_{i\sigma} \quad (7)$$

L é o número total de sítios, $\hat{n}_{i\sigma} = \hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{i\sigma}$ é o operador densidade que conta partículas com spin $\sigma = \uparrow, \downarrow$ no sítio i , sendo $n = \langle \hat{n}_\uparrow \rangle + \langle \hat{n}_\downarrow \rangle$ o fator de preenchimento médio da rede, com $0 \leq n \leq 2$ (modelo com uma única banda: máximo duas partículas por sítio, com spins opostos) e $\hat{c}_{i\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\sigma}$ operadores fermiônicos de criação e destruição, respectivamente.

Por conseguinte, considerando o princípio de Pauli, os sítios têm quatro possíveis situações: vazio, um único férmion *up*, um único férmion *down* ou ocupação dupla. O modelo de Hubbard considera a interação coulombiana na ocupação dupla como a mais relevante — denominada pelo valor U — comparado as outras configurações possíveis do orbitais, já tendo em vista que não é considerado nenhum tipo de interação entre férmions em diferentes locais, e também a possibilidade de salto cinético do férmion como termo t . A Figura 1 ilustra o modelo utilizado considerando um exemplo com L sítios.

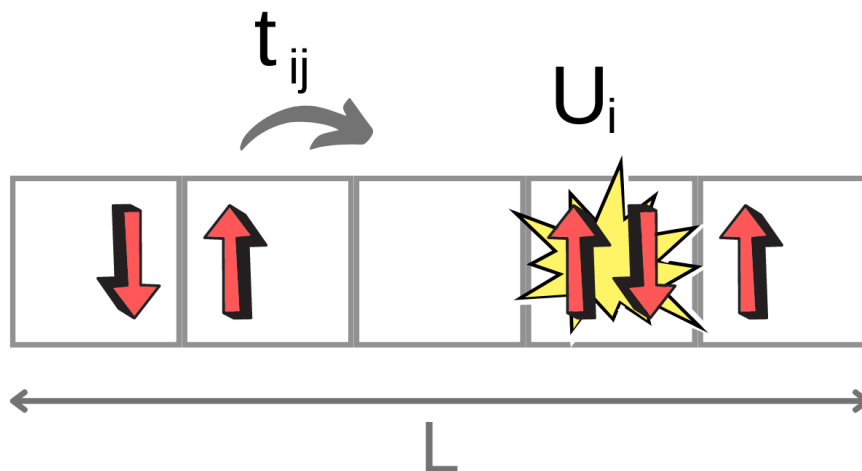


Figura 1 – Ilustração do Modelo de Hubbard para uma cadeia de L sítios.

O termo de energia cinética permite que os elétrons possam pular de um sítio para outro da mesma rede cristalina, isto é, uma deslocalização dos elétrons que possibilita o comportamento metálico condutor. Pelo fato das funções de onda diminuírem exponencialmente, considera-se permitido o salto cinético apenas entre dois orbitais adjacentes mais próximos na rede (WEICHMAN; MUKHOPADHYAY, 2008; SCALETTAR, 2016; ROSA, 2011). Já o termo de interação local eletrônico entre elétrons favorece a transição de Mott, isto é, quando a energia de interação elétron-elétron (OLIVEIRA, 2010) é comparável ou maior que a energia cinética, o sistema pode passar por uma transição metal-isolante (normalmente magnética).

Assim, a interação entre elétrons favorece o comportamento isolante do metal, de forma que quando se tem apenas um elétron no sítio, denomina-se um local semi-preenchido, uma vez que se tem a interação máxima com dois elétrons por sítio (FILHO et al., 2012).

3.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria de Drude de metais (DRUDE, 1900) é uma das primeiras tentativas de uso da propriedade de densidade eletrônica para descrição de um sistema eletrônico. Drude considerou a teoria cinética dos gases para um metal, como um gás homogêneo de elétrons, facilitando assim o desenvolvimento da sua teoria sob condução térmica e elétrica. Tal modelo apresenta diversas simplificações e, conseqüentemente, a descrição não fora suficientemente precisa para ser colocada em prática. A teoria do funcional da densidade (DFT) pode ser vista como uma reformulação da mecânica quântica baseada não em funções de onda, mas sim no conceito de densidade eletrônica $n(\vec{r})$ (que descreve a distribuição de carga na molécula) de forma revolucionária já que exprime extrema simplicidade e precisão notável. Essa teoria utiliza o conceito de densidade eletrônica como observável mecânico-quântico, possibilitando uma formulação conceitual mais simples que a utilização da função de onda (MORGON; CUSTODIO, 1995; MARQUES; BOTTI, 2006; DUARTE, 2001).

Primeiramente, para entender, urge o conceito de funcional estar claro, pois é de conhecimento geral o que é uma função: uma regra que faz corresponder a um número outro número. Já um funcional não é mais do que uma função de uma função.

Dessa forma, toma-se o exemplo do átomo de hidrogênio para melhor compreensão, o qual possui sua equação de Schrödinger específica, sendo que a probabilidade de encontrarmos um elétron no ponto r , é o quadrado do módulo da função de onda: $\rho(r) = |\psi(r)|^2$

Porém, é sabido que quanto maior o número de elétrons, mais interações deve-se considerar na equação de Schrödinger, tornando-a cada vez mais difícil de resolver, mesmo com os computadores mais avançados. Esse problema se deve ao fato da complexidade aumentar exponencialmente conforme o número de partículas consideradas aumenta, especificamente, a necessidade de discretizar a malha onde encontra-se o sistema tridimensional de coordenadas para cada elétron. Dessa forma, quanto mais discretizado o sistema – teoricamente mais preciso – maior o número de parâmetros, tornando o sistema complexo demais para ser resolvido até por supercomputadores (mesmo com uma pequena discretização já encontra-se esse problema).

Assim sendo, o cientista Walter Kohn propôs a ideia de utilizar a grandeza densidade eletrônica $n(\vec{r})$ ao invés da função de onda. Como todas as grandezas físicas (observáveis), incluindo a energia $E[n(r)]$, em princípio podem ser obtidas através da função de onda (conforme Equação (1)), todas as grandezas são funcionais da densidade, isto é, $E[n(r)]$, e a partir desta densidade podemos calcular qualquer outra propriedade.

3.2.1 Teorema de Hohenberg e Kohn

No artigo de 1964 (HOHENBERG; KOHN, 1964), Hohenberg e Kohn consideraram um sistema com elétrons, descrito pelo hamiltoniano não relativístico, considerando o operador de repulsão elétron-elétron (inclui a repulsão Coulombiana e todos os termos não clássicos de troca e correlação) e o potencial externo com respeito aos elétrons, normalmente devido às cargas dos núcleos. Em suma, o teorema de Hohenberg e Kohn relaciona univocamente a função de onda à densidade do estado fundamental:

$$\psi_0(r_1, r_2, \dots, r_N) = \psi[n_o(r)] \quad (8)$$

3.2.2 Equações de Kohn-Sham

Para resolver o problema da correlação eletrônica, a teoria do funcional da densidade pode ser aproximada de diversas maneiras, e uma das mais utilizadas fora desenvolvida por Kohn-Sham. Esta abordagem não funciona exclusivamente em termos de densidade de partícula/carga, mas sim com funções de onda de orbitais de partícula única. Um fator a ser discutido foi o termo de energia cinética, $T[n]$, e adequar uma boa aproximação para tal, assim, foi dividido o termo em dois outros termos,

$$T[n] = T_s[n] + T_c[n] \quad (9)$$

sendo $T_s[n]$ o funcional de energia cinética de um sistema de elétrons que não interagem tendo a mesma densidade eletrônica do sistema que interage (é funcional da densidade indiretamente, pois depende do orbital, o qual depende da densidade) e $T_c[n]$ a energia cinética de correlação.

Para escrever a equação da energia, $T_c[n]$ foi aproximado junto ao termo $E_{xc}[n]$, inclui o termo de interação elétron-elétron não clássica – troca e correlação – somado a parte “residual” da energia cinética (NARDI, 2016), uma correção para o termo da energia fundamental do sistema, descrito como a diferença entre as energias cinética e potencial:

$$E_{xc}[n] = T - T_s + U - U_H = T_c + U - U_H \quad (10)$$

$$T = T_s + T_c \rightarrow T_c = T - T_s \quad (11)$$

Desse modo, a energia do estado fundamental passa a considerar a diferença de energia obtida entre os corpos interativos e não-interativos. As equações de Kohn-Sham:

$$\left. \begin{aligned} v_s(r) &= v(r) + v_H(r) + v_{xc}(r) \\ \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_s(r) \right] \phi_i(r) &= \varepsilon_i \phi_i(r) \\ n(r) &= \sum_i f_i |\phi_i(r)|^2 \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Tendo em vista a importância e complexidade deste termo de troca e correlação, fora criado um ciclo autoconsistente de Kohn-Sham, o qual funciona de acordo com a seguintes etapas:

- A partir de uma densidade inicial (“chute”);
- Calcula-se o potencial efetivo de Kohn-Sham;
- Determinam-se os orbitais pela solução da equação de KS;
- Calcula-se a densidade do estado fundamental a partir desses orbitais e compara-se com a densidade inicial;
- Diz-se que o cálculo convergiu quando a densidade encontra-se abaixo de um TOL, de forma que estabelece como densidade do estado fundamental e pode ser utilizada para determinar os observáveis físicos.
- Repete-se o ciclo caso a densidade obtida não obedeça os parâmetros supracitados, utilizando tal densidade obtida como inicial para os cálculos.

Após ter descrito o ciclo autoconsistente de Kohn-Sham, é compreendido a importância da aproximação do termo de energia de troca e correlação, pois para iniciar o cálculo autoconsistente devem ser feitas duas escolhas: densidade eletrônica inicial e a forma do termo E_{xc} . Logo, a escolha do funcional de troca e correlação é crucial para a precisão da DFT.

Existem três tipos de aproximações para um cálculo utilizando DFT. O primeiro é conceitual e trata-se da interpretação dos valores (orbitais de Kohn-Sham) como energias físicas e funções de onda. O segundo tipo é numérico, e refere-se a maneiras diferentes para resolver a equação diferencial (urge escolha de boas funções base para tal). A terceira aproximação concerne a tentativa de construção da melhor expressão para o funcional $E_{xc}[n]$, que é desconhecido até então, pois contém o problema de muitos corpos. Dessa forma, os funcionais com o fito de encontrar tal aproximação são separados em: funcionais locais, funcionais semi locais (ou dependentes de gradiente) e funcionais não locais.

3.2.3 Local-density approximation - LDA

LDA, ou Local-density approximation é um funcional local que parte da energia cinética não-interativa $T_s[n]$ obtida na aproximação de Thomas-Fermi e aproxima para um sistema não homogêneo integrando todo o espaço. Ainda assim, o valor é muito inferior ao tratamento em termos de orbitais. Então, visando a energia total de troca e correlação, sabe-se que a energia de troca por volume do elétron homogêneo líquido é conhecida, obtém-se $E_x[n]$: (NEGELE, 1970)

$$E_x^{LDA}[n] = -\frac{3q^2}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int d^3r n(r)^{4/3} \quad (13)$$

Para encontrar apenas a energia de correlação $E_c[n]$ torna-se mais complexo pois envolve o problema de muitos corpos.

Contudo, especificamente para o modelo de Hubbard unidimensional, possuímos um funcional numérico porém exato (LIEB; WU, 1968). Por conta disso, e pelo cancelamento sistemático de erros da LDA (ora superestima, ora subestima os valores) a LDA apesar de simples fornece uma aproximação bastante confiável de forma geral para nosso modelo.

A DFT estudada até o presente momento também poderia ser denominada DFT

“somente de carga”. Isso porque existem aplicações técnicas que apresentam diversas variações e correções para termos de tal DFT. Por exemplo, para formulação que emprega uma densidade para cada spin, funciona com duas variáveis fundamentais (para spin *up* e spin *down*). Para reproduzir ambos estes num sistema não interativo, deve-se aplicar dois potenciais efetivos diferentes. Esta forma de DFT é conhecida como spin-DFT (SDFT) e pode ser usada para calcular a densidade de carga $n(r)$ e a densidade de magnetização de spin. Outras formas de DFT podem ser utilizadas de acordo com a finalidade do estudo, pode-se citar as considerações de corrente, relatividade, dependência do tempo ou magnetização como exemplo. Assim, sabe-se que a base para DFT é a mesma, mudando somente alguns termos e correções, e consequentemente o custo computacional, que deve ser considerado como fator importante para escolha da técnica (CAPELLE, 2006; YABANA; BERTSCH, 1996; STAMPFL; WALLE, 1999).

3.3 Grupo de Renormalização da Matriz de Densidade

DMRG, ou Grupo de Renormalização da Matriz de Densidade é uma técnica numérica utilizada para obter a física de baixa energia de sistemas quânticos com muitos corpos, porém com considerável precisão utilizando os princípios de grupo de renormalização numérica. Com o modelo de Hubbard supracitado, a técnica irá diagonalizar o hamiltoniano, e a partir dos seus autovalores será possível calcular os observáveis desejados (MALVEZZI, 2003).

A DMRG funciona subdividindo a cadeia L em blocos, os quais terão hamiltonianos referentes a todas as interações. E a partir destas, são construídos os operadores que atuam nos sítios, podendo então diagonalizar o sistema. O cálculo irá realizar tais varreduras em blocos de forma que cada vez que chegar em um resultado, é denominado sweep. No caso deste trabalho, é colocado o número de 4 sweeps para serem realizados, e foi considerado o último como o valor mais preciso (PAULETTI, 2021).

Tal técnica servirá como importante medida de comparação de resultados, uma vez que é considerada mais exata que DFT. Entretanto, o custo computacional elevado; o mesmo cálculo que levaria menos de 2 minutos na DFT, demora cerca de 17 horas na DMRG.

4 ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Visando descrever o modelo de Hubbard e implementar armadilhas óticas de átomos ultra-frios, adiciona-se um potencial parabólico $V_i = k(i - i_0)^2$ confinante no Hamiltoniano [Equação \(7\)](#), que é o responsável por confinar os elétrons na rede de ótica. Devido ao confinamento, gera-se um sistema não-homogêneo, onde a densidade eletrônica diminui ao se afastar do centro da armadilha. Devido a essa inomogeneidade implementa-se a DFT para tratar tal modelo.

Dessa forma, o parâmetro k é a curvatura do confinamento, sendo quanto mais positivo maior o confinamento do sistema i é o sítio de potencial V_i e i_0 é o sítio escolhido para potencial nulo, ou seja, onde a parábola está centrada. Em nossos cálculos adotamos $i_0 = 50.5$.

4.1 Energia via DFT

Fora analisado, inicialmente, a energia em função do confinamento para variações de diversos parâmetros, neste caso a densidade média ($n = 0.2; 0.5$ e 1) e interação ($U = -1; -2$ e -10). Como primeira análise, é possível perceber que os gráficos têm um comportamento similar a um logaritmo crescente, porém com menor variação na energia para baixa densidade, quando $n = 0,2$ como na [Figura 2](#). Isso ocorre devido ao fato de que para baixas densidades as partículas conseguem se acomodar em pares (pois U é atrativo) no centro da armadilha harmônica, visto que é a região energeticamente mais favorável à ocupação de partículas. À medida que n aumenta, o número de pares aumenta e se torna mais provável ter pares também nas bordas do potencial, assim a energia torna-se menos negativa.

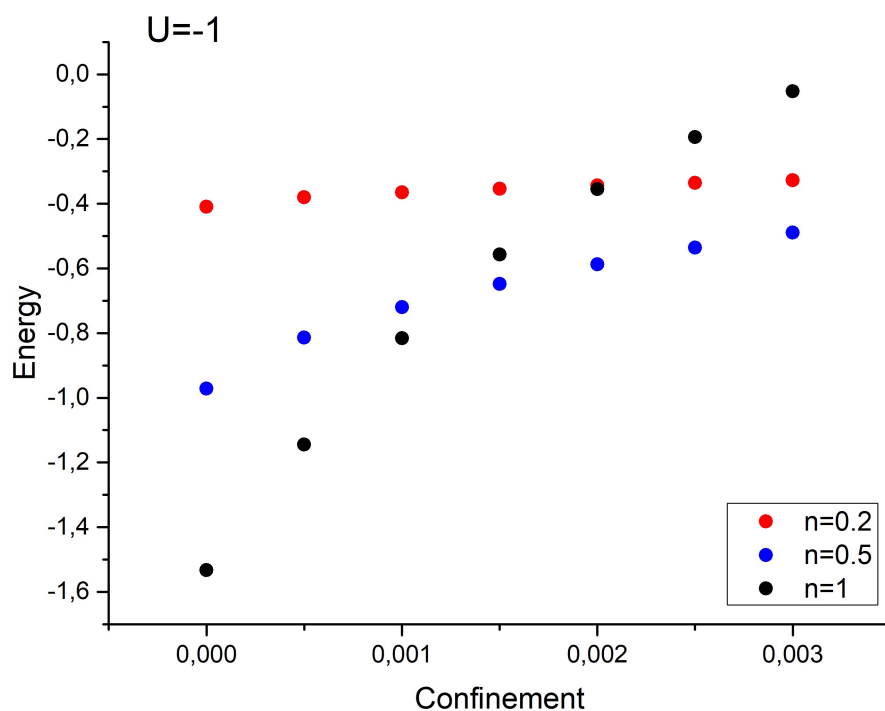


Figura 2 – Energia em função do confinamento para cada potencial.

Percebe-se que ao aumentar a interação nos sistemas (uma vez que o sinal de U indica uma interação coulombiana atrativa entre os elétrons), há menor variação de energia. Isso ocorre pois quanto maior a interação atrativa, mais os pares se fortalecem, de forma que os graus de liberdade do sistema ficam mais congelados. Este efeito é nítido na [Figura 3](#) em que, em uma mesma escala, para primeira interação ($U = -1$) a energia varia aproximadamente 0.5; Para $U = -2$ a energia varia cerca de 0.4; Enquanto para $U = -10$ a energia varia 0.3 aproximadamente.

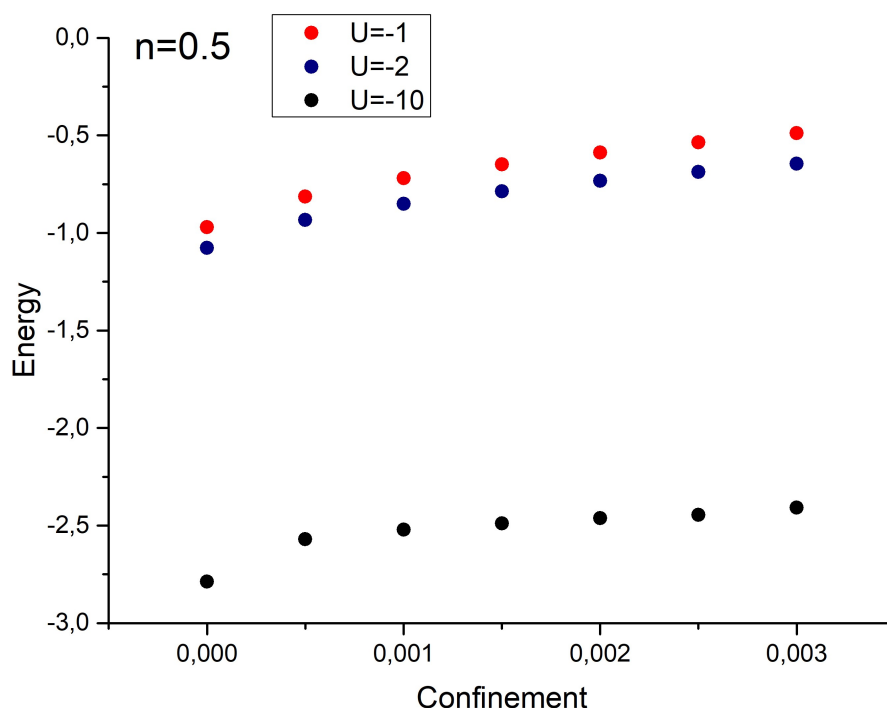


Figura 3 – Energia em função do confinamento para cada densidade.

Como por exemplo, num ponto quântico, as partículas são muito confinadas, limitando as interações, de forma que variam pouco de energia. E conforme a densidade da cadeia vai aumentando, para baixas interações a energia torna-se menos negativa com o confinamento. Isso reflete o fato de que as partículas menos interagentes estão mais livres (menos pares) para se acomodar nas bordas do potencial harmônico, adquirindo energia menos negativa. Em contraste, quanto maior a probabilidade dos pares, mais negativa a energia.

A Figura 2 revela ainda que, para qualquer densidade, a energia torna-se menos negativa conforme o confinamento aumenta (mesmo no caso de alta interação em que a energia varia menos). E note que a influência do confinamento harmônico na energia aumenta com n conforme a Equação (7). Para o caso específico de $k = 0$ a Figura 2 mostra que a energia torna-se mais negativa com o aumento da densidade: quando o sistema não está em confinamento, quanto maior a quantidade de corpos, maior a formação de pares, ou seja, do termo negativo devido a U . Consistentemente esse efeito se torna cada vez mais pronunciado à medida que se aumenta a interação.

É importante observar que, os últimos dois pontos de confinamento para interação $U = -10$ e densidade $n = 1$ não forneceram resposta ao cálculo. Isso ocorreu pois para esse intenso confinamento, o número de sítios centrais disponíveis energeticamente para acomodar os pares se torna menor do que o número de pares fortemente acoplados. Então é como se tentássemos resolver o modelo de Hubbard de uma única banda limitada a 2 partículas por sítio, tentando colocar mais de 2 partículas em um mesmo sítio.

Utilizando as variáveis $U = -10$ e $k = 0.002$, analisamos a Figura 4 a densidade em

função dos sítios, para observar como é distribuída a probabilidade de encontrar elétrons ao decorrer da cadeia.

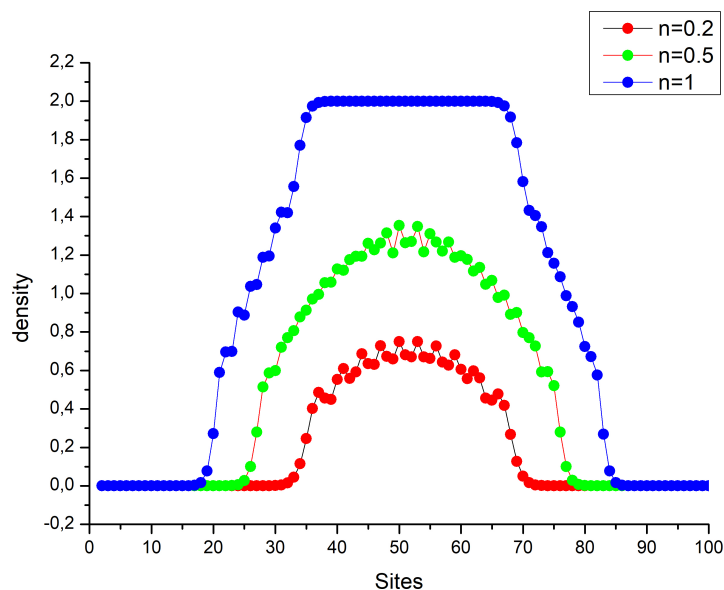


Figura 4 – Perfil de densidade para cada densidade média estudada.

Verifica-se que conforme a densidade média ($n = 0.2$; 0.5 e 1) aumenta, maior é a probabilidade de densidade de elétrons no centro da cadeia. Observa-se ainda que ao aumentar a densidade média, além da densidade no centro dos sítios aumentar, esse aumento se propaga também para as bordas, tornando maior a região central ocupada (tamanho efetivo do sistema).

Fisicamente, a concentração de mais elétrons para o centro da cadeia, favorece a formação de Pares de Cooper, isto é, o fenômeno que explica a supercondutividade, pois quando um elétron move-se através de um condutor, isso irá atrair cargas positivas próximas na estrutura. Tal deformação faz com que um outro elétron com spin oposto mova-se na região de uma densidade de carga positiva mais elevada. Os dois elétrons são mantidos unidos então com essa interação efetiva atrativa, tal como o simulado com $U < 0$ em nossos sistemas.

Portanto, a [Figura 4](#) confirma que há certa atração efetiva (conduzida de maneira indireta pelo acoplamento dos elétrons à estrutura cristalina) que mantém maior densidade, via pares, no centro da cadeia, o que caracteriza um supercondutor.

4.2 Emaranhamento via DFT

Considerando o sistema com 100 sítios, e as condições supracitadas de interação atrativa e confinamento harmônico, fora calculado a entropia média dos sítios (via entropia de von Neumann ([FRANÇA; CAPELLE, 2006](#); [FRANÇA; CAPELLE, 2008](#))), em função do confinamento, como mostra a [Figura 5](#).

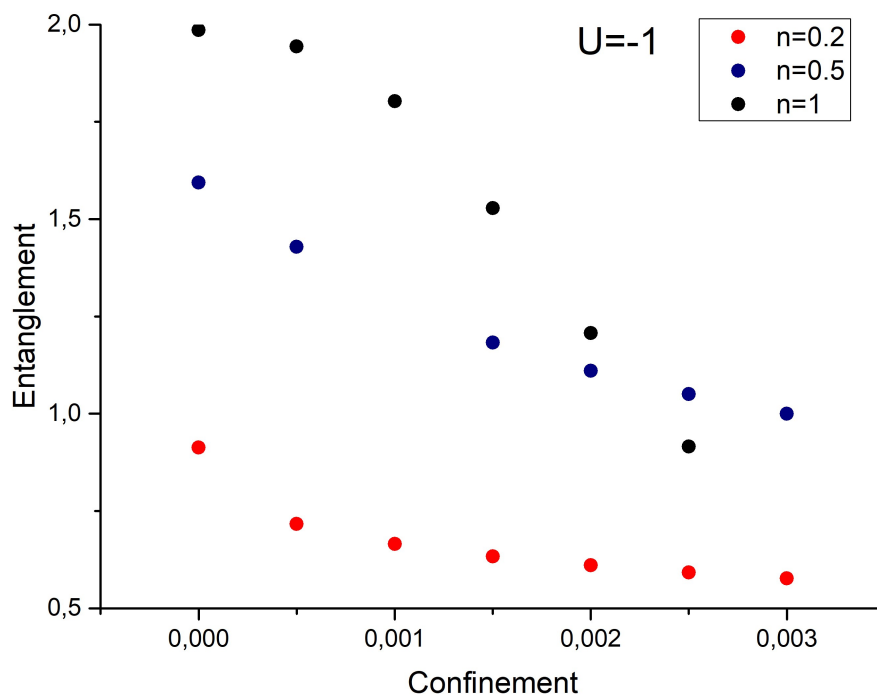


Figura 5 – Emaranhamento em função do confinamento para cada potencial.

É possível concluir que, conforme a densidade da cadeia aumenta, seu emaranhamento aumenta também, e decai com k . Isso pois, com maior complexidade, o sistema mostra-se mais emaranhando, o que diminui ao aumentar o confinamento e diminuir os graus de liberdade da cadeia. Focando agora na densidade $n = 0.5$, obtém-se a Figura 6.

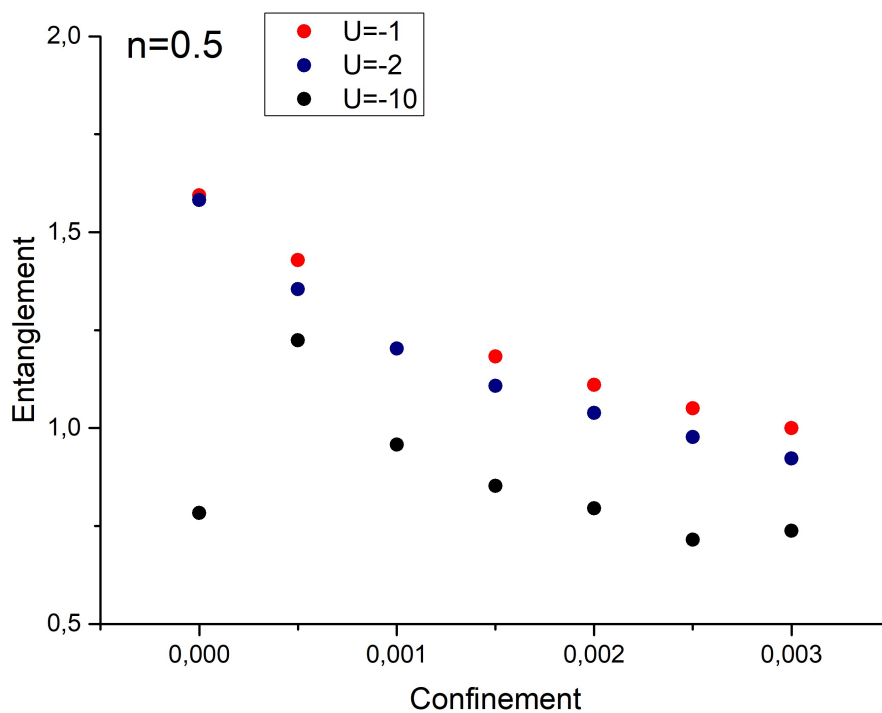


Figura 6 – Emaranhamento em função do confinamento para cada densidade média.

Para $U = -1$ e $U = -2$, observa-se que os pontos iniciam em mesma entropia (para confinamento igual a zero) e o emaranhamento diminui de maneira semelhante à logarítmica, de forma que conforme a interação atrativa aumenta, a entropia diminui mais, quando comparada a uma interação baixa. Para $U = -10$ a situação seria a mesma se não pelo primeiro ponto, no qual inicia numa entropia baixa, em seguida aumenta acompanhando as demais interações, e diminui com o confinamento tal como as interações mais baixas.

Esse comportamento não monotônico do emaranhamento para k próximo de zero sugere uma possível transição de fase (CANELLA; FRANÇA, 2019b). Isso pois esse emaranhamento é calculado sendo o emaranhamento de um sítio com o resto da cadeia, e utiliza-se uma média de tais valores. O que significa que quando o emaranhamento é baixo, o sistema está pouco emaranhado, isto é, sua fase está mais bem definida.

Dessa forma, quando há um comportamento não monotônico do tipo da curva preta na Figura 6, diz-se que há uma transição de fase, pois o sistema vai de uma fase em que o emaranhamento estava aumentando com o parâmetro k , para outra em que diminui com o k . Por essa razão, para confirmar a existência de uma transição de fase nesse sistema, foi decidido fazer um estudo comparativo entre tais resultados obtidos com DFT e os obtidos via DMRG, técnica mais exata que a DFT pois utiliza a renormalização da matriz de densidade.

4.3 Comparação entre DFT e DMRG

Com o fito de comparar as técnicas, fora calculado, da mesma forma que para DFT, a energia do mesmo sistema utilizando a técnica de DMRG. Para baixas densidades, Figura 7, observamos uma boa concordância entre os métodos. Mas a medida que n aumenta, Figura 8 e a Figura 9 é possível observar uma tendência de que a DMRG ultrapasse a energia da DFT conforme aumenta o confinamento.

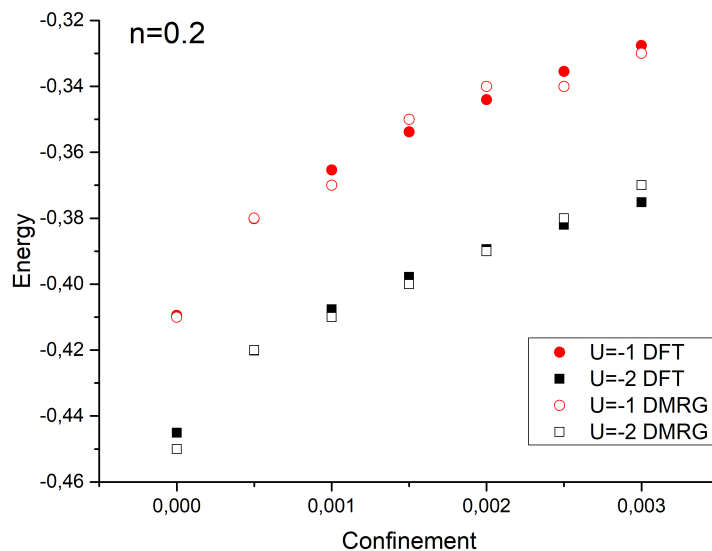


Figura 7 – Energia em função do confinamento para $n=0.2$, comparando DFT e DMRG.

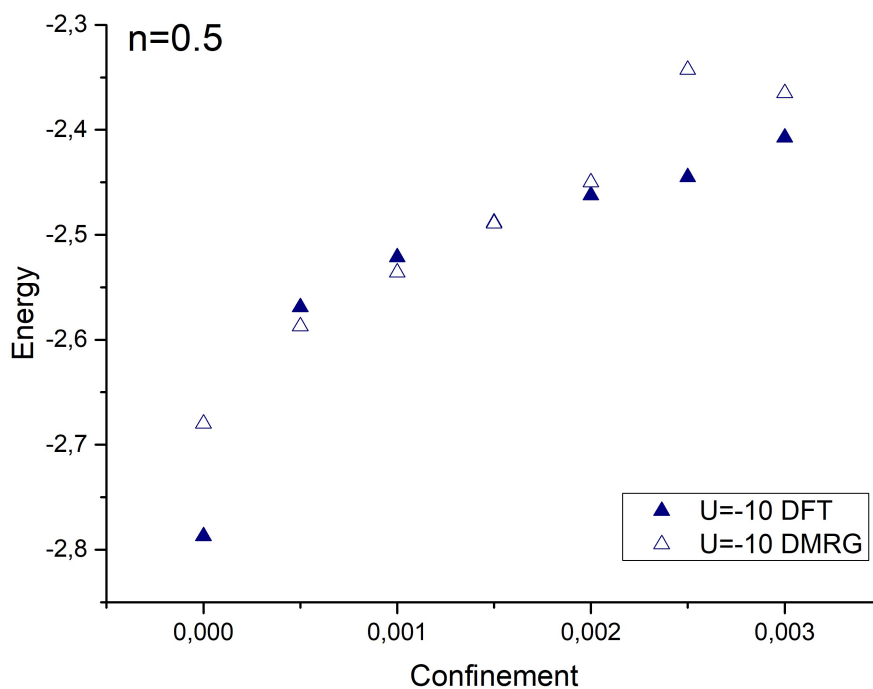


Figura 8 – Energia em função do confinamento para $n=0.5$, comparando DFT e DMRG para potencial $U=-10$.

Isso parece razoável pois, ao aumentar o número de partículas, o efeito das interações atrativas também aumenta, de forma que urge um método mais “exato” comparado a DFT para retornar o valor real da energia.

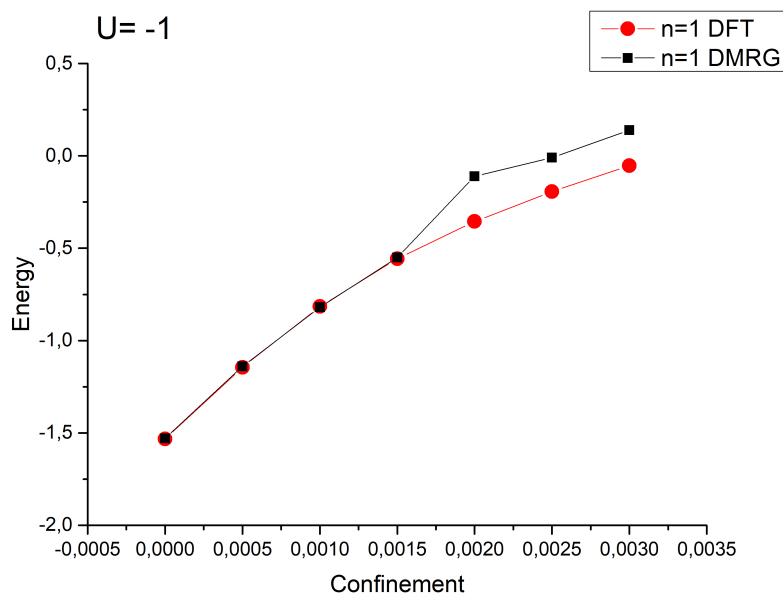


Figura 9 – Energia em função do confinamento comparando DFT e DMRG para densidades de $n=1$.

Fora então calculada a diferença percentual entre as técnicas em função do confinamento, conforme a [Figura 10](#) e na [Figura 11](#). Entende-se que para maiores densidades, o sistema apresenta maior diferença entre as técnicas, principalmente próximas ao confinamento de 0.002. E isso é devido a completa ocupação de sítios, de forma que aumenta a complexidade do sistema resultando numa menor precisão da DFT.

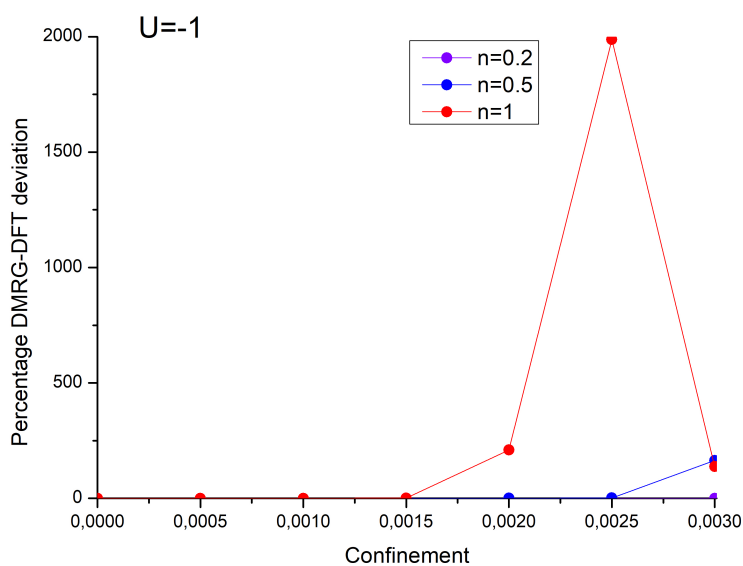


Figura 10 – Diferença percentual em função do confinamento, para potencial de $U=-1$.

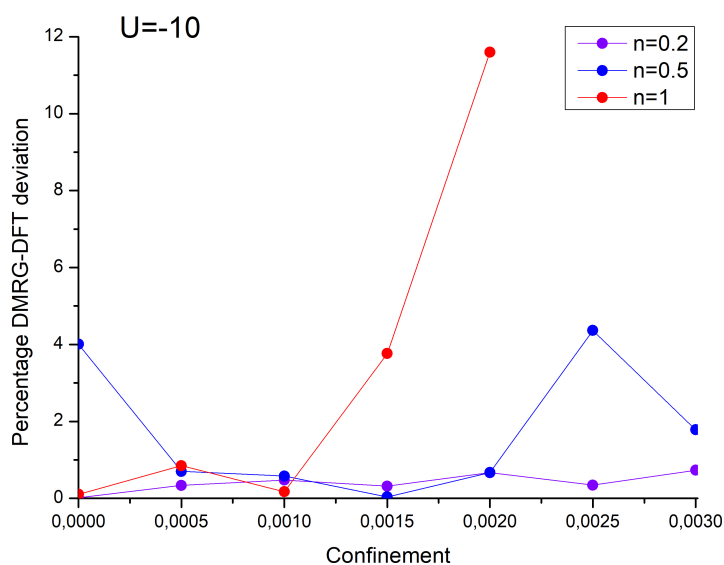


Figura 11 – Diferença percentual em função do confinamento, para potencial de $U=-10$.

Analisando a [Figura 11](#), tem-se que para confinamentos próximos de zero, as técnicas possuem certa diferença entre si, o que não é esperado uma vez que sabe-se que a DFT tende a falhar com o aumento da complexidade do sistema (pelo fato da aproximação de densidade local). Dessarte, foram adicionados pontos mais próximos do confinamento nulo para entender o fenômeno, abrindo a malha de visualização. Também foi estudado o ápice da curva em vermelho na [Figura 10](#).

4.4 Entendendo os erros entre as técnicas

Para analisar melhor os desvios entre as técnicas, iniciando com o caso da [Figura 11](#), para verificar se o erro ocorre somente no ponto onde $k = 0$ fora plotado, na [Figura 12](#), as energias para pontos próximos ao confinamento nulo. Dessa forma, percebe-se que há uma grande diferença somente no ponto inicial. Analisando o erro percentual verificamos que o erro de 4% persiste apenas no caso sem confinamento enquanto os demais pontos seguem a mesma média de baixo erro.

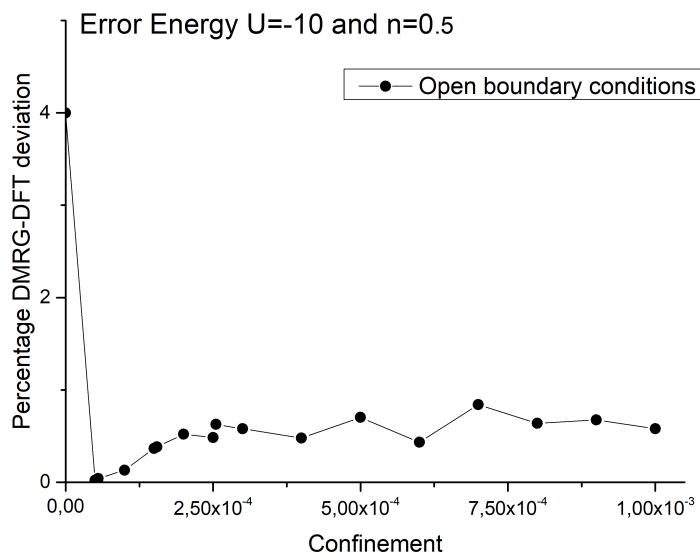


Figura 12 – Erro percentual entre DFT e DMRG em função de um intervalo de confinamento bem próximo ao confinamento nulo.

Sabendo que até então foram consideradas condições de contorno abertas (isto é, com bordas de potencial infinito) para o sistema, foi feito um teste com outra condição de contorno, considerando agora a condição de contorno periódica (em que o último sítio se conecta com o primeiro, formando um anel de sítios), como ilustra a [Figura 13](#).

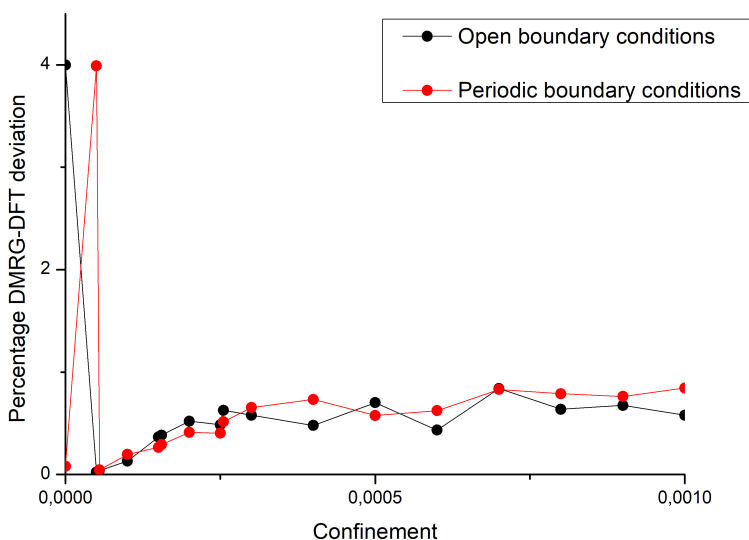


Figura 13 – Erro percentual entre DFT e DMRG comparando as condições de contorno.

Com esse gráfico, é possível ver que o ponto de erro se desloca para o próximo valor de k em condição periódica, sendo o ponto de $k = 0$ com erro muito mais baixo que para

condições de contorno abertas. Isso pode ser explicado com a [Figura 14](#) e a [Figura 15](#), onde foi visto o perfil de densidade para esses dois casos de condição de contorno.

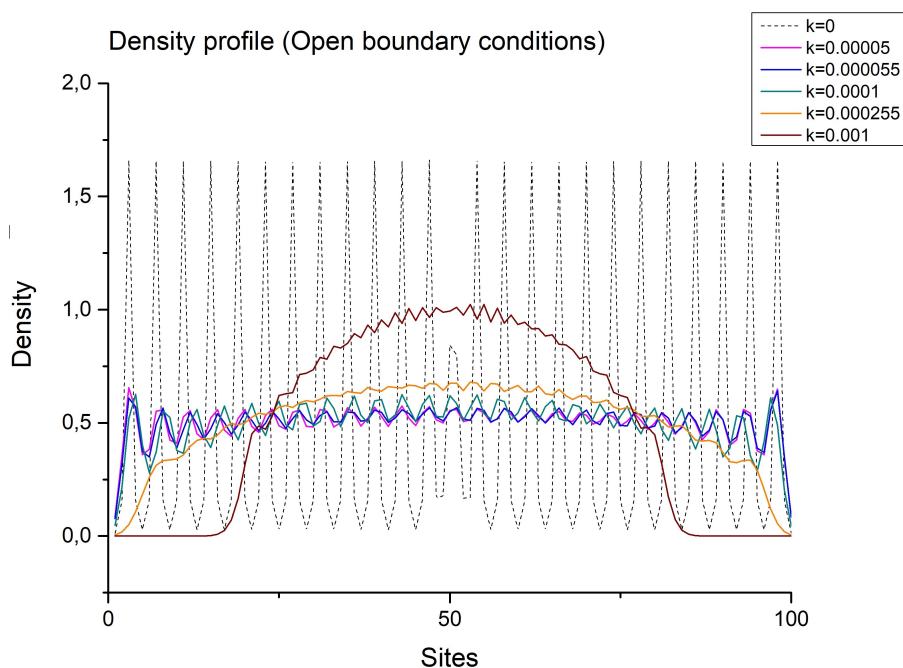


Figura 14 – Perfil de densidade para cada condição de contorno aberta no sistema de $U=-10$ e $n=0.5$.

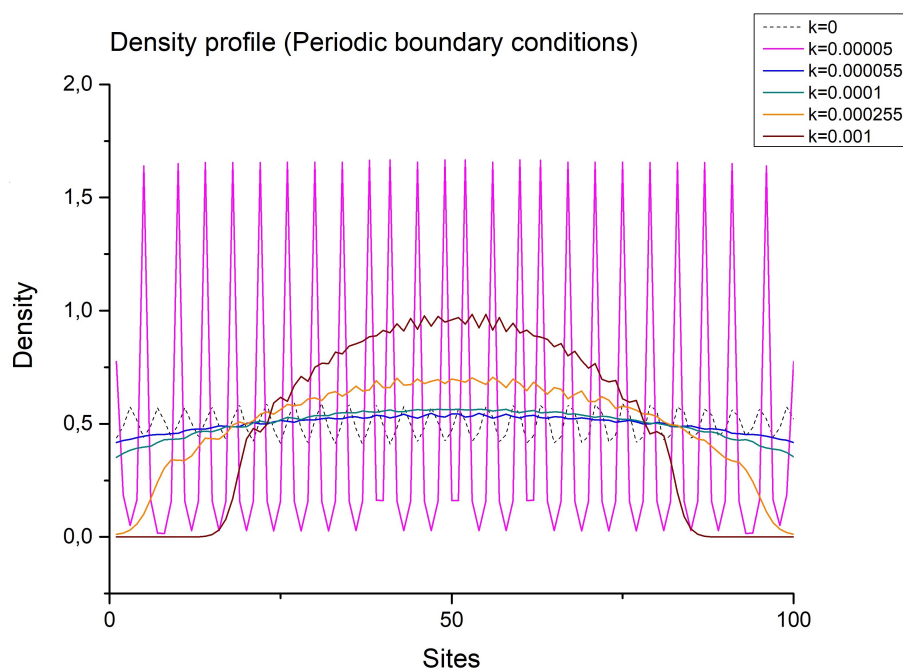


Figura 15 – Perfil de densidade para cada condição de contorno periódica no sistema de $U=-10$ e $n=0.5$.

Em tais perfis de densidade, é possível ver que em ambos aparece um “perfil zig-zague” o que significa, fisicamente, que no decorrer da cadeia haveria sítios que teriam prioridade

em ter partículas, enquanto em outros a probabilidade de encontrar uma partícula seria igual a zero. Como isso não ocorre no sistema (por exemplo devido a presença de impureza) esse resultado revela que o cálculo de DFT convergiu para um sistema incorreto, ou seja, um sistema com uma quebra de simetria (sítios mais favoráveis que outros). Justificando assim, o erro de 4% entre as técnicas apenas no ponto de $k = 0$ (e seu posterior deslocamento com a mudança de condição de contorno).

Considerando a [Figura 10](#) agora, é visto que para $n = 1$ o gráfico apresenta um erro crescente, que assim que chega em $k = 0.0025$ decai novamente antes de chegar em $k = 0.003$. Então, foi analisado com mais intervalos entre $k = 0.002$ e $k = 0.003$ na [Figura 16](#). Fica visível o maior erro percentual nesta região. Diferente do caso anterior, percebe-se que essa é uma tendência de todos os pontos juntos, de crescer em 0.0025 e cair antes de 0.003.

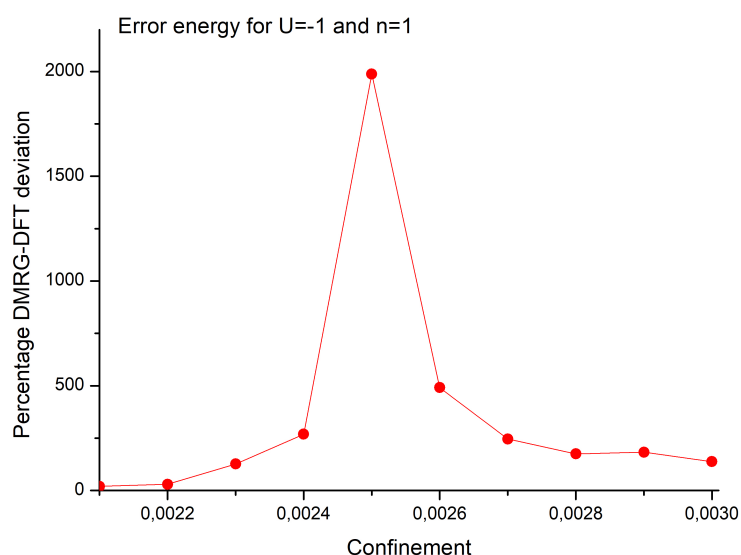


Figura 16 – Erro percentual entre DFT e DMRG em função de um intervalo de confinamento de 0 a 0.0010.

Ao analisar o output de saída desses pontos na técnica de DMRG, percebeu-se que eles possuem uma diferença muito grande de energia para cada sweep realizado. Considerando isso, foi mostrado na [Figura 17](#) a diferença entre os dois últimos sweeps (4 e 3 para $k = 0.0021$; $k = 0.0022$ e $k = 0.003$ e sweep 3 e 2 para os demais):

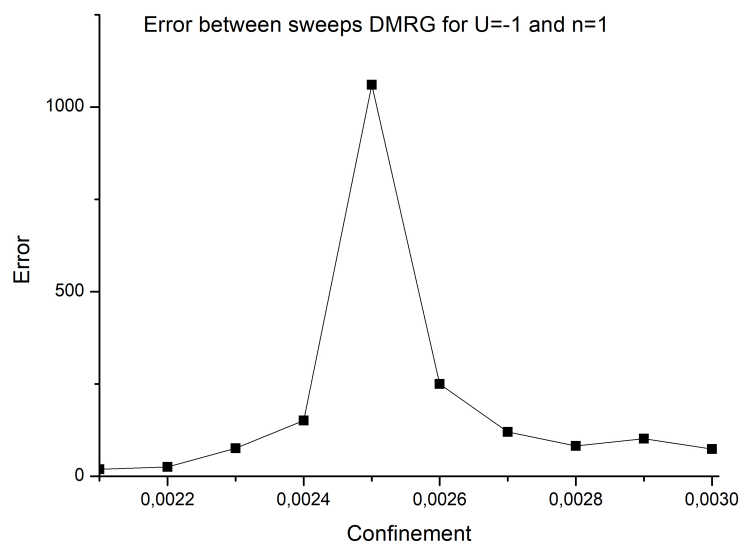


Figura 17 – Erro percentual entre últimos sweeps realizados pela DMRG em função de um intervalo de confinamento de 0.0021 á 0.003 para $U=-1$ e $n=1$.

Verifica-se assim que a [Figura 17](#) tem o mesmo comportamento da [Figura 16](#), colocando-os em um mesmo gráfico tem-se a [Figura 18](#). Portanto, é possível atribuir o erro percentual visto entre as técnicas para o erro entre sweeps da DMRG. O que acredita-se ser corrigido aumentando o número de sweeps que o cálculo deve fazer.

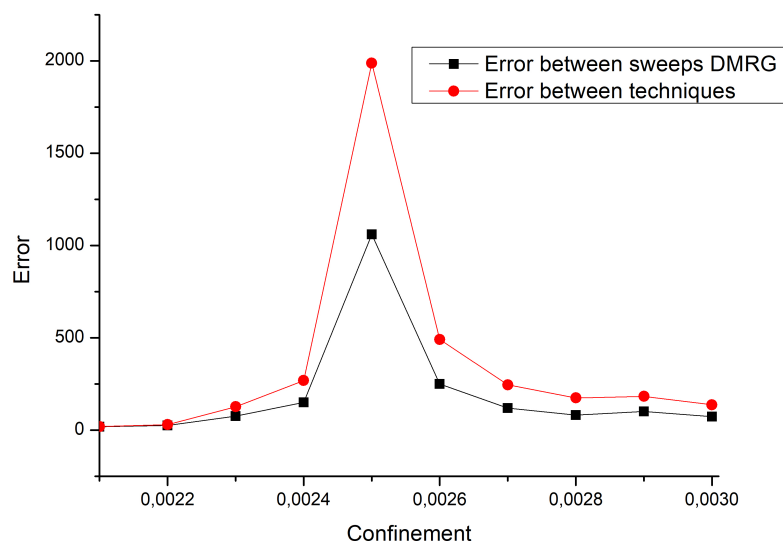


Figura 18 – Comportamento do erro entre cada sweep na DMRG e entre as técnicas (DFT e DMRG) para $U=-1$ e $n=1$.

Fora verificado também, se na [Figura 12](#) a causa do erro de 4% seria do erro entre

sweeps da DMRG, mas não houve semelhanças entre as funções, visto na [Figura 19](#). Logo, cada caso possui sua fonte de erro, que podem ser corrigidos conforme supracitado.

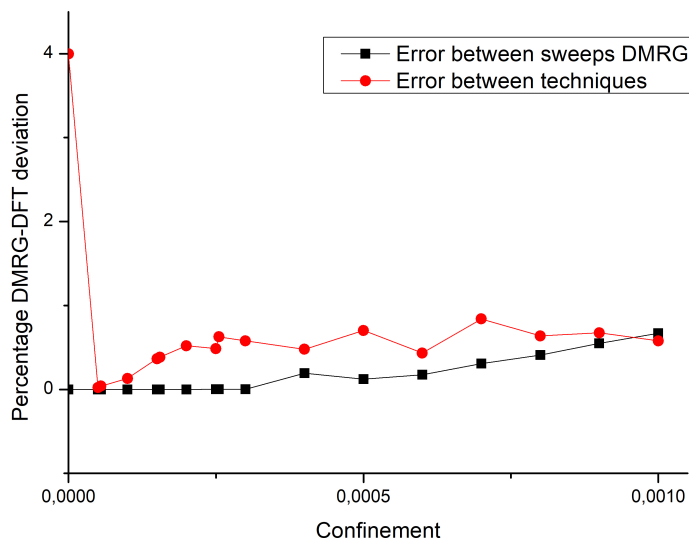


Figura 19 – Comportamento do erro entre cada sweep na DMRG e entre as técnicas (DFT e DMRG) para $U=-10$ e $n=0.5$.

Para corroborar com o caso da [Figura 12](#), tem-se a [Figura 20](#) que exibe o valor de emaranhamento por confinamento para os sistemas em diferentes técnicas: DFT e DMRG. Analisando o gráfico, percebe-se que para sistemas de baixos potenciais atrativos ambas as técnicas possuem valores semelhantes, entretanto, para $U = -10$ é visto um único ponto de DFT (para $k = 0$) que apresenta baixo emaranhamento, que no próximo ponto aumenta, e posteriormente decai novamente. Por si só, essa função representa uma possível transição de fase, visto que o sistema estava mais definido e passa a se tornar mais emaranhado. Entretanto, o mesmo sistema não apresenta nenhuma transição de fase visto pela técnica de DMRG, em um regime em que a DMRG se mostrou eficiente.

Dessarte, tal observação confirma que a falha oriunda da convergência da DFT está induzindo à previsão de uma transição de fase onde na verdade não ocorre transição de fase nenhuma.

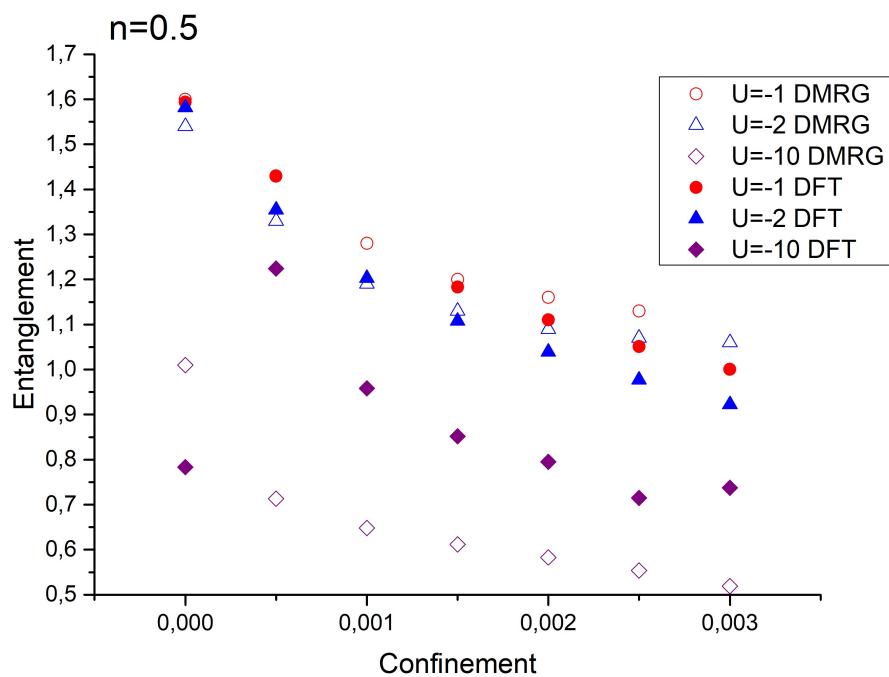


Figura 20 – Comportamento do emaranhamento em função do confinamento, para cada potencial estudado numa densidade de $n=0.5$ para as duas técnicas.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, estudamos as propriedades de sistemas de átomos frios, através do potencial de confinamento harmônico em cálculos teóricos utilizando principalmente a DFT. Dentre as propriedades estudadas estão o perfil de densidade, a energia e o emaranhamento. Com tais propriedades, foi possível observar que para certos casos, a DFT sugere transições de fase. Para confirmar tal hipótese, foi feito um estudo comparativo dos resultados obtidos através das técnicas de DFT e DMRG.

Para a DFT podemos concluir que, para o sistema sem confinamento ($k = 0$) para $U = -10$ e $n = 0.5$ há um erro de 4% entre as técnicas, que é atribuído a convergência do cálculo de DFT em um mínimo local, em vez do mínimo global da energia. Acarretando em problemas como mostrar uma transição de fase onde não ocorre, tendo em vista a comparação de sistemas com DMRG.

Já para DMRG ficou evidente que em alguns casos ($U = -1$ e $n = 1$) os cálculos não convergiram bem realizando 4 sweeps. Acredita-se que ao aumentar esse número de sweeps ao realizar o cálculo (de 4 para 6 por exemplo) tal diferença irá diminuir consideravelmente, igualando os valores entre as técnicas para esse sistema em específico no intervalo entre $k = 0.002$ e $k = 0.003$.

Fica claro portanto, que embora ambas as técnicas sejam poderosas no estudo de átomos frios, é preciso ter cautela, pois mesmo a técnica mais precisa (DMRG) ainda pode ter limitações numéricas importantes que afetam os resultados das propriedades desejadas.

Referências

- ARISA, D.; FRANÇA, V. Linear mapping between magnetic susceptibility and entanglement in conventional and exotic one-dimensional superfluids. **Physical Review B**, APS, v. 101, n. 21, p. 214522, 2020. Citado na página 7.
- ARNDT, M. et al. Wave–particle duality of c 60 molecules. **nature**, Nature Publishing Group, v. 401, n. 6754, p. 680–682, 1999. Citado na página 4.
- ASIMOV, I. Escolha a catástrofe. **São Paulo: Círculo do Livro**, 1979. Citado na página 2.
- ATKINS, P.; JONES, L.; LAVERMAN, L. **Princípios de Química-: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. [S.l.]: Bookman Editora, 2018. Citado na página 5.
- BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. **Physical review**, APS, v. 108, n. 5, p. 1175, 1957. Citado na página 3.
- BRAGANÇA, E. A. d. F. et al. Correntes induzidas e condensado fermiônico no espaço-tempo de uma corda cósmica. Universidade Federal da Paraíba, 2017. Citado na página 3.
- CALEGARI, E. J. et al. **Supercondutividade em um Modelo de Hubbard d- p, em Duas Dimensoes**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Maria, 2006. Citado na página 8.
- CANELLA, G. A.; FRANÇA, V. V. Superfluid-insulator transition unambiguously detected by entanglement in one-dimensional disordered superfluids. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 9, n. 1, p. 1–6, 2019. Citado na página 7.
- CANELLA, G. A.; FRANÇA, V. V. Superfluid-insulator transition unambiguously detected by entanglement in one-dimensional disordered superfluids. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 9, n. 1, p. 1–6, 2019. Citado na página 19.
- CANELLA, G. A.; FRANÇA, V. V. Entanglement in disordered superfluids: The impact of density, interaction and harmonic confinement on the superconductor–insulator transition. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, Elsevier, v. 545, p. 123646, 2020. Citado na página 7.
- CAPELLE, K. A bird’s-eye view of density-functional theory. **Brazilian journal of physics**, SciELO Brasil, v. 36, p. 1318–1343, 2006. Citado na página 13.
- CAPELLE, K.; JR, V. L. C. Density functionals and model hamiltonians: Pillars of many-particle physics. **Physics Reports**, Elsevier, v. 528, n. 3, p. 91–159, 2013. Citado na página 1.
- COE, J.; FRANÇA, V.; D’AMICO, I. Hubbard model as an approximation to the entanglement in nanostructures. **Physical Review A**, APS, v. 81, n. 5, p. 052321, 2010. Citado na página 7.
- COE, J.; FRANÇA, V. V.; D’AMICO, I. Feasibility of approximating spatial and local entanglement in long-range interacting systems using the extended hubbard model. **EPL (Europhysics Letters)**, IOP Publishing, v. 93, n. 1, p. 10001, 2011. Citado na página 7.
- CUSTÓDIO, C. A.; FILLETTI, É. R.; FRANÇA, V. V. Artificial neural networks for density-functional optimizations in fermionic systems. **Scientific reports**, Nature Publishing Group, v. 9, n. 1, p. 1–7, 2019. Citado na página 1.

DAVIS, K. B. et al. Bose-einstein condensation in a gas of sodium atoms. **Physical review letters**, APS, v. 75, n. 22, p. 3969, 1995. Citado na página 3.

DOBRZYNIĘCKI, J.; SOWIŃSKI, T. Simulating artificial 1d physics with ultra-cold fermionic atoms: Three exemplary themes. **Advanced Quantum Technologies**, Wiley Online Library, v. 3, n. 6, p. 2000010, 2020. Citado na página 1.

DRUDE, P. Zur elektronentheorie der metalle; ii. teil. galvanomagnetische und thermomagnetische effecte. **Annalen der physik**, Wiley Online Library, v. 308, n. 11, p. 369–402, 1900. Citado na página 10.

DUARTE, H. A. Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectivas. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 24, p. 501–508, 2001. Citado na página 10.

D'AMICO, I. et al. Quantum mechanics in metric space: Wave functions and their densities. **Physical Review Letters**, APS, v. 106, n. 5, p. 050401, 2011. Citado na página 1.

EINSTEIN, A.; PODOLSKY, B.; ROSEN, N. Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete? **Physical review**, APS, v. 47, n. 10, p. 777, 1935. Citado na página 7.

FILHO, A. d. S. et al. Propriedades magnéticas do modelo de hubbard clássico. Universidade Federal de Sergipe, 2012. Citado na página 10.

FRANÇA, V.; CAPELLE, K. Entanglement of strongly interacting low-dimensional fermions in metallic, superfluid, and antiferromagnetic insulating systems. **Physical Review A**, APS, v. 74, n. 4, p. 042325, 2006. Citado na página 17.

FRANÇA, V.; CAPELLE, K. Entanglement in spatially inhomogeneous many-fermion systems. **Physical review letters**, APS, v. 100, n. 7, p. 070403, 2008. Citado na página 17.

FRANÇA, V. V.; D'AMICO, I. Entanglement from density measurements: Analytical density functional for the entanglement of strongly correlated fermions. **Physical Review A**, APS, v. 83, n. 4, p. 042311, 2011. Citado na página 7.

FRANÇA, V. V.; HÖRNDLEIN, D.; BUCHLEITNER, A. Fulde-ferrell-larkin-ovchinnikov critical polarization in one-dimensional fermionic optical lattices. **Physical Review A**, APS, v. 86, n. 3, p. 033622, 2012. Citado na página 7.

FRANCA, V. V.; VIEIRA, D.; CAPELLE, K. Simple parameterization for the ground-state energy of the infinite hubbard chain incorporating mott physics, spin-dependent phenomena and spatial inhomogeneity. **New Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 14, n. 7, p. 073021, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 7.

GONZÁLEZ-CUADRA, D. et al. Dynamical solitons and boson fractionalization in cold-atom topological insulators. **Physical Review Letters**, APS, v. 125, n. 26, p. 265301, 2020. Citado na página 1.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical review**, APS, v. 136, n. 3B, p. B864, 1964. Citado 2 vezes nas páginas 1 e 11.

KOHN, W. Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. **Rev. Mod. Phys.**, v. 71, n. 5, p. 1253–1266, 1999. Citado na página 1.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical review**, APS, v. 140, n. 4A, p. A1133, 1965. Citado na página 1.

LIEB, E. H.; WU, F.-Y. Absence of mott transition in an exact solution of the short-range, one-band model in one dimension. **Physical Review Letters**, APS, v. 20, n. 25, p. 1445, 1968. Citado na página 12.

MACHIDA, M. et al. Novel pairing in the hubbard model with confinement potential. **Physica C: Superconductivity and its applications**, Elsevier, v. 445, p. 90–93, 2006. Citado na página 7.

MALVEZZI, A. L. An introduction to numerical methods in low-dimensional quantum systems. **Brazilian journal of physics**, SciELO Brasil, v. 33, p. 55–72, 2003. Citado na página 13.

MARQUES, M. A.; BOTTI, S. O que é e para que serve a teoria dos funcionais da densidade. **Gazeta de física**, v. 29, n. 4, p. 10–15, 2006. Citado na página 10.

MIGUEZ, M. L. **Técnicas de resfriamento e aprisionamento de átomos aplicadas a átomos de estrôncio**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2013. Citado na página 2.

MORGON, N. H.; CUSTODIO, R. Teoria do funcional de densidade. **Química Nova**, v. 18, n. 1, p. 44–55, 1995. Citado na página 10.

NARDI, L. M. C. **O modelo de Hubbard unidimensional via DFT: o potencial de troca e correlação e o funcional híbrido**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2016. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 11.

NEGELE, J. W. Structure of finite nuclei in the local-density approximation. **Physical review C**, APS, v. 1, n. 4, p. 1260, 1970. Citado na página 12.

NERI, E. et al. Realization of a cold mixture of fermionic chromium and lithium atoms. **Physical Review A**, APS, v. 101, n. 6, p. 063602, 2020. Citado na página 1.

NOVAES, M.; STUDART, N. Mecânica quântica básica. **Livraria da Física, 1o edição**, v. 12, 2016. Citado na página 6.

NUNES, R. L. et al. Método atômico para o modelo de hubbard. Universidade Federal Fluminense. Citado na página 8.

OLIVEIRA, W. da S. Transição metal-isolante induzida por desordem e interação elétron-elétron. Universidade Federal de Minas Gerais, 2010. Citado na página 9.

PAIVA, T.; SANTOS, R. R. D. Metal-insulator transition in one-dimensional hubbard superlattices. **Physical Review B**, APS, v. 58, n. 15, p. 9607, 1998. Citado na página 7.

PAULETTI, T. R. Medidas de emaranhamento para detecção de transições de fase quânticas em superredes. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2021. Citado na página 13.

POMPE, W. Nanodevices for the life sciences. edited by challa ssr kumar. nanotechnologies for life sciences. volume 4. weinheim: Wiley-vch verl. gmbh co. kгаа, 2006. pp. 469. price 139 eur/220 sfr. isbn-10: 3-527-31384-2. isbn-13: 978-3-527-31384-6. **Acta Crystallographica Section F: Structural Biology and Crystallization Communications**, International Union of Crystallography, v. 63, n. 7, p. 635–636, 2007. Citado na página 7.

ROSA, A. M. d. Medindo o emaranhamento quântico no modelo de hubbard. 2011. Citado na página 9.

SCALETAR, R. T. An introduction to the hubbard hamiltonian. **quantum materials: experiments and theory**, v. 6, 2016. Citado na página 9.

SCHMIDT, G. Concepts for spin injection into semiconductors—a review. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 38, n. 7, p. R107, 2005. Citado na página 7.

STAMPFL, C.; WALLE, C. G. Van de. Density-functional calculations for iii-v nitrides using the local-density approximation and the generalized gradient approximation. **Physical Review B**, APS, v. 59, n. 8, p. 5521, 1999. Citado na página 13.

TUBOY, A. M. **Preparação de laser de diodo e sua utilização em aprisionamento e estudo de átomos frios**. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 1996. Citado na página 2.

VILLAGRÁN, M. Y. S. et al. Estudos do modelo de hubbard desordenado em duas dimensões. [sn], 2013. Citado na página 8.

WEICHMAN, P. B.; MUKHOPADHYAY, R. Particle-hole symmetry and the dirty boson problem. **Physical Review B**, APS, v. 77, n. 21, p. 214516, 2008. Citado na página 9.

XIANLONG, G. et al. Bethe ansatz density-functional theory of ultracold repulsive fermions in one-dimensional optical lattices. **Physical Review B**, APS, v. 73, n. 16, p. 165120, 2006. Citado na página 7.

YABANA, K.; BERTSCH, G. Time-dependent local-density approximation in real time. **Physical Review B**, APS, v. 54, n. 7, p. 4484, 1996. Citado na página 13.