UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

# Simulações Monte Carlo de Integrais de Trajetória: Propriedades Elásticas do $^4$He sólido.

**Dissertação de Mestrado apresentada por**

LUIS ALDEMAR ARDILA.

**Orientador:**

Prof. Dr. MAURICE DE KONING.

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de mestrado defendida pelo aluno Luis Aldemar Peña Ardila e aprovada pela comissão julgadora.

Maurice De Koning.

3 de dezembro de 2010

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO IFGW – UNICAMP**

P371s

Peña Ardila, Luis Aldemar
Simulações de Monte Carlo de integrais de trajetória : propriedades elásticas do $^4$He sólido / Luis Aldemar Peña Ardila. – Campinas, SP : [s.n.], 2010.

Orientador: Maurice de Koning.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Elasticidade do hélio sólido. 2. Constantes elásticas. 3. Simulação de Monte Carlo. I. Koning, Maurice de. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Path integrals Monte Carlo simulations : elastic properties of $^4$He
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Elasticity of solid helium
  2. Elastic constants
  3. Monte Carlo simulations
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca Examinadora:**
  Prof. Maurice de Koning
  Prof. Silvio Antonio Sachetto Vitiello
  Prof. Ladir Cândido da Silva
- **Data da Defesa:** 30-11-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **LUIS ALDEMAR PEÑA ARDILA – R.A. 087204** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 30 / 11 / 2010.

**COMISSÃO JULGADORA:**

Prof. Dr. Maurice de Koning - Orientador do Candidato
DFMC/UNICAMP

Prof. Ladir Candido da Silva – IF/UFG

Prof. Dr. Silvio Antonio Sachetto Vitiello – DFMC/IFGW/UNICAMP

# Agradecimentos


- *Minha gratidão ao meu orientador o professor* ***Maurice de Koning*** *por sua orientação, paciência e todos os conhecimentos que ele me ofereceu nestes dois anos de mestrado. Destaco a qualidade da pessoa e seus ensinamentos, mesmo nos detalhes menores. Agradeço muito pelas ferramentas que eu adquiri no campo da pesquisa. Tenho certeza que com elas vou desenvolver um projeto de vida acadêmica mais enriquecedor.*

- *Agradeço e dedico esta tese a meus pais,* ***Clara Ardila*** *e* ***Luis Ramiro Peña****. Eu sempre fui apoiado por eles desde criança. Agradeço todos seus conselhos e todo seu amor.*

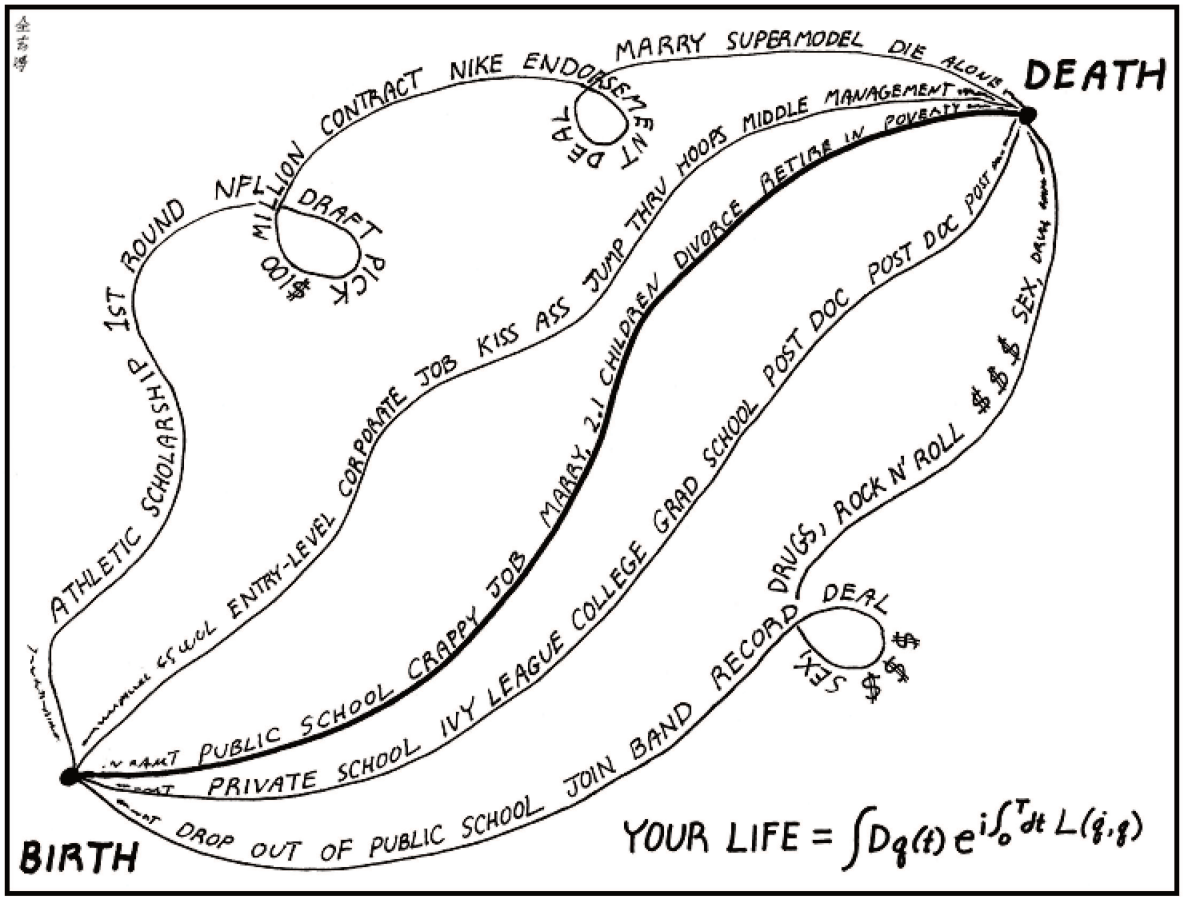
- *Agradeço a todos* ***meus colegas e amigos*** *pelo apoio, amizade e suas sugestões respeito a meu trabalho.*

- *Agradeço ao* ***povo brasileiro*** *por sua simpatia, sua ajuda e fazer me sentir em casa.*

- *Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico* ***(CNPq)*** *por a bolsa de estudos para desenvolver meus estudos de mestrado.*

- *Agradeço ao professor* ***Silvio Vitiello*** *pelas discussões físicas acerca do meu trabalho de tese.*

- *Agradeço ao Professor* ***David Ceperley****, quem realizou o pacote computacional PIMC++. Agradeço toda sua disposição para responder minhas perguntas e sua colaboração permanente.*




# The Path Integral Formulation of Your Life

"Physics is like sex. Sure, it may give some practical results, but that's not why we do it."
R. P. Feynman.

# Sumário

**1 Introdução** **1**

1.1 Propriedades Físicas do $^4$He . . . . . 3

1.2 Motivação: Supersolidez no $^4$He . . . . . 5

1.3 Da Superfluidez à Supersolidez . . . . . 6

**2 Propriedades Elásticas de Sólidos** **11**

2.1 Deformação e Tensão . . . . . 11

2.2 Tensor Deformação . . . . . 13

2.2.1 Deformação de Extensão . . . . . 13

2.2.2 Deformação de Cisalhamento . . . . . 14

2.3 Tensor Tensão . . . . . 15

2.4 Constantes Elásticas . . . . . 16

**3 Integral de Trajetória para a Matriz Densidade** **19**

3.1 Formulação . . . . . 19

3.1.1 Aproximação Primitiva . . . . . 22

3.1.2 Notação . . . . . 25

3.2 Isomorfismo Clássico . . . . . 26

3.3 Simetria de Bose . . . . . 29

3.4 Temperatura de Degenerescência . . . . . 32

3.5 Observáveis . . . . . 32

3.5.1 Observável Energia . . . . . 33

3.6 Observável Tensão . . . . . 34

**4 Implementação Numérica** **41**

4.1 Algoritmo de Metropolis . . . . . 41

4.2 Aproximação de Pares . . . . . 44

4.3 Movimentos . . . . . 45

4.3.1 Movimentos: Um estágio e Múltiplos Estágios . . . . . 45

4.3.2 Movimento de Bisseção . . . . . 48

4.4 Amostragem no Espaço das Permutações . . . . . 49

**5 Resultados** **51**

5.1 Bósons Livres . . . . . 52

5.2 Hélio Líquido . . . . . 54

5.2.1 Fração Superfluida . . . . . 55

5.2.2 Fator de Estrutura e Correlação de Pares . . . . . 57

5.2.3 Observando as Trajetórias para $^4$He Líquido . . . . . 58

5.3 $^4$He Sólido: Fase HCP . . . . . 59

5.3.1 Constantes Elásticas . . . . . 60

**6 Conclusões** **65**

# Lista de Figuras


1.1 Linha azul**:** Potencial semi-empírico (medido em graus Kelvin) entre dois átomos de hélio (Potencial de Aziz). Linha Vermelha: Potencial de Lennard-Jonnes $V(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$ para ($\epsilon = 10.22K$ e $\sigma = 2.55\AA$) . . . . 4

1.2 Diagrama de fase do $^4$He. . . . . 5

1.3 Tunelamento quântico das vacâncias: na modelagem original da superfluidez, o número de átomos na rede era menos que o número de sítios nesta. Então a rede continha vacâncias (círculos vermelho), que podiam trocar suas posições com seus átomos vizinhos (círculos azuis). . . . . 8

1.4 Experimento do Oscilador de Torção . . . . . 8

1.5 : **(A)** Período de ressonância do oscilador de torção que apresenta uma caída repentina para, $T$, abaixo de $0.1K$ quando o cilindro é enchido com $^4$He solido (vermelho) relativo ao cilindro vazio (preto). **(B)** Aumento repentino do momento de inercia rotacional não clássico (NCRI ) para a mesma temperatura e para diferentes velocidades do disco do oscilador de torção. . . . . 9

1.6 Módulo de cisalhamento em função da temperatura para diferentes amplitudes de deformação máxima numa pressão de P=33.3 Bars. . . . . 10

2.1 Deformação e tensão em uma dimensão: quando uma mola é tirada de sua posição de equilíbrio por uma pequena elongação(deformação) a mola tentara recuperar sua posição de equilíbrio fornecendo uma força (tensão) na direção oposta à deformação aplicado. . . . . 12

2.2 Estrutura sólida do $^4$He: HCP. . . . . 12

2.3 Deformação de extensão: Relacionado com os deformações que modificam a largura dos lados da caixa e não mudam a orientação relativa entre os eixos da mesma. . . . . 13

2.4 Deformação de cisalhamento: Por exemplo a componente $\epsilon_{23}$ esta relacionada com os deformações que modificam a orientação relativa entre os eixos $x_2$ e $x_3$ desta caixa, mantendo fixo o volume da caixa. . . . . 14

2.5 Representação do tensor tensão $\sigma_{ij}$. . . . . 15

3.1 ***Time slice:*** Cada uma das divisões de meu tempo imaginário. ***Bead:*** Cada posição $(R_i, \tau_i)$ no espaço-tempo discretizado. ***Link:*** Dois *beads* consecutivos, onde é definida uma ação local. . . . . 25

3.2 I: Representação da ação cinética como energia potencial elástica (devido as molas) entre beads do mesmo polímero. II: Representação da ação potencial como o potencial entre beads de diferentes polímeros no mesmo time slice. . . 26

3.3 Representação de três trajetórias (polímeros) associadas a três partículas (A,B,C) com $M = 4$ e $\tau = \frac{\beta}{4}$. Os termos cinético são representados pela linhas em zig-zag (molas). O potencial, linhas ponteadas. Note que os linhas ponteadas estão conectadas com beads dos outros polímeros á mesma partição de tempo (time slice). . . . . 27

3.4 Representação de trajetórias para átomos de hélio distinguíveis: Os polímero devem ser fechados para o calculo de propriedades diagonais (ex. energia) e o polímero linear da conta das propriedades não diagonais (ex. Fração condensada). . . . . 28

3.5 **Anel de polímero usado na simulação e o calculo das propriedades diagonais** . . . . . 29

3.6 Exchange entre polímeros: (A) Os polímeros para altas temperaturas são distinguíveis. Porém no caso de baixas temperaturas (B) eles agora apresentam efeitos de natureza quântico-estatística. Neste caso é permitido ao polímero fechar se em qualquer das posições iniciais dos outros polímeros. . . . . 31

3.7 A Temperatura de Degenerescência: estabelece onde a estatística é um fator importante para que os *exchanges* acontecer. . . . . 33

4.1 Amostragem da cadeia de polímeros. . . . . 44

4.2 **(I)**:Movimento de um estágio, onde só será amostrada um *bead*. **(II):** Movimento de múltiplos estágios, onde são amostradas vários beads ao mesmo tempo. . . . . 47

4.3 Ilustração do método de bisseção para 4 níveis de um polímero com 15 beads: $S0$, A cadeia de polímero não é modificada em suas coordenadas. $S1$, bisseção da metade do polímero, e assim sucessivamente vamos obter bisseção dos intervalos meios para cada estágio ou nível. O limite de bisseções é dado pelo número de *time slices* ($M = 2^l + 1$). Neste exemplo temos 4 níveis de bisseção. . . . . 48

4.4 Amostragem no espaço das permutações. . . . . 50

5.1 (esquerda) Simulações da energia total através do PIMC++ foram feitas para bósons livres para N=30 e uma temperatura crítica $T_c$=3.875K. (Direita) A capacidade térmica também é calculada observando uma singularidade perto da temperatura crítica, característico de um sistema de bósons. Linha tracejada indica a temperatura crítica. 54

5.2 Fracão superfluida para 10 átomos de $^4$He, Nas condições de SVP. Círculos azuis (barra de erro vermelha): PIMC++. Linha verde: Resultado experimental [**?**]. Ponto laranja: Temperatura crítica Experimental. . . . . 56

5.3 Fracão superfluida para 32 átomos de $^4$He, nas condições de SVP. Os resultados com 32 os resultados são consideravelmente melhores, já que é possível distinguir a temperatura crítica no hélio líquido. Círculos azules (barra de erro vermelha): PIMC++, Linha verde: Resultado experimental [**?**]. Ponto laranja: Temperatura crítica. . . . . 57

5.4 Função de correlação de pares e o fator de estrutura para 64 átomos de hélio ( densidade de SVP). Linhas continuas: Resultado experimental [21]. . . . . 58

5.5 **A:** 32 átomos de $^4$He para uma temperatura de 1K e densidade de SVP. 1000 passos de Monte carlo após da condição inicial **B:** Na condição de equilíbrio (20000 passos de Monte Carlo) os efeitos de exchange são mais óbvios, os polímeros viram cada vez maiores na configuração de anel de polímero. O polímero amarelo aberto representa a superfluidez apresentada nesta temperatura. . . . . 59

5.6 $^4$He Sólido na fase HCP : para (a) 32 átomos e (b) 96 átomos. *Beads* M=40 . . . . . 60

5.7 Cálculo da componente $\sigma_{33}$ do tensor tensão para pequenas deformações que variam entre -2% e +2% associados à componente $\epsilon_{11}$ . . . . . 61

5.8 Constantes elásticas em função do volume molar. Resultados obtidos com PIMC (símbolos vermelhos) e dados experimentais (símbolos pretos). . . . . 63

6.1 Quânticamente, todas as trajetórias vão contribuir na amplitude total, mas com uma fase diferente. Classicamente, só a trajetória obtida pelo principio de minima ação é relevante. . . . . 68

6.2 Bunching data para N=$2^6$ dados: Quatro iterações aplicadas a um conjunto de 64 dados inicialmente correlacionados. 75

6.3 Bunching data para os erros obtidos no cálculo das constantes elásticas: Todos os erros das constantes elásticas foram obtidos pelo algoritmo de Bunching data. O erro verdadeiro ocorre, quando o erro aparente não muda respeito às demais iterações garantindo assim que os dados não são mais correlacionados. . . . . 76

# Abstract

The path-integral Monte Carlo (PIMC) method is a sophisticated approach for the simulation of many-body quantum systems. In particular, it has been extensively used for the study of many-body bosonic systems such as $^4$He. The main objective of the present dissertation is to apply the PIMC method to determine the elastic constants of solid $^4$He in its *hcp* phase. These properties are very important in view of their apparent involvement in the phenomenon of supersolidity in solid $^4$He. To realize this objective we utilize the software package PIMC++, which is an implementation of the PIMC method written in C++, developed in the group of Prof. David Ceperley.

First, we carry out a number of basic tests, computing the total energy and heat capacity of an ideal gas of bosons, a system for which analytical results are available. Subsequently, we consider the liquid phase of $^4$He described by the Aziz pair potential, determining the energy per particle, the condensate fraction and superfluid density below 4 K under conditions of saturated vapor pressure. In addition, we compute the pair correlation function and the structure factor. All properties show good agreement with experimental data.

After these preliminary tests, we determine the elastic constants of solid $^4$He in its *hcp* phase. To this end we implement the scheme due to Parrinello and Rahman, which allows the use of non-orthorhombic computational cells in PIMC++. In addition, we develop and implement an expression for the stress tensor observable within the path-integral formalism. After these technical developments, we determine the elastic constants by means of a series of tension/compression and shear deformations, measuring the corresponding internal stress states. Next, using the definition

in terms of the linear relationship between stress and strain, we compute the elastic constants. The results obtained for 3 different densities at a temperature of 1K demonstrate that the Aziz model captures the fundamental characteristics of the elastic properties of $^4$He in the *hcp* phase.

# Resumo

O método Monte Carlo de integrais de trajetória (PIMC) é um sofisticado método para simular sistemas quânticos de muitos corpos. Em particular, é usado para a simulação de sistemas bosônicos como o $^4$He. O principal objetivo deste trabalho de Mestrado é aplicar o método PIMC para determinar as constantes elásticas do $^4$He sólido na sua fase *hcp*. Estas propriedades são muito importantes por estarem envolvidas num possível novo estado da matéria que foi descoberto no hélio sólido: a fase supersólida. Para realizar este objetivo, empregamos o pacote computacional PIMC++, que é uma implementação do método PIMC na linguagem C++, desenvolvido no grupo do Prof. David Ceperley.

Primeiro realizamos testes básicos, calculando a energia total e a capacidade térmica para bósons livres, para as quais existem resultados exatos. Em seguida, consideramos a fase líquida do $^4$He, determinando propriedades como a energia, a fração de condensado e a densidade superfluida para o $^4$He líquido abaixo de 4K às condições de pressão de vapor saturado. Além disso, determinamos a função de correlação de pares e o fator de estrutura. Todas as propriedades apresentam boa concordância com dados experimentais.

Após estes testes iniciais, determinamos as propriedades elásticas do $^4$He sólido na sua fase *hcp* descrito pelo potencial de pares de Aziz. Para realizarmos isso, implementamos o esquema de Parrinello e Rahman para permitir a utilização de células computacionais não-ortorrômbicas no pacote PIMC++. Além disso, desenvolvemos e implementamos a expressão para a observável tensorial tensão na linguagem de integrais de trajetória. Após estes desenvolvimentos técnicos,

determinamos as constantes elásticas através de uma série de deformações de extensão/compressão e de cisalhamento, determinando o estado de tensão interno correspondente. Depois, usando a definição em termos da relação linear entre tensão e deformação, calculamos as constantes elásticas. Os resultados obtidos para 3 diferentes densidades e uma temperatura de 1 K demonstram que o modelo de Aziz captura as características fundamentais das propriedades elásticas do $^4$He na fase *hcp*.

# Nomenclatura

| | | |
|---|---|---|
| $K_B$ | Constante de Boltzmann: | 1 Unidades naturais |
| N | Número de partículas de hélio. | |
| $\hbar^2$ | Constante de Plank: | 1 Unidades naturais |
| $\lambda$ | | $\frac{\hbar^2}{2m} = 6.0596\ \overset{0}{A}^3$ UN |
| $N_A$ | Número de Avogadro | $6.022 \times 10^{23}\ 1/mol$ |
| **SVP** | Saturated vapor pressure | $0.02182\ \overset{0}{A}^{-3}$ |
| $V_{molar}$ | Volume molar | $\frac{N_A}{N} V_{Cell}$ |
| 1Bar | | $10^6\ dyn/cm^2$ |

# Capítulo 1

# Introdução

Um dos sistemas mais simples da natureza quanto à estrutura atômica é também um dos sistemas mais exóticos: o $^4$He. Esta substância apresenta três fases: uma fase sólida, uma fase líquida e uma fase gasosa. Na sua fase líquida apresenta os fenômenos da superfluidez e condensação de Bose-Einstein abaixo de uma temperatura crítica $T_c$, mostrando assim uma transição de fase. Além disso, inclusive para temperatura zero, o $^4$He difere de outras substâncias no sentido de que não se solidifica a pressão zero. Entretanto a baixas temperaturas e pressões maiores a 25 Bars é possível obter uma fase sólida. A fase sólida apresenta um fenômeno análogo à superfluidez, mas ainda sem interpretação teórica: supersolidez.

Tentativas de interpretação teórica deste fenômeno tem sido feitas através dos métodos computacionais. Neste trabalho vamos usar um destes métodos: o método computacional "Path Integral Monte Carlo" (PIMC) [1]. Este método será aplicado para o estudo das fases líquida e sólida do $^4$He.

As motivações para utilizar um método computacional são duas muito importantes: a primeira é que, não é possível obter a solução analítica, mesmo conhecido a Hamiltoniana do problema, pela complexidade do sistema. Isso significa que não é possível obter soluções fechadas da equação

de Schrödinger para este problema, tal que a necessidade de um método numérico é iminente. Uma segunda motivação é que, em princípio, os métodos de simulação atomística são capazes de investigar fenômenos no nível microscópico que permanecem inacessíveis a experimentos de laboratório.

Neste primeiro capítulo, vamos mostrar alguns resultados históricos interessantes de um novo fenômeno que é de intenso estudo na atualidade: o fenômeno da supersolidez em $^4$He sólido. Além das conhecidas propriedades exóticas que $^4$He apresenta na sua fase líquida, como a superfluidez e condensação de Bose-Einstein o $^4$He traz este interessante fenômeno que tem evidência experimental recente, porém não tem um desenvolvimento teórico satisfatório ainda. Dados experimentais têm mostrado correlações entre este fenômeno e o comportamento das propriedades elásticas do $^4$He. Desta maneira, o objetivo do estudo desta dissertação é investigar a possibilidade do cálculo das constantes elásticas através do (PIMC++), sendo assim a primeira vez que as constantes elásticas para $^4$He são calculadas a temperatura finita.

No capítulo 2 serão desenvolvidas as generalidades da teoria da elasticidade: mostrando assim os conceitos de tensor deformação e tensor tensão e sua relação com as constantes elásticas.

No capítulo 3 então será desenvolvida a teoria para obter a integral de trajetória da matriz densidade. Além disso discutiremos os detalhes da implementação dessa representação no pacote computacional PIMC++. Essa discussão abordará o isomorfismo clássico, a implementação de simulação bosônica e a definição de observável. Em particular, a parte interessante do capitulo será a nossa contribuição a través da implementação do tensor tensão no formalismo de PIMC.

No capítulo 4 discutiremos os detalhes do algorítmico de amostragem: Monte Carlo, e a implementação do código PIMC. Posto que a expressão da integral de trajetória para a matriz densidade não pode se resolver de forma analítica, o Método de Monte Carlo será a ferramenta para resolver este problema.

No capítulo 5 descreveremos os resultados da aplicação de PIMC. Serão mostrados resultados

para bósons livres, hélio líquido e hélio sólido na sua fase HCP (Hexagonal close-packed). A ideia dos resultados preliminares é meramente acadêmica, ou seja, para testar com resultados conhecidos na literatura. No caso de $^4$He sólido serão analisadas as propriedades mecânicas do cristal, em particular as propriedades elásticas.

## 1.1 Propriedades Físicas do $^4$He

O Hélio exite em três isótopos na natureza: $^3$He, $^4$He e $^6$He. Neste trabalho o interesse é exclusivamente para o $^4$He. Ele é uma substância "exótica", uma vez que apresenta propriedades muito incomuns e assim é uma das mais estudadas da literatura. Por exemplo, o $^4$He não apresenta uma fase sólida em pressão ambiente, nem mesmo com a temperatura perto do zero absoluto. Este fato é devido à grande energia do ponto zero [2] do $^4$He, a qual evita a formação cristalina quando é resfriado. Para que o $^4$He se solidifique, uma pressão externa de pelo menos 25 Bars é necessária.

Outras propriedades interessantes vem do fato que o $^4$He são bósons interagentes e podem apresentar condensação de Bose-Einstein (BEC) e a superfluidez líquida [3]. Ambos fenômenos iniciam na mesma temperatura: a temperatura crítica $T_C$. Mesmo que eles tenham a mesma temperatura crítica, apresentam comportamentos diferentes a temperatura zero: para temperatura 0K só apenas 10% das partículas aproximadamente são condensadas no estado fundamental, enquanto todo o $^4$He é superfluido nesta temperatura. A superfluidez pode ser ilustrada pelo meio da próxima experiência: se é colocado hélio no interior de um recipiente a baixas temperaturas e aquele recipiente é rotacionado lentamente, o hélio ficará em repouso (supondo que o hélio inicialmente estava em repouso). O hélio pode também fluir por meio de capilares sem aparente atrito[2].

A interação entre átomos de $^4$He é descrita através do Hamiltoniano não-relativístico de átomos interagindo através de um potencial de pares,

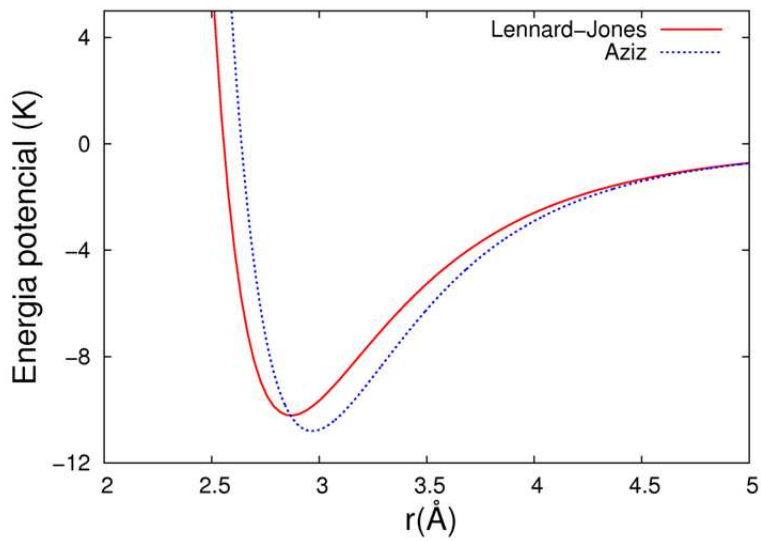



Figura 1.1: Linha azul: Potencial semi-empírico (medido em graus Kelvin) entre dois átomos de hélio (Potencial de Aziz). Linha Vermelha: Potencial de Lennard-Jonnes $V(r) = 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6}\right]$ para ($\epsilon = 10.22K$ e $\sigma = 2.55\mathring{A}$) .

$$\mathcal{H} = -\lambda \sum_{i=1}^{N} \nabla_i^2 + \sum_{i<j} v(|\mathbf{r_i} - \mathbf{r_j}|), \tag{1.1}$$

onde $N$ é o número de partículas e $\lambda = \frac{\hbar^2}{2m} = 6.0596\mathring{A}^2K$ para o $^4$He. O melhor potencial de pares $v(\mathbf{r})$ é conhecido como o potencial de Aziz [4]. Este potencial é mostrado na Figura 1.1. Para distâncias menores que $2.5\mathring{A}$ o potencial é fortemente repulsivo e um potencial tipo atrativo de Van der Waals para distâncias maiores. A profundidade do poço atrativo é de 10.9 K $\pm$ 0.1 K . Na Figura 1.1 também é mostrado o potencial de Lennard-Jones com parâmetros de $\epsilon = 10.22K$ e $\sigma = 2.55\mathring{A}$.

O diagrama de fase do $^4$He tem a fase gasosa, a fase de líquido normal (Hélio-I) , fase de superfluido (Hélio-II) e a fase sólida, como mostra Figura 1.2. A fase sólida se manifesta em três formas cristalinas, BCC, FCC e HCP.

Para o $^4$He líquido serão calculadas a energia total, o calor específico, a fração condensada, a densidade superfluida, a correlação entre pares e a distribuição de momento pelo do pacote PIMC

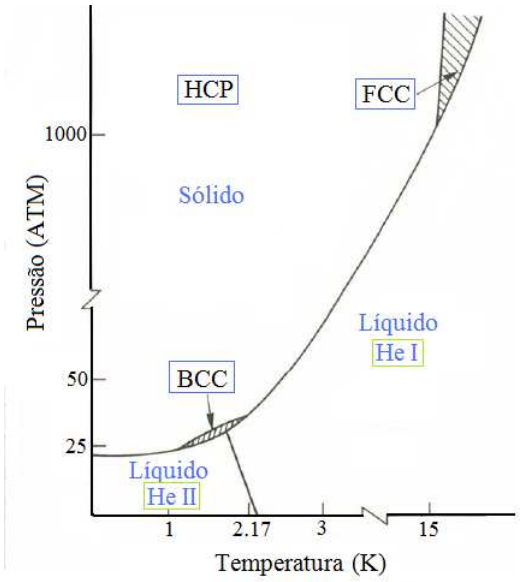



Figura 1.2: Diagrama de fase do $^4$He.

[5].

As propriedades do $^4$He sólido, têm despertado recentemente um grande interesse em função da descoberta de comportamentos inesperados que estão sendo associados à possível existência de uma fase supersólida, em analogia com a superfluidez na fase líquida [6]. Para realizar a modelagem do $^4$He sólido empregamos o pacote de Monte Carlo de Integrais de Trajetória PIMC++, que foi desenvolvido pelo grupo de D. Ceperley [1]. Após testar o código computacional em problemas conhecidos como o $^4$He líquido, utilizamos esta ferramenta para estudar a fase sólida do $^4$He, em particular as constantes elásticas.

## 1.2 Motivação: Supersolidez no $^4$He

Além das propriedades mencionadas para o $^4$He líquido, a fase sólida apresenta uma aparente supersolidez. Um "supersólido" é um tipo de sólido quântico onde uma fração de massa é superfluida.

[1] http://cms.mcc.uiuc.edu/pimcpp/index.php/Main_Page

Uma previsão teórica deste estado exótico foi dada pela primeira vez em 1969 por vários autores [7]. Entretanto sua evidência experimental foi descoberta apenas em 2004 com o experimento do oscilador de torção de Kim - Chan [6]. A superfluidez do $^4$He parece um estado "paradoxal".

Um sólido é caracterizado pela localização dos seus átomos, ou seja os átomos tornam-se distinguíveis porque ficam em posições bem definidas da rede. O contrário acontece com o $^4$He líquido superfluido, que escoa sem atrito pelo fato do sistema estar composto por átomos indistinguíveis que formam uma onda de matéria macroscópica coletiva. Então, em princípio, não fica claro como um sólido pode apresentar este mesmo tipo de comportamento superfluido, onde uma fração da massa "flui" sem atrito pelo resto do sólido em repouso.

Em 2004, Kim e Cham encontraram evidência experimental a respeito da supersolidez no $^4$He por meio do experimento do oscilador de torção do $^4$He [6]. A partir deste experimento também apareceram anomalias nas propriedades elásticas e na capacidade térmica. A evidência experimental sustenta que o $^4$He apresenta um estado de supersolidez, porém uma explicação microscópica satisfatória ainda não foi encontrada. De fato, muitas pessoas que trabalham na área acham que a supersolidez não existe em cristais perfeitos. Assim, parece existir um consenso de que defeitos como discordâncias, limites de grão ou regiões amorfas possam estar envolvidas na explicação da supersolidez[8][9].

## 1.3 Da Superfluidez à Supersolidez

Num fluido clássico os átomos (ou moléculas) se movem em caminhos aleatórios, tal que o líquido tenha o caráter viscoso. Por outro, um superfluido é caracterizado por um movimento coerente das partículas porque elas formam uma onda de matéria macroscópica. Uma importante consequência disso é que o superfluido se comporta de forma muito diferente do líquido clássico: imagine que colocamos um líquido superfluido num recipiente que faz movimento de rotação para velocidades pequenas (abaixo da temperatura crítica). Uma parte do $^4$He vai ficar em repouso em relação às

paredes do recipiente. Se a velocidade é aumentada acima de uma velocidade crítica aparecerão vórtices quantizados.

Evidentemente as propriedades elásticas como o módulo de cisalhamento (*shear modulus*) caracterizam o cristal clássico, devido à localização das partículas. Quando temos um solido clássico numa caixa ele é forçado a rodar junto com a caixa, quando o mesmo está em rotação. No entanto, num sólido quântico as posições das partículas flutuam muito ao longo de suas posições médias, dando assim lugar à troca entre as partículas com seus vizinhos. Se as trocas são mais frequentes, então alguns dos átomos fluirão pela rede rígida, enquanto os outros átomos ficam em repouso. Agora, se esta fração de átomos que flui torna se superfluida, então o cristal apresenta supersolidez.

Em 1969 foi feita a primeira medida experimental para estudar o fenômeno da supersolidez. Neste caso ele considerou que, para baixas temperaturas, o cristal quântico contém muitas vacâncias, que são lugares vazios na rede cristalina. Elas podem comportar se como partículas quânticas pois podem fazer trocas com as partículas ao seu redor através de tunelamento. Um fluxo das vacâncias (movimento delas através do cristal ) que também são considerados como tipo bósons (obedecendo a estatística de Bose-Einstein) deveria ser possível para a observação de propriedades mecânicas (coeficiente de cisalhamento e coeficiente de compressibilidade) e as propriedades superfluidas (fluxo de massa fluindo através da rede sem atrito) Figura 1.3.

A ideia de um novo estado da matéria com propriedades exóticas chamou a atenção da comunidade teórica e experimental. A primeira evidência experimental foi obtida em 2004, com o experimento do oscilador de torção, para detectar a anomalia na rotação. O experimento consiste de um oscilador de torção que contém um cilindro, preenchido com o material de interesse: $^4$He [6]. O cilindro está conectado ao oscilador de torção por meio de uma barra de torção, conforme mostra a Figura 1.4. O período do oscilador está relacionado com ao momento de inércia $I$ através da relação, $\tau = 2\pi\sqrt{\frac{I}{K}}$ , onde $K$ é uma constante que depende da rigidez da barra.

No caso de $^4$He líquido, a transição para a parte superfluida pode ser vista como uma redução

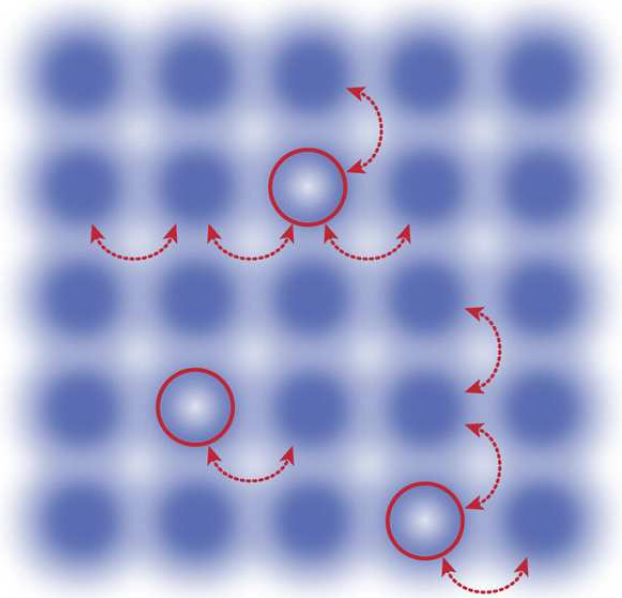


Figura 1.3: Tunelamento quântico das vacâncias: na modelagem original da superfluidez, o número de átomos na rede era menos que o número de sítios nesta. Então a rede continha vacâncias (círculos vermelho), que podiam trocar suas posições com seus átomos vizinhos (círculos azuis).

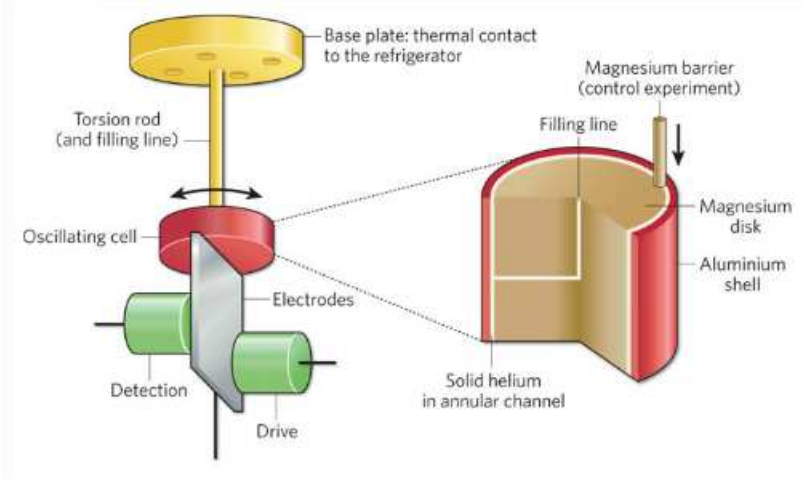



Figura 1.4: Experimento do Oscilador de Torção

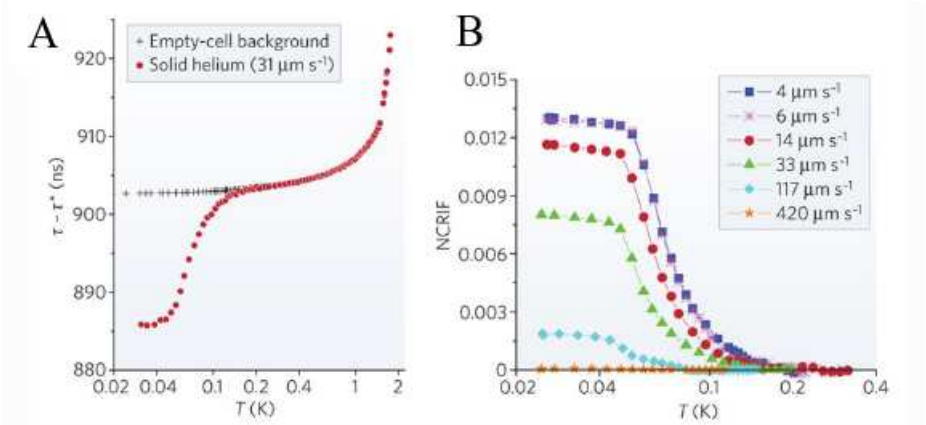



Figura 1.5: : **(A)** Período de ressonância do oscilador de torção que apresenta uma caída repentina para, $T$, abaixo de $0.1K$ quando o cilindro é enchido com $^4$He solido (vermelho) relativo ao cilindro vazio (preto). **(B)** Aumento repentino do momento de inercia rotacional não clássico (NCRI ) para a mesma temperatura e para diferentes velocidades do disco do oscilador de torção.

no período de ressonância do oscilador devido á redução do momento de inércia quando o material vira superfluido. Parte do material não acompanha mais a rotação. A amplitude do período de oscilação varia com a temperatura, enquanto a fração de líquido superfluido aumenta até um. O resultado importante descoberto por Kim e Cham foi a redução da amplitude do período de ressonância na fase sólida no lugar da fase líquida.

Na Figura 1.5pode ser observado o período do oscilador e o momento de inercia não clássico em função da temperatura para $^4$He sólido observado por Kim e Chan [6]. Para uma temperatura do ordem de $0.1K$ a amplitude do período de ressonância do oscilador decresce repentinamente. indicando assim um desacoplamento do $^4$He do movimento de rotação. Além disso, há uma dependência entre o período e o momento de inercia não-clássico do oscilador de torção. O mesmo apresenta um incremento do seu valor para temperatura de $0.1K$.

Além dos comportamentos apresentados no período de ressonância e do Momento de inercia não clássico do oscilador, três anos depois das observações de Kim e Chan [6] foram mostrados comportamentos similares nas propriedades elásticas na estrutura sólida. [10].

Na Figura 1.6 foi observado que para temperaturas acima de 0.15 K o módulo de cisalhamento apresenta uma caída dramática para pequenas magnitudes de deformação entre $10^{-9}$ e $10^{-6}$. Esta

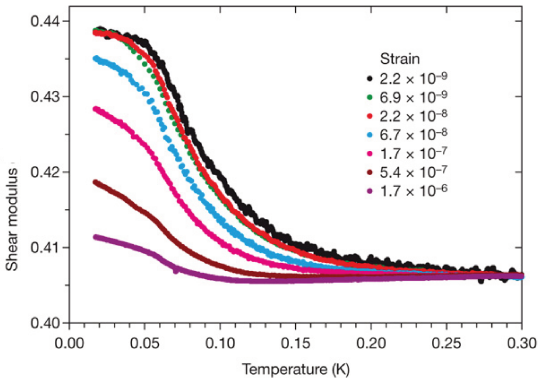



Figura 1.6: Módulo de cisalhamento em função da temperatura para diferentes amplitudes de deformação máxima numa pressão de P=33.3 Bars.

propriedade pode estar associada com a natureza da supersolidez na fase sólida do $^4$He.

Até agora muitas experiencias foram desenvolvidas. Em particular, aquele comportamento no módulo de cisalhamento do $^4$He a baixas temperaturas é nossa motivação para estudar as propriedades elásticas. Experimentalmente é observado que existe uma correlação entre as propriedades elásticas do $^4$He sólido para baixas temperaturas e a supersolidez. Neste sentido, nosso objetivo é contribuir para encontrar explicação microscópica do fenômeno pelo meio da simulação (PIMC++). Em termos específicos estamos interessados em determinar teoricamente pela primeira vez as constantes elásticas do $^4$He na fase HCP e à temperatura finita. Esta possibilidade poderá contribuir para compreender a correlação entre os comportamentos do momento de inercia não clássico e o módulo de cisalhamento observados experimentalmente.

# Capítulo 2

# Propriedades Elásticas de Sólidos

Como foi visto na introdução as propriedades elásticas que descrevem a natureza rígida de um material apresentam um comportamento não usual para temperaturas muito baixas. O comportamento anômalo do modulo de cisalhamento [10] associado com o fenômeno da supersolidez são a motivação para este capitulo. Neste, serão desenvolvidos os conceitos básicos de tensor deformação, tensor tensão e das constantes elásticas.

Motivados a través do cálculo das constantes elásticas para temperatura nula [11], estamos interessados neste cálculo para temperatura finita. PIMC será então a ferramenta para este cálculo.

## 2.1 Deformação e Tensão

Vamos iniciar esta seção com um exemplo que auxiliará o entendimento do assunto. Se esticamos ou comprimimos uma barra elástica, a barra faria uma força de restituição na tentativa de restabelecer a condição de equilíbrio (ver Figura 2.1). A relação entre a força e as pequenas deformações que causam esta força é linear. Se a deformação é duas vezes maior, a força restauradora será duas vezes maior. É importante ressaltar o fato que as deformações são pequenas. Se aumentamos as deformações na barra o regime linear (elástico) será perdido em algum momento.

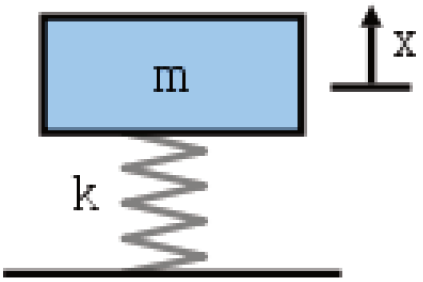



Figura 2.1: Deformação e tensão em uma dimensão: quando uma mola é tirada de sua posição de equilíbrio por uma pequena elongação(deformação) a mola tentara recuperar sua posição de equilíbrio fornecendo uma força (tensão) na direção oposta à deformação aplicado.

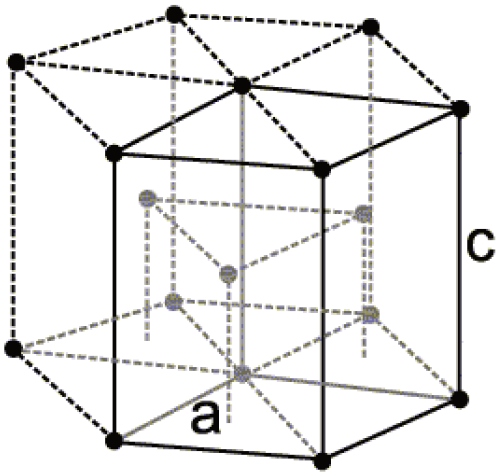



Figura 2.2: Estrutura sólida do $^4$He: HCP.

Este exemplo é um caso da elasticidade em uma dimensão. Agora vamos estudar as propriedades elásticas do $^4$He. Nós estamos considerando uma estrutura sólida em três dimensões. Em particular, a estrutura sólida de interesse é a estruturaHCP [1] (ver Figura 2.2).

[1]Hexagonal close-packed

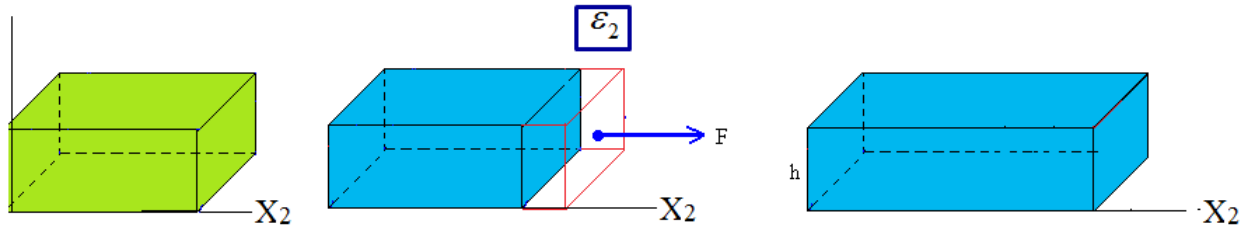



Figura 2.3: Deformação de extensão: Relacionado com os deformações que modificam a largura dos lados da caixa e não mudam a orientação relativa entre os eixos da mesma.

## 2.2 Tensor Deformação

Quando forcas são aplicadas aos cristais, ou quando, o cristal tem imperfeições, os átomos mudam suas posições relativas. A mudança destas posições relativas é conhecido como *deformação*. A deformação é análogo às deformações feitas em uma dimensão quando uma barra elástica é comprimida ou esticada .

Existem dois tipos de deformação. A deformação de extensão e a deformação de cisalhamento. Toda a informação está contida no tensor de deformação $\epsilon_{\alpha\beta}$, cujas componentes diagonais representam a deformação de extensão e as componentes fora da diagonal denotam a deformação de cisalhamento.

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_2 & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_3 \end{pmatrix} \tag{2.1}$$

### 2.2.1 Deformação de Extensão

As componentes diagonais do tensor deformação descrevem deformações que são feitas nas faces do corpo e que são paralelas aos eixos principais do mesmo.

Um exemplo é mostrado na Figura 2.3, onde temos uma caixa com seus três eixos principais $x_1$,

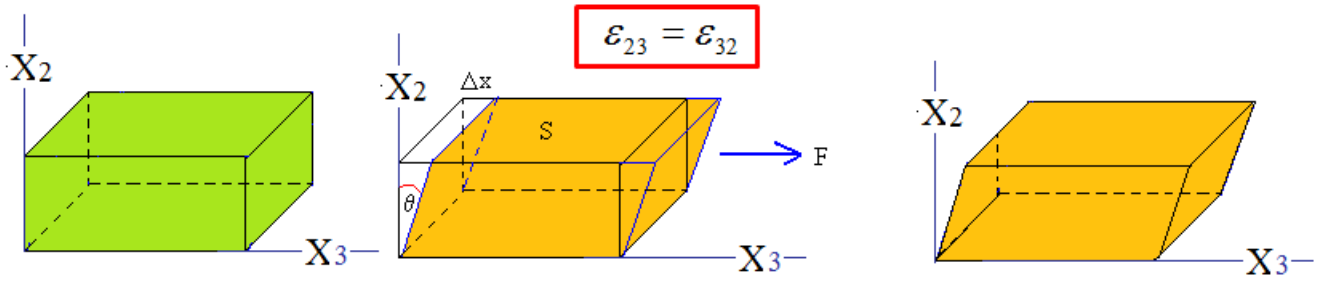



Figura 2.4: Deformação de cisalhamento: Por exemplo a componente $\epsilon_{23}$ esta relacionada com os deformações que modificam a orientação relativa entre os eixos $x_2$ e $x_3$ desta caixa, mantendo fixo o volume da caixa.

$x_2$ e $x_3$. A componente $\epsilon_{22}$ do tensor de deformação é equivalente a aplicar uma deformação na direção paralela ao eixo $x_2$. As componentes $\epsilon_{11}$ e $\epsilon_{33}$ representam deformações semelhantes para $x_1$ e $x_3$. Nestes casos, o volume da caixa, em geral, é modificado mas os ângulos entre os eixos permanecem fixos.

Por exemplo, o tensor deformação para a expansão (ou contração) homogênea de uma caixa por um fator $\epsilon$ é:

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \begin{pmatrix} \pm\epsilon & 0 & 0 \\ 0 & \pm\epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \pm\epsilon \end{pmatrix}. \tag{2.2}$$

### 2.2.2 Deformação de Cisalhamento

No caso de deformação de cisalhamento, que envolvem as componentes não-diagonais do tensor de deformação, a largura da caixa será mantida constante, e o que muda é a orientação relativa entre os eixos. Por exemplo, o significado da componente $\epsilon_{23}$ é representada na Figura 2.4. A aplicação de deformação $\epsilon_{23}$ significa mudar ao ângulo relativo entre os eixos $x_2$ e $x_3$ sem modificar o volume da caixa.

Na literatura [12] pode se demonstrar que o tensor deformação é simétrico, ou seja $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$.

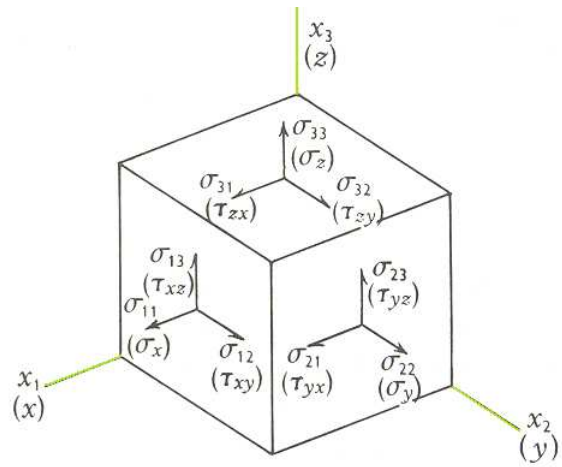



Figura 2.5: Representação do tensor tensão $\sigma_{ij}$.

## 2.3 Tensor Tensão

Quando os átomos num cristal são movidos de sua posição de equilíbrio com relação aos outros, existem forças tentarão restaurar os átomos para as suas posições de equilíbrio. Esta força, aplicada por unidade de área, é conhecida como *tensão*.

Da mesma maneira que o estado de deformação é descrito em termos de um tensor, a tensão também será um tensor com nove componentes. As componentes diagonais são conhecidas como tensão normal e as componentes fora da diagonal representam a tensão de cisalhamento.

A diferença entre as componentes de tensão normal e de cisalhamento pode ser vista na Figura 2.5.

As componentes diagonais $\sigma_{ii}$ representam a força na direção i que é aplicada sob a face perpendicular ao eixo $i$. A tensão de cisalhamento representado por $\sigma_{ij}$ $(i \neq j)$, é a força por unidade de área na direção j aplicada na face perpendicular ao eixo $i$ .

A pressão hidrostática. é descrita pelo traço do tensor tensão , ou seja,.

$$P = \frac{1}{3}\mathrm{Tr}(\sigma). \tag{2.3}$$

## 2.4 Constantes Elásticas

Da Figura 2.1, a relação entre a tensão que a massa fornece para recuperar sua posição de equilíbrio está linearmente relacionada com a deformação que causou esta tensão, ou seja a lei de Hooke. Nosso caso para pequenas deformações, isto implica que o deslocamento relativo entre átomos é pequeno, tal que, as forças interatômicas opera numa região linear. A relação entre a tensão e a deformação é

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} c_{ijkl}\epsilon_{kl}, \tag{2.4}$$

onde $c_{ijkl}$ são as constantes elásticas. Na Eq. 2.4 pode se observar que o número total de constantes elásticas são 81, mas por argumentos de simetria os tensores tensão ($\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$) e deformação ($\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$) [12] as 81 constantes são reduzidas a só 36 constantes independentes.

Aproveitando as simetrias. Existe uma notação convenente na literatura [12] que basicamente contraí o tensor tensão e o tensor deformação em vetores,

$$\begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \sigma_{1} & \sigma_{6} & \sigma_{5} \\ \sigma_{6} & \sigma_{2} & \sigma_{4} \\ \sigma_{5} & \sigma_{4} & \sigma_{3} \end{pmatrix} \tag{2.5}$$

e para o tensor deformação, de maneira similar

$$\begin{pmatrix} \epsilon_{11} & \epsilon_{12} & \epsilon_{13} \\ \epsilon_{21} & \epsilon_{22} & \epsilon_{23} \\ \epsilon_{31} & \epsilon_{32} & \epsilon_{33} \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} \epsilon_{1} & \epsilon_{6} & \epsilon_{5} \\ \epsilon_{6} & \epsilon_{2} & \epsilon_{4} \\ \epsilon_{5} & \epsilon_{4} & \epsilon_{3} \end{pmatrix} \tag{2.6}$$

Ou seja, a equação 2.4 fica,

$$\sigma_i = \sum_j c_{ij}\epsilon_j. \tag{2.7}$$

Os tensores tensão e deformação são vetores coluna de 6 componentes e as constantes elásticas representam uma matriz $6X6$. Por exemplo, as constantes elásticas são contraídas como, $c_{2323} \rightarrow c_{44}$, $c_{1233} \rightarrow c_{63}$ e assim sucessivamente.

Além das simetrias que apresentam os tensores de deformação e de tensão, cada estrutura em particular também apresenta simetrias quando os eixos de referencia são relacionados com a estrutura cristalina. No caso particular da estrutura HCP, existem 5 constantes independentes $c_{11}$, $c_{33}$, $c_{44}$, $c_{12}$ e $c_{13}$. Quando o eixo $x_3$ é paralelo ao eixo **c** da estrutura HCP (Figura. 2.2). Com a escolha anterior de eixos e considerando isotropia, são encontradas as seguintes relações de simetria [12] [13]. $c_{11} = c_{22}$, $c_{44} = c_{55}$, $c_{13} = c_{23}$, $c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$.

# Capítulo 3

# Integral de Trajetória para a Matriz Densidade

## 3.1 Formulação

Todas as propriedades estáticas de um sistema quântico em equilíbrio térmico a temperatura T podem ser obtidas a partir da matriz densidade. Na base de auto estados da energia. A matriz densidade é dada por

$$\hat{\rho} = e^{-\beta \hat{H}} = e^{-\beta E_k} |\varphi_k\,\rangle\langle\,\varphi_k|, \tag{3.1}$$

onde $\beta = {}^{1}\!/_{T}$. O valor médio da observável **O** em equilíbrio é

$$\langle \hat{O} \rangle = Z^{-1} \sum_i \langle \varphi_k | \hat{O} | \varphi_k \rangle \exp\left(-\beta E_k\right), \tag{3.2}$$

onde Z é a função partição

$$Z = \mathrm{Tr}(\hat{\rho}) = \sum_k \exp\left(-\beta E_k\right). \tag{3.3}$$

No caso anterior o traço foi expressado na base de autofunções da Hamiltoniana. Como o traço não depende da representação, escolheremos e espaço das coordenadas. Nesta base os elementos de matriz são não-negativos e podem ser interpretados como probabilidades. A matriz densidade nesta base é

$$\rho(\overrightarrow{R}, \overrightarrow{R}', \beta) = \langle \overrightarrow{R} | \exp(-\beta \hat{H}) | \overrightarrow{R}' \rangle = \sum_i \varphi_k^*(\overrightarrow{R}) \varphi_k(\overrightarrow{R}') \exp\left(-\beta E_k\right), \tag{3.4}$$

Onde $\overrightarrow{R} = \vec{r}_1, \vec{r}_2, ..., \vec{r}_i, ..., \vec{r}_N$ é a configuração do sistema e $\vec{r}_i$ é a posição da partícula $i$. A matriz densidade pode ser interpretada como uma generalização da função de onda $\varphi_k(\overrightarrow{R})$.

Na base de coordenadas as Eq (3.2) e Eq (3.3) ficam

$$\left\langle \hat{O} \right\rangle = \int dR \left\langle \overrightarrow{R} | \rho \hat{O} | \overrightarrow{R} \right\rangle = Z^{-1} \int d\overrightarrow{R} d\overrightarrow{R}' \rho(\overrightarrow{R}, \overrightarrow{R}', \beta) \langle \overrightarrow{R}' | \hat{O} | \overrightarrow{R} \rangle, \tag{3.5}$$

$$Z = \int d\overrightarrow{R} \rho(\overrightarrow{R}, \overrightarrow{R}, \beta). \tag{3.6}$$

Na Eq. (3.5) foi introduzido o operador projeção na base $|\overrightarrow{R}'\rangle$, ou seja, $\hat{1} = \int d\overrightarrow{R}' |\overrightarrow{R}'\rangle\langle\overrightarrow{R}'|$. De fato a forma da matriz densidade Eq. (3.1) é a solução da equação de Bloch (posto que nosso Hamiltoniano não depende do tempo )

$$-\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial \beta} = H \hat{\rho}, \tag{3.7}$$

Com a condição iniciai $\rho(\beta = 0) = \hat{1}$ , o que implica que no limite de altas temperaturas nenhuma permutação domina.

Uma das propriedades da matriz densidade é a propriedade de convolução:

$$\exp\left[-\left(\beta_1 + \beta_2\right) \widehat{\mathcal{H}}\right] = \exp\left(-\beta_1 \widehat{\mathcal{H}}\right) \exp\left(-\beta_2 \widehat{\mathcal{H}}\right). \tag{3.8}$$

Desta maneira é possível escrever a matriz densidade como,

$$\exp(-\beta\widehat{\mathcal{H}}) = \exp(-\frac{\beta}{2}\widehat{\mathcal{H}})\exp(-\frac{\beta}{2}\widehat{\mathcal{H}}) = \exp(-\frac{\beta}{2}\widehat{\mathcal{H}})^2, \tag{3.9}$$

$$\exp(-\beta\widehat{\mathcal{H}}) = \exp(-\frac{\beta}{4}\widehat{\mathcal{H}})\exp(-\frac{\beta}{4}\widehat{\mathcal{H}})\exp(-\frac{\beta}{4}\widehat{\mathcal{H}})\exp(-\frac{\beta}{4}\widehat{\mathcal{H}}) = \exp(-\frac{\beta}{4}\widehat{\mathcal{H}})^4, \tag{3.10}$$

e assim sucessivamente. Na representação de coordenadas a Eq (3.8) se torna

$$\langle\overrightarrow{R}|\rho(\beta_1+\beta_2)|\overrightarrow{R}'\rangle = \int d\overrightarrow{R}''\langle\overrightarrow{R}|\exp(-\beta_1\widehat{\mathcal{H}})|\overrightarrow{R}''\rangle\langle\overrightarrow{R}''|\exp(-\beta_2\widehat{\mathcal{H}})|\overrightarrow{R}'\rangle \tag{3.11}$$

$$\rho(\overrightarrow{R},\overrightarrow{R}';\beta_1+\beta_2) = \int d\overrightarrow{R}''\rho(\overrightarrow{R},\overrightarrow{R}'';\beta_1)\rho(\overrightarrow{R}'',\overrightarrow{R}';\beta_2). \tag{3.12}$$

A propriedades da matriz densidade, Eq. (3.9) e Eq. (3.10) e a sua generalização são conhecidas como "*squaring*".

A generalização pode ser obtida colocando o operador unidade $M$ vezes

$$\exp(-\beta\widehat{\mathcal{H}}) = \exp(-\tau\widehat{\mathcal{H}})^M = \exp(-\tau\widehat{\mathcal{H}})\exp(-\tau\widehat{\mathcal{H}})\cdots\exp(-\tau\widehat{\mathcal{H}}). \tag{3.13}$$

Na representação de coordenadas temos

$$\rho(\overrightarrow{R}_0,\overrightarrow{R}_M;\beta) = \int\cdots\int d\overrightarrow{R}_1 d\overrightarrow{R}_2\cdots d\overrightarrow{R}_{M-1}\rho(\overrightarrow{R}_0,\overrightarrow{R}_1;\tau)\times\rho(\overrightarrow{R}_1,\overrightarrow{R}_2;\tau)\times\cdots\times\rho(\overrightarrow{R}_{M-1},\overrightarrow{R}_M;\tau), \tag{3.14}$$

onde definimos uma variável discreta $\tau = \beta/M$. A sucessão de pontos $\{\overrightarrow{R}_0,\overrightarrow{R}_1,\cdots,\overrightarrow{R}_M\}$ é conhecida como trajetória ou polímero, como será definido mais adiante. No limite $M\to\infty$ as

trajetórias se tornam contínuas.

A principal motivação para fazer esta partição é que no limite de altas temperaturas a matriz densidade exata é conhecida. Agora a ideia para obter a matriz densidade para baixas temperaturas é por meio da convolução das matrizes densidade de alta temperatura Eq. (3.13). Por exemplo, se desejamos conhecer a matriz densidade para uma temperatura T, precisamos fazer o produto de duas matrizes densidade de temperatura 2T. Mas em geral, no limite quando ($\beta \to 0$, $M \to \infty$), é possível recuperar a matriz densidade para temperaturas baixas por meio do produto de $M$ matrizes densidade a temperatura $T$.

### 3.1.1 Aproximação Primitiva

Suponha que o Hamiltoniana pode ser dividido em duas partes, $\widehat{\mathcal{H}} = \widehat{T} + \widehat{V}$, sendo $\widehat{T}$ o operador energia cinética e $\widehat{V}$ o operador energia potencial. Além disso, a identidade exata para dois operadores que não comutam é :

$$\exp\left(-\tau\left(\widehat{T}+\widehat{V}\right)+\frac{\tau^2}{2}\left[\widehat{T},\widehat{V}\right]\right) = \exp(-\tau\widehat{T})\exp(-\tau\widehat{V}). \tag{3.15}$$

Para $\tau$ tendendo zero, o termo $\tau^2$ pode ser desprezado, assim encontramos aproximação primitiva,

$$\exp\left[-\tau\left(\widehat{T}+\widehat{V}\right)\right] \approx \exp(-\tau\widehat{T})\exp(-\tau\widehat{V}). \tag{3.16}$$

Em outras palavras, a suposição consiste em considerar que a energia cinética e potencial comutam, o que tem sentido, pois para altas temperaturas estas são funções que comutam. A aproximação primitiva se torna exata no caso em que $M$ vai para infinito, obtendo assim a formula de Trotter ,

$$\exp\left[-\beta(\widehat{T}+\widehat{V}\right] = \lim_{M\to\infty}\left[\exp(-\tau\widehat{T})\exp(-\tau\widehat{V})\right]^M. \tag{3.17}$$

O objetivo da aproximação é separar as contribuições cinética e potencial. Então a matriz densidade, agora por meio da aproximação primitiva, é escrita em uma contribuição cinética e outra potencial. Portanto analisaremos termos do tipo

$$\rho(\overrightarrow{R}_0, \overrightarrow{R}_2; \tau) \approx \int d\overrightarrow{R}_1 \langle \overrightarrow{R}_0|\exp(-\tau\widehat{T})|\overrightarrow{R}_1\rangle\langle \overrightarrow{R}_1|\exp(-\tau\widehat{V})|\overrightarrow{R}_2\rangle. \tag{3.18}$$

A avaliação do termo potencial é trivial, uma vez que o potencial depende apenas das posições da partícula. Desta maneira, a parte potencial da Eq. (3.18) fica,

$$\langle \overrightarrow{R}_0|\exp(-\tau\widehat{V})|\overrightarrow{R}_1\rangle = \exp[-\tau V(\overrightarrow{R}_1)]\delta(\overrightarrow{R}_0 - \overrightarrow{R}_1). \tag{3.19}$$

Agora, para o cálculo da parte cinética, consideremos o caso de uma partícula numa caixa cúbica de lado $L$ com condições periódicas de contorno. Seja $|n\rangle$ um conjunto completo e ortonormal; as autofunções e auto-energias exatas do operador $\widehat{T}$ são $\langle R|n\rangle = L^{-3N/2}\exp(ik_nR)$ e $\epsilon_n = \lambda k_n^2$ respectivamente, onde $k_n = \frac{2\pi n}{L}$.

Então a contribuição do termo cinético é

$$\langle \overrightarrow{R}_0|\exp(-\tau\widehat{T})|\overrightarrow{R}_1\rangle = \sum_n L^{-3N/2}\exp\left[-ik_n(R_0 - R_1)\right] = (4\pi\lambda\tau)^{-3N/2}\exp\left[\frac{(R_0-R_1)^2}{4\lambda\tau}\right] \tag{3.20}$$

onde a soma foi transformada numa integral. De fato é possível fazer isso se o comprimento de onda térmico é menor que o tamanho da caixa, ou seja, $\lambda\tau =\ll L^2$.

Finalmente, a integral de trajetória da matriz densidade discreta na aproximação primitiva será

$$\rho(R_0, R_M; \beta) = \int dR_1\cdots dR_{M-1}(4\pi\lambda\tau)^{-3NM/2}\times\exp\left(\left[-\sum_{m=1}^{M}\frac{(R_{m-1}-R_m)^2}{4\lambda\tau}\right] + \tau V(R_m)\right) \tag{3.21}$$

Vamos interpretar agora os termos obtidos na integral de trajetória para a matriz densidade Eq. (3.21) em termos de ações.

Uma forma conveniente é definir a ação de um *link* $(m-1, m)$, como menos o logaritmo da matriz densidade exata:

$$S^m \equiv S(R_{m-1}, R_m) \equiv -\ln\left[\rho(R_{m-1}, R_m; \tau)\right]. \tag{3.22}$$

A forma exata da integral Eq. (3.21) então se torna,

$$\rho(\overrightarrow{R}_0, \overrightarrow{R}_M; \beta) = \int d\overrightarrow{R}_1 \cdots d\overrightarrow{R}_{M-1} \exp\left[-\sum_{m=1}^{M} S^m\right]. \tag{3.23}$$

Essa expressão é muito similar à probabilidade de transição encontrada por R. Feynman ( Apêndice A )

Vamos agora definir a ação cinética para um *link* $m$ $(0 \leq m \leq M)$ como

$$K^m(R_{m-1}, R_m; \tau) = \frac{3N}{2}\mathrm{Ln}(4\pi\lambda\tau) + \frac{(R_{m-1} - R_m)}{4\pi\lambda\tau}. \tag{3.24}$$

A ação cinética é aquela que corresponde à ação da partícula livre, ou seja, para partículas não interagentes. Esta ação é exata.

Definimos também a ação potencial como

$$U^m = U(R_{m-1}, R_m; \tau) = S^m - K^m \tag{3.25}$$

A ação potencial incluí tudo o que não é ação cinética, ou seja, a ação devida ao potencial entre partículas e potenciais externos, como por exemplo aqueles devido a campos eléctricos ou magnéticos.

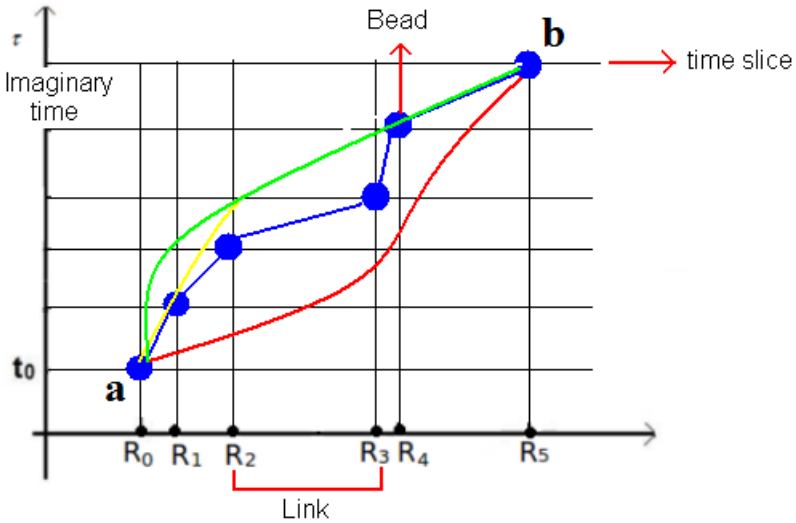



Figura 3.1: ***Time slice:*** Cada uma das divisões de meu tempo imaginário. ***Bead:*** Cada posição $(R_i, \tau_i)$ no espaço-tempo discretizado. ***Link:*** Dois *beads* consecutivos, onde é definida uma ação local.

### 3.1.2 Notação

Desenvolveremos a notação para o resto do trabalho, partindo da definição de passo de tempo $\tau$, o qual é definido,

$$\tau \equiv \frac{\beta}{M} = \frac{1}{MT}. \tag{3.26}$$

Da Eq. (3.21) que é a expressão para a matriz densidade, é possível ver que para cada $\overrightarrow{R}$ temos o seu correspondente *"time slice"* definido. O $\overrightarrow{R}_k$ representa as $3N$ coordenadas espaciais das $N$ partículas, $R_k = \mathbf{r}_{1,k}, \mathbf{r}_{2,k}, \cdots, \mathbf{r}_{i,k}, \cdots, \mathbf{r}_{N,k}$, onde cada $\mathbf{r}_{N,k}$ é um *bead*definido como a posição $i$-ésima partícula na $k$-ésima *time slice*. A trajetória é uma sequência de pontos $\overrightarrow{R}_0, \overrightarrow{R}_1, \cdots, \overrightarrow{R}_{M-1}, \overrightarrow{R}_M$.

Um *link* $m$ é um par $\left(\overrightarrow{R}_{m-1}, \overrightarrow{R}_m\right)$ separado pelo "tempo" $\tau$. Os conceitos de *bead*, *time slices* e *link* podem ser observados na Figura 3.1.

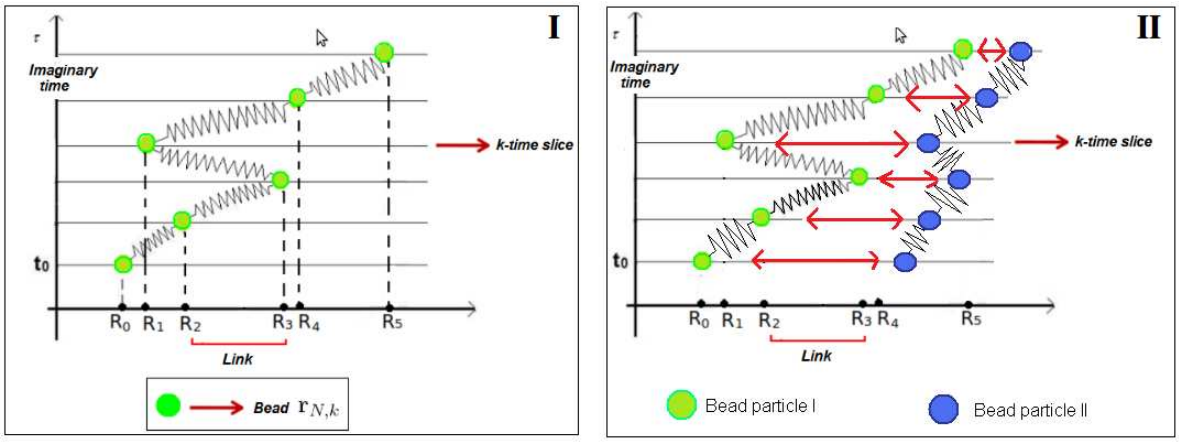



Figura 3.2: I: Representação da ação cinética como energia potencial elástica (devido as molas) entre beads do mesmo polímero. II: Representação da ação potencial como o potencial entre beads de diferentes polímeros no mesmo time slice.

Em resumo, o que foi feito foi construir a matriz densidade de um sistema interagente a partir da integral de trajetória de Feynman. Neste casso a aproximação primitiva foi usada para separar os termos de energia cinética dos termos de energia potencial. Depois disso, a matriz densidade foi escrita em termos da ação por conveniência; com isso obtemos duas ações, uma cinética e outra potencial.

## 3.2 Isomorfismo Clássico

É possível interpretar a expressão da integral de trajetória para a matriz densidade, Eq. (3.21) como uma configuração clássica, pois a ação **S** é análoga à função energia potencial dividida pelo fator $k_B T$. Em nosso análogo clássico *a ação cinética* Eq.(3.24) corresponde à energia das molas que estão conectadas entre *beads* representando o mesmo átomo em sucessivas *time slice*, como mostra a Figura. 3.2 **(I).**

O sistema clássico de uma partícula será interpretado como um polímero com molas conectando beads entre os vizinhos mais perto da cadeia (Figura 3.2 **(I)**). Agora colocando a parte do potencial

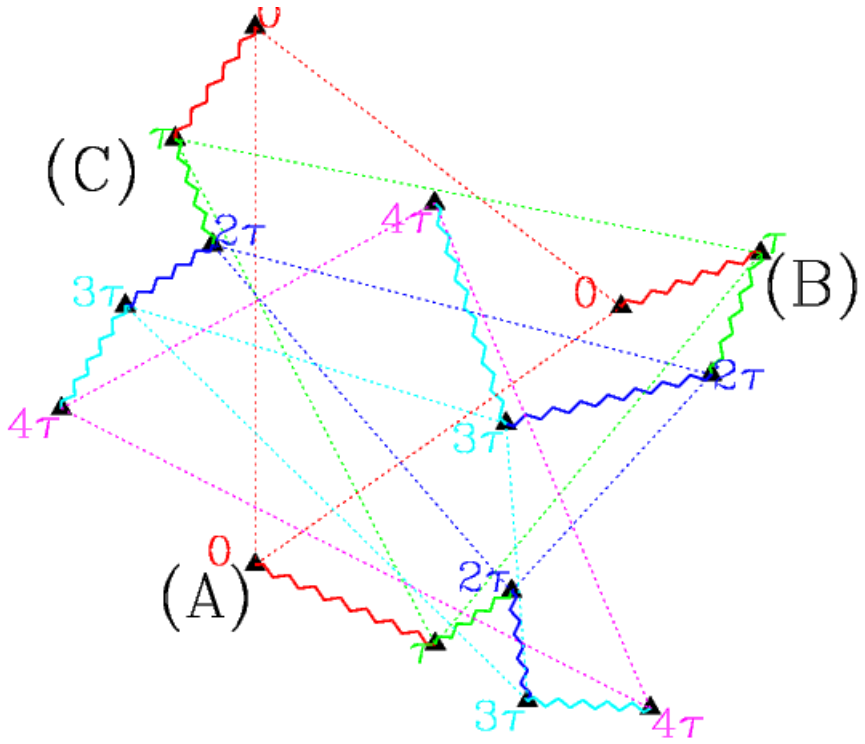



Figura 3.3: Representação de três trajetórias (polímeros) associadas a três partículas (A,B,C) com $M = 4$ e $\tau = \frac{\beta}{4}$. Os termos cinético são representados pela linhas em zig-zag (molas). O potencial, linhas ponteadas. Note que os linhas ponteadas estão conectadas com beads dos outros polímeros á mesma partição de tempo (time slice).

, *a ação potencial* representa a energia entre *beads* de diferentes átomos, mas no mesmo *time slice*, mantendo-se os polímeros longe uns dos outros (no caso do potencial repulsivo) Figura.3.2 **(II)**.

Exemplos de polímeros obtidos por PIMC++ são mostrados na Figura. 3.2. Os polímeros são fechados ou aberto conforme as grandezas que serão calculadas.

Por meio do cálculo do traço da matriz densidade, as propriedades termodinâmicas e propriedades estáticas diagonais no espaço de configurações são encontradas. Em outras palavras, a integral de $\rho(R_0, R_M; \beta)$ é avaliada sobre $R_0$ com $R_0 = R_M$. Isso quer dizer que os elementos diagonais da matriz densidade implicam que a trajetória volte para seu ponto inicial, depois de $M$ passos. Em nosso análogo clássico isto é descrito como um anel de polímero, Figura. 3.2. A partir de

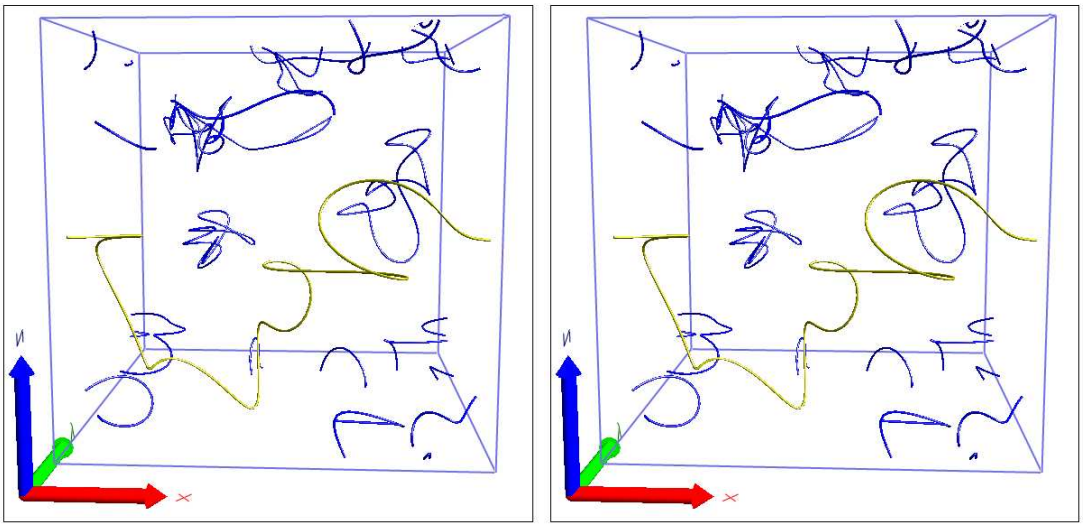


Figura 3.4: Representação de trajetórias para átomos de hélio distinguíveis: Os polímero devem ser fechados para o calculo de propriedades diagonais (ex. energia) e o polímero linear da conta das propriedades não diagonais (ex. Fração condensada).

$\rho(R_0, R_M; \beta)$ (Eq.3.21), a função partição é calculada através de $\mathrm{Tr}\left[\rho(R_0, R_M; \beta)\right]$, ou seja,

$$Z_{MN} = \left(\frac{1}{4\pi\lambda\tau}\right)^{3MN/2} \int \left(\prod_{m=0}^{M-1} dR_m\right) \exp\left[\sum_{m=0}^{M-1}\left[-\frac{m\left(R_{m-1}-R_m\right)^2}{2\hbar^2\tau} + \tau\sum_{m=0}^{M-1} V(R_m)\right]\right] \tag{3.27}$$

O polímero aqui não deve ser entendido como um polímero real. Polímero é só um nome designado para a cadeia de beads conectados pelas molas que faz parte de nosso modelo de isomorfismo clássico. Por exemplo, para sistemas quânticos a entropia decresce com a temperatura de acordo com a terceira lei da termodinâmica, porém para baixas temperaturas o sistema de polímeros será mais desordenado (O número de *beads* será major).

Da definição do tempo imaginário (Apêndice A), $^{i}/_{M\hbar}(t - t_0) = {}^{1}/_{MT}$ o tempo físico será proporcional ao número *time slices* (ou seja, M). Quando a temperatura decresce, mais *beads* vão fazer parte do polímero . Agora para temperatura zero ficara teoricamente uma cadeia de um número infinito de *beads*. Uma das preocupações é em respeito ao espaço, pois para baixas temperaturas, o espaço será preenchido de *beads* mais rapidamente, do que para temperaturas altas. Entretanto, este problema será evitado, porque a interação entre polímeros é dado entre *beads* do mesmo *time*

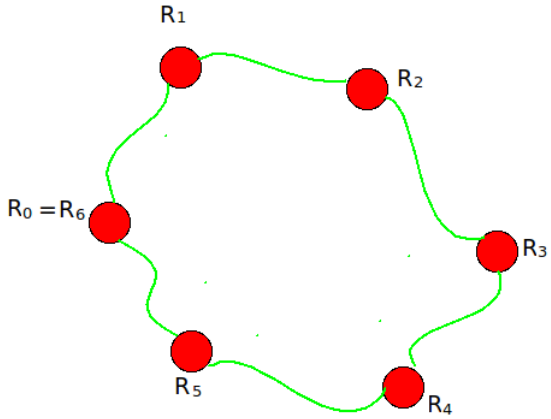



Figura 3.5: **Anel de polímero usado na simulação e o calculo das propriedades diagonais .**

*slice* como foi explicado na Figura 3.2 **(II)**.

A definição de tempo tem três diferentes significados neste trabalho: O tempo físico, o tempo imaginário do formalismo das integrais de trajetória de Feynman (Apêndice A) e o tempo computacional de como a trajetória é movida no programa computacional[1]. Por exemplo, a velocidade de um *bead* é definida como o deslocamento deste, dividido pelo fator $\tau$. Porém, com esta definição, os átomos que são "rápidos" correspondem a energia cinéticas menores e não o contrário.

## 3.3 Simetria de Bose

A matriz densidade até agora construída na Eq. 3.21, foi feita para partículas distinguíveis (Estatística de Boltzmann). Agora, a indistinguibilidade e estatística das partículas deve ser levada em conta. Para sistemas de Bose como o átomo de $^4$He só as funções totalmente simétricas $\phi_i(R)$ contribuirão na matriz densidade de tal forma que, $\phi_i(\mathbf{P}R) = \phi_i(R)$, onde $\mathbf{P}$ é a permutação dos rótulos das partículas.

Se o hamiltoniano é simétrico perante a troca de partículas, todos os estados são pares com respeito a uma permutação. Então o operador $\mathbf{P}$ projetará os estados de Bose. A matriz densidade

[1]No programa este tempo é chamado de passos ou "steps"

na representação de coordenadas no caso de partículas com estatística de Bose é

$$\rho_B(R_0, R_1; \beta) = \frac{1}{N!} \sum_P \rho(R_0, \mathbf{P} R_1; \beta), \tag{3.28}$$

onde $\rho_B$ é a matriz densidade de bósons e $\rho$ é a matriz densidade para partículas de Boltzmann. A simulação de bósons consiste de um caminho randômico (cadeia de *beads*), através do espaço da trajetórias e o espaço das permutações.

A função partição no caso de sistemas de bósons tem a forma,

$$Z_B = \frac{1}{N!} \sum_P \int dR_0 \cdots dR_{M-1} \exp\left( \sum_{m=1}^{M} S^m \right). \tag{3.29}$$

As condições de contorno mudarão em relação ao caso de sistemas descritos pela estatística de Boltzman. A nova condição de contorno aceita que além das trajetórias fecharem em sua posição inicial, elas podem fechar-se em qualquer um das permutações da posição inicial, $PR_m = R_0$. Para altas temperaturas a permutação identidade domina e para baixas todas as permutações tem o mesmo peso. No isomorfismo clássico os polímeros podem apresentar trocas Emater eles. Por exemplo, um sistema de dois átomos com M *links* pode ter dois possíveis estados de permutação : Dois anéis de polímero constituídos por $M$ *links* ou um polímero mais longo que o anterior de $2M$ links. Figura 3.6.

Os efeitos quânticos são bem interessantes quando observamos as trajetórias. Alguns átomos podem envolver troca cíclica ao longo das condições de contorno. O "Wrapping" ao longo das condições de contorno é uma manifestação da superfluidez [5].

Qualquer permutação poder ser quebrada num produto de permutações cíclicas. O que corresponde a vários polímeros que apresentam trocas entre eles e formam um polímero maior . Feynman, em sua teoria da transição superfluída fala que ela é representada no sistema clássico pela formação de polímeros macroscópicos.

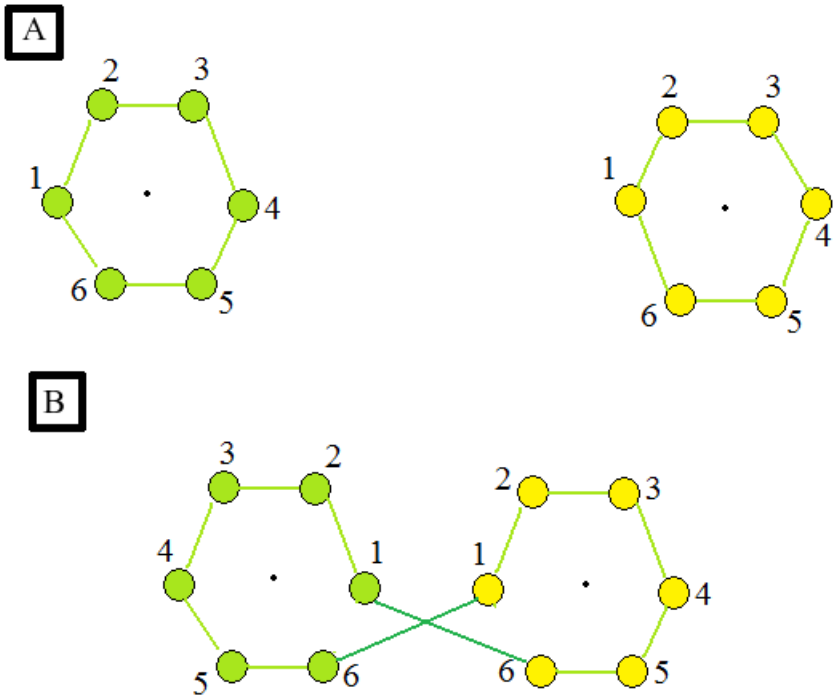



Figura 3.6: Exchange entre polímeros: (A) Os polímeros para altas temperaturas são distinguíveis. Porém no caso de baixas temperaturas (B) eles agora apresentam efeitos de natureza quântico-estatística. Neste caso é permitido ao polímero fechar se em qualquer das posições iniciais dos outros polímeros.

## 3.4 Temperatura de Degenerescência

A temperatura de degenerescência é apenas uma estimativa para saber onde os efeitos estatísticos serão um fator importante. Na ausência de interação (partícula livre) o comprimento do polímero (ou trajetória) será igual ao comprimento de onda térmica, definida como

$$\lambda = \left(\frac{\hbar^2\beta}{m}\right)^{1/2}. \tag{3.30}$$

Quando o comprimento do polímero é igual à distância inter polimérica ($\sim \rho^{-1/d}$ , onde $d$ é a dimensionalidade), é possível para os polímeros apresentam *exchange.* Então a temperatura de degenerescência é definida como $\lambda = \rho^{-1/d}$:

$$T_D = \frac{\rho^{2/d}\hbar^2}{mK_B}. \tag{3.31}$$

Para valores acima da temperatura de degenerescência $T_D$ a estatística para as duas, bósons e férmios não é menos importante. Por exemplo, para um condensado de Bose-Einstein ideal em três dimensões (ou seja bósons não interagentes ) $T_c/T_D = 3.31$. Para $^4$He nas condições de pressão de vapor saturado $SVP$ (basicamente pressões muito pequenas), $T_c/T_D = 2.32$. A redução é causada porque no ultimo caso as partículas interagem entre elas .

## 3.5 Observáveis

Da função partição Eq. (3.29), é possível obter todas as propriedades termodinâmicas do sistema. Lembramos que a função partição em coordenadas espaciais é escrita como

$$Z_{MN} = \left(\frac{1}{4\pi\lambda\tau}\right)^{3MN/2} \int \left(\prod_{m=0}^{M-1} dR_m\right) \exp\left[\sum_{m=0}^{M-1} -\frac{m\left(R_{m-1}-R_m\right)^2}{2\hbar^2\tau} + \tau\sum_{m=0}^{M-1} V(R_m)\right] \tag{3.32}$$

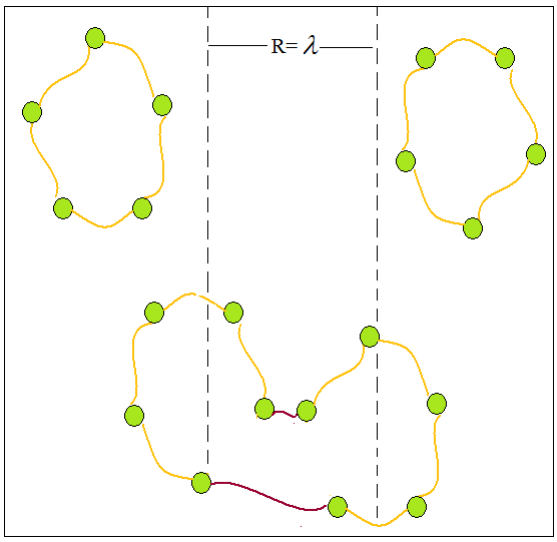



Figura 3.7: A Temperatura de Degenerescência: estabelece onde a estatística é um fator importante para que os *exchanges* acontecer.

Todas as propriedades que são obtidas a partir da função partição são propriedades diagonais ou estáticas como energia, energia livre, entropia, pressão, correlação de pares e fator de estrutura. Na imagem de polímeros estas propriedades são representadas por meio de polímeros fechados (*anéis de polímeros).* Quando a simulação inicia, se uma propriedade diagonal será calculada, a configuração será de anéis de polímero. Para obter uma simulação de baixas temperaturas vamos usar a propriedade de "squaring" das matrizes densidade de alta temperatura. Os polímeros não vão apresentar troca (ou *exchance)* pelo menos quando a temperatura desejada esteja acima da temperatura de degenerescência $T_d$. Então os polímeros fechados eventualmente vão se abrir só para apresentar *exchange* com outros polímeros, e assim, obter anéis de polímeros maiores.

### 3.5.1 Observável Energia

A energia cinética na aproximação primitiva para a matriz densidade é calculada a partir da ação cinética. A energia cinética total é obtida fazendo a derivada parcial de $K_m$ em relação ao "tempo" $\tau$ para um *link*, $E = -\frac{\partial K^m(R_{m-1}-R_m)}{\partial \tau}$ onde $K_m$ é a parte da matriz densidade que contem a parte cinética. Desta maneira o valor médio da energia cinética ficará

$$< T >= \frac{3N}{2\tau} - \frac{m}{2}\left\langle\left(\frac{R_{m-1} - R_m}{\hbar\tau}\right)^2\right\rangle, \tag{3.33}$$

onde $< \cdots >$ é uma representação de $\int dR_0 \cdots dR_M$. A energia cinética do sistema é um termo constante menos um meio da massa vezes o quadrado da "*velocidade*"[2]. A constante garante que a energia total será sempre positiva. Porém pode se ter o caso onde para uma só configuração de polímero a energia total seja negativa. No entanto a média sobre todas as configurações será positiva.

A pressão é um observável que vamos precisar no futuro, podendo ser calculado pelo meio de $P = -\left(\partial E/\partial V\right)|_{N,T}$. Neste sentido a ideia é calcular a energia em função do volume, depois considerar as variações desta função com respeito ao volume.

Existem propriedades importantes como a fração de condensado (número de partículas no estado fundamental com momento nulo. Mas este observável não é calculado através do traço da matriz densidade. Neste caso precisamos da transformada de Fourier da matriz densidade. Posto que no caso de propriedades não-diagonais, trabalhamos com os elementos não diagonais da matriz densidade ($r_i \neq r_i{}'$). A imagem de anel de polímero associado com as propriedades diagonais 3.2 agora não é mantida. Nesto caso será usado no isomorfismo clássico um polímero linear, com extremos $r_i$ e $r_i{}'$ (Apêndice C).

## 3.6 Observável Tensão

Consideremos um sistema de $N$ partículas interagentes numa célula que é periodicamente repetida preenchendo todo o espaço. A partir do formalismo de Parrinello e Rahman ([14]), a célula computacional é caracterizada pelos vetores $\vec{a}$,$\vec{b}$ e $\vec{c}$, que são os vetores que determinam a repetição

[2]Esta velocidade não deve ser entendida como a velocidade física da partícula, se não a velocidade dos beads no espaço-tempo discretizado.

periódica no espaço. Estes vetores são arranjados como $\{\vec{a},\vec{b},\vec{c}\}$ , ou seja, numa matriz 3 X 3 que chamaremos de matriz $\mathbf{h}$. As suas colunas são as componentes de $\vec{a}$,$\vec{b}$ e $\vec{c}$, tal que

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix}. \tag{3.34}$$

O volume da célula é dado por,

$$V = \det(\mathbf{h}) = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c}). \tag{3.35}$$

Em termos da matriz $\mathbf{h}$, a posição absoluta $\overrightarrow{r_i}$ na célula é descrita como $\overrightarrow{r_i} = \mathbf{h}\vec{s_i}$. Onde $\vec{s_i}$ é a coordenada relativa cujas componentes variam entre 0 e 1. Nesta descrição, as deformações homogêneas são descritas em termos de variações da matriz $\mathbf{h}$ com $\vec{s_i}$ fixo.

Para obter a expressão do tensor tensão no formalismo de PIMC, usaremos a definição termodinâmica, descrevendo as suas componentes $\sigma_{ij}$ em termos de um apropriado potencial termodinâmico. Especificamente, temos ([15])

$$\sigma_{ij} = -\frac{1}{|\mathbf{h}|} \sum_{k=1}^{3} h_{jk} \left( \frac{\partial F}{\partial h_{ik}} \right)_{N,T}, \tag{3.36}$$

Onde $|\mathbf{h}|$ é o determinante da matriz $\mathbf{h}$. $F = F(N, \mathbf{h}, T)$, é a energia livre de Helmholtz de um sistema de N partículas que são contidas em um volume descrito pela matriz $\mathbf{h}$ e em equilíbrio térmico com um reservatório a temperatura T. Como é usual, a descrição microscópica do tensor tensão é obtida através do potencial termodinâmico e a sua correspondente função partição. Temos

$$F(N, \mathbf{h}, T) = -{}^{1}\!/_{\beta} \mathrm{lnZ}(N, \mathbf{h}, T), \tag{3.37}$$

onde Z$(N, \mathbf{h}, T)$ é a função partição canônica e $\beta = (k_B T)^{-1}$. Assim, as componentes do tensor tensão $\sigma$ serão

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{|\mathbf{h}|\beta Z} \sum_{k=1}^{3} h_{jk} \left( \frac{\partial Z}{\partial h_{ik}} \right)_{N,T}. \tag{3.38}$$

No formalismo de PIMC, a função partição canônica para um sistema de partículas distinguíveis é escrita como

$$Z(N, \mathbf{h}, T) = \int \cdots \int dR_0 \cdots dR_{M-1} \times \exp\left[-S_{\text{path}}(R_0, \cdots, R_{M-1}, R_0)\right], \tag{3.39}$$

Lembrando $R_k = \{\boldsymbol{r}_{1,k}, \cdots, \boldsymbol{r}_{N,k}\}$ representa o conjunto de vetores posição das N partículas no *time slice* $\boldsymbol{k}$ para o *bead* M é $S_{\text{path}}(R_0, \cdots, R_{M-1}, R_0)$ é ação em função da trajetória. No caso de partículas indistinguíveis é obtida em forma direta como já foi visto .

Descrevendo os vetores posição em termos da matriz $\mathbf{h}$, a expressão se torna

$$Z\left(N, \mathbf{h}, T\right) = \int \cdots \int |\mathbf{h}|^{NM} dS_0 \cdots dS_{M-1} \times \exp\left[-S_{\text{path}}(S_0, \cdots, S_{M-1}, S_0; \mathbf{h})\right], \tag{3.40}$$

onde $S_k = \{\boldsymbol{s}_{1,k}, \cdots, \boldsymbol{s}_{N,k}\}$ representa o conjunto de vetores posição escalonados das $N$ partículas no *time slice* $\boldsymbol{k}$. As derivadas da função partição em relação aos elementos da matriz $\mathbf{h}$ são dados por,

$$\frac{\partial Z}{\partial h_{ij}} = [|\mathbf{h}|^{NM} \int \cdots \int dS_0 \cdots dS_{M-1} \times \exp\left[-S_{\text{path}}\right] \left[ NM(\mathbf{h}^{-1})_{ji} - \left\langle \frac{\partial S_{\text{path}}}{\partial h_{ij}} \right\rangle \right]. \tag{3.41}$$

Substituindo na Eq. 3.38 temos,

$$\sigma_{\text{ij}} = \frac{1}{|\mathbf{h}|\beta} \left[ NM\delta_{ij} - \sum_{k=1}^{3} h_{j1} \left\langle \frac{\partial S_{\text{path}}}{\partial h_{ik}} \right\rangle \right], \tag{3.42}$$

onde os brackets indicam a média sobre todas as trajetórias fechadas . Uma vez que as trajetórias consistem de $M$ *links*, a expressão anterior pode ser escrita em termos de medias sob as ações dos *link,* ou seja

$$\sigma_{ij} = \frac{M}{|\mathbf{h}|\beta}\left[N\delta_{ij} - \sum_{k=1}^{3} h_{jk}\left\langle\frac{\partial S_{\text{link}}}{\partial h_{ik}}\right\rangle\right]. \tag{3.43}$$

A pressão hidrostática $P$ é dada por,

$$P = \frac{1}{3}\text{Tr}\sigma = \frac{M}{|\mathbf{h}|\beta}\left[N - \frac{1}{3}\sum_{ik=1}^{3} h_{ik}\left\langle\frac{\partial S_{\text{link}}}{\partial h_{ik}}\right\rangle\right]. \tag{3.44}$$

Vamos agora determinar a derivada do link-ação em relação aos elementos da matriz $\mathbf{h}$. Aqui, estamos interessados na aproximação de pares,

$$S_{\text{link}}(R, R'; \tau) = S_{\text{kin}}(R, R'; \tau) + S_{\text{pot}}(R, R'; \tau), \tag{3.45}$$

$$S_{link} = \sum_{n=1}^{N} K(\boldsymbol{r}_n, \boldsymbol{r}'_n; \tau) + \sum_{n<m}^{N} u_2(\boldsymbol{r}_n - \boldsymbol{r}_m, \boldsymbol{r}'_n - \boldsymbol{r}'_m; \tau). \tag{3.46}$$

O primeiro termo representa a contribuição cinética, o segundo representa a contribuição potencial dentro da aproximação de pares e $\tau \equiv \beta/M$ . Computando as derivadas de interesse, ou seja,

$$\frac{\partial S_{\text{link}}}{\partial h_{ij}} = \sum_{n=1}^{N} \frac{\partial K(\boldsymbol{r}_n, \boldsymbol{r}'_n; \tau)}{\partial h_{ij}} + \sum_{n<m}^{N} \frac{\partial u_2(\boldsymbol{r}_n - \boldsymbol{r}_m, \boldsymbol{r}'_n - \boldsymbol{r}'_m; \tau)}{\partial h_{ij}}. \tag{3.47}$$

A ação cinética é dada por,

$$K(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}'; \tau) = \frac{3}{2}\ln(4\pi\lambda\tau) + \frac{|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}'|^2}{4\lambda\tau}. \tag{3.48}$$

Para fazer as derivadas em relação aos elementos de $\mathbf{h}$. Escrevemos a Eq.(3.48) em termos de $\mathbf{h}$ e as coordenadas relativas $\boldsymbol{s}$. O resultados será

$$K(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}';\mathbf{h},\tau) = \frac{3}{2}\ln\left(4\pi\lambda\tau\right) + \ln|\mathbf{h}^{-1}| + \frac{|h\left(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'\right)|^2}{4\lambda\tau}. \tag{3.49}$$

As derivadas em relação aos elementos da matriz $\mathbf{h}$ são dados por,

$$\frac{\partial K(\boldsymbol{s},\boldsymbol{s}';\mathbf{h},\tau)}{\partial h_{ij}} = -h_{ji}(\mathbf{h}^{-1})_{ii}(\mathbf{h}^{-1})_{jj} + \frac{1}{2\lambda\tau}\sum_{k=1}^{3} h_{ik}\left(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'\right)_k\left(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}'\right)_j, \tag{3.50}$$

As derivadas em relação à ação potencial são obtidas de uma forma similar, escrevendo a função $u_2(\mathbf{r},\mathbf{r}';\tau)$ na Eq.(3.46) em termos da matriz $\mathbf{h}$ e as coordenadas relativas $\mathbf{s}$ e $\boldsymbol{s}'$. Na pratica, é útil expressar $u_2$ em termos de outro conjunto de coordenadas $(q,z,t)$ [16]. A ação potencial toma a forma de

$$S_{\text{pot}} = \sum_{n<m}^{N} u_2(q_{mn}, z_{mn}, t_{mn};\tau), \tag{3.51}$$

onde

$$q_{mn} = \frac{1}{2}(|\mathbf{h}(\boldsymbol{s}_n - \boldsymbol{s}_m)| + |\mathbf{h}(\boldsymbol{s}'_n - \boldsymbol{s}'_m|). \tag{3.52}$$

As derivadas em relação á matriz $\mathbf{h}$ são então dadas por,

$$\frac{\partial u_2\left(q,z,t;\tau\right)}{\partial h_{ij}} = \left(\frac{\partial q}{\partial h_{ij}}\frac{\partial u_2}{\partial q} + \frac{\partial z}{\partial h_{ij}}\frac{\partial u_2}{\partial z} + \frac{\partial t}{\partial h_{ij}}\frac{\partial u_2}{\partial t}\right), \tag{3.53}$$

com,

$$\frac{\partial q}{\partial h_{ij}} = \frac{1}{2}\left(\frac{\sum_k h_{ik}s_k s_j}{|\mathbf{h}\boldsymbol{s}|} + \frac{\sum_k h_{ik}s'_k s'_j}{|\mathbf{h}\boldsymbol{s}'|}\right), \tag{3.54}$$

$$\frac{\partial z}{\partial h_{ij}} = \left( \frac{\sum_k h_{ik} s_k s_j}{|\mathbf{h}\boldsymbol{s}|} - \frac{\sum_k h_{ik} s'_k s'_j}{|\mathbf{h}\boldsymbol{s}'|} \right) \tag{3.55}$$

e

$$\frac{\partial t}{\partial h_{ij}} = \left( \frac{\sum_k h_{ik} \left(\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}'\right)_k \left(\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}'\right)_j}{|\mathbf{h}(\boldsymbol{s} - \boldsymbol{s}')|} \right). \tag{3.56}$$

Os cálculo do tensor tensão é então realizado usando a Eq.(3.53) nas Eqs. (3.43) e (3.47).

# Capítulo 4

# Implementação Numérica

## 4.1 Algoritmo de Metropolis

O método de integrais de trajetória de Monte Carlo é uma ferramenta para simular propriedades da matéria a temperatura finita. Ele é usado para o cálculo de propriedades térmicas de equilíbrio. Uma das grandes vantagens do PIMC++ é que ele é estendido a simulações de níveis quânticos excitados, enquanto outros métodos de Monte Carlo estes níveis só se reduzem só ao estado fundamental.

O método de Monte Carlo é uma ferramenta quase-experimental muito poderosa para o cálculo de integrais multidimensionais através de trajetórias randômicas chamadas amostras, com uma distribuição de probabilidade que é escolhida para o problema específico. O PIMC é usado quando não é possível obter uma solução do problema através de um algoritmo determinístico .

Para o método de Monte Carlo, basicamente precisamos conhecer:

1. Uma função distribuição de probabilidades $\pi(\vec{x})$.

2. Uma probabilidade de transição $T(s \longrightarrow s^{\prime})$.

3. Um observável físico $O(\vec{x})$.

A ideia geral é calcular uma integrais do tipo :

$$I = \int O(\vec{x})\pi(\vec{x})d\vec{x}. \tag{4.1}$$

Nosso objetivo é o cálculo de integrais do tipo Eq. 4.1. A ideia de calcular este tipo de integrais pelo método de Monte Carlo é devido à alta dimensionalidade, $3M \times N$. Uma grande vantagem dos métodos de Monte Carlo em geral, é que são conhecidos pela robustez ante a dimensionalidade.

O método de Monte Carlo tem duas formas para amostrar: a primeira é a amostragem direita e a segunda é através de cadeias de Markov. A maioria dos problemas físicos reais requerem do segundo tipo de amostragem [17]. Nesta abordagem, as amostras são correlacionadas e dependem da condição atual.

A amostragem de cadeia de Markov é baseada no algoritmo de Metropolis de rejeição [18]. Os cálculos de integrais de trajetória são feitos através deste algoritmo. Para construir a cadeia de Markov precisamos mudar o estado de acordo com uma probabilidade de transição $T(s \longrightarrow s\,')$, assim gerando um caminho randômico$(s_0, s_{1,}s_{2,}...)$. Se a probabilidade de transição é ergódica a distribuição de $s_n$ convergirá ao estado de equilíbrio, ou seja

$$\sum_s \pi(s)T(s \longrightarrow s\,') = \pi(s\,'). \tag{4.2}$$

A primeira condição importante é que a transição seja ergódica ( se é possível mover-se de um estado a outro estado pelo meio de um número finito de passos com uma probabilidade não-nula). A segunda condição no caso de uma cadeia de Markov é o balanço detalhado,

$$\pi(s)T(s \longrightarrow s\,') = \pi(s\,')T(s\,' \longrightarrow s) \tag{4.3}$$

Esta condição garante que se uma partícula no estado $s$ com probabilidade $\pi(s)$ vai atingir com uma "*tentativa* " ao estado $s\acute{}$ através da probabilidade de transição $T(s \longrightarrow s\acute{})$, no caso que o movimento seja rejeitado a partícula com probabilidade $\pi(s\acute{})$ deveria voltar ao estado inicial $s$ com probabilidade de transição $T(s\acute{} \longrightarrow s)$. A Equação 4.3 é valida, se as probabilidades de transição são simétricas quando o equilíbrio é atingido.

As duas condições anteriores garantem que o algoritmo amostra corretamente uma distribuição de equilíbrio no limite de tempos longos. Elas também são condições suficientes, mas não necessárias para amostrar $\pi(s)$. Pode-se ter algoritmos que amostrem $\pi(s)$ que não levem em conta a condição de balanço detalhado.

Basicamente, no algoritmo de Metropolis um movimento é aceito com probabilidade

$$P(s \longrightarrow s\acute{}) = min\left[1, \frac{\pi(s\acute{})}{\pi(s)}\right] \tag{4.4}$$

Aqui, a probabilidade de transição $P$ pode ser dividida em duas partes, uma probabilidade de amostragem "*a priori*" $T(s \longrightarrow s\acute{})$, e uma probabilidade de aceitação $A(s \longrightarrow s\acute{})$. Assim

$$P(s \longrightarrow s\acute{}) = T(s \longrightarrow s\acute{})A(s \longrightarrow s\acute{}). \tag{4.5}$$

No procedimento original de Metropolis [18], $T(s \longrightarrow s\acute{})$ foi escolhida como uma distribuição uniforme dentro de um cubo e zero fora dele, mas no caso do método PIMC a forma da probabilidade de transição é de tipo gaussiana. No procedimento mais geral, os movimentos tentativos são aceitos de acordo com

$$A(s \longrightarrow s\acute{}) = min\left[1, \frac{T(s\acute{} \longrightarrow s)\pi(s\acute{})}{T(s \longrightarrow s\acute{})\pi(s)}\right]. \tag{4.6}$$

Mas uma pergunta interessante é qual vai ser nossa distribuição de probabilidade? No algoritmo

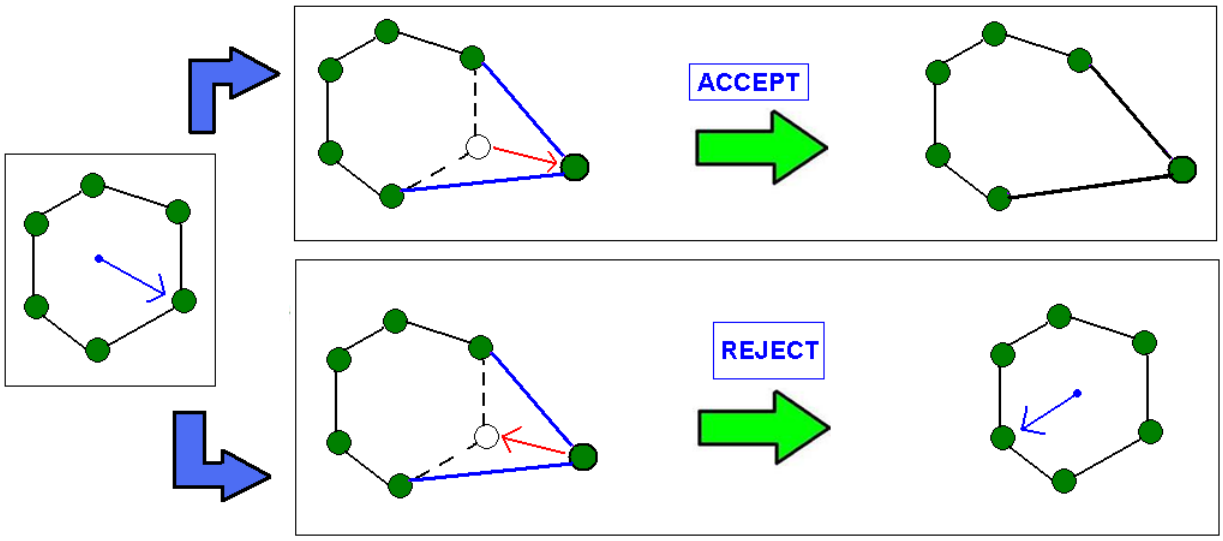



Figura 4.1: Amostragem da cadeia de polímeros.

PIMC a correspondente densidade de probabilidade $\pi(R)$ não normalizada, Eq. 3.23, ou seja

$$\pi(R) = Aexp\left(-S(R)\right). \tag{4.7}$$

## 4.2 Aproximação de Pares

Lembrando que aproximação primitiva é baseada no fato que $\tau \longrightarrow 0$. A contribuição do comutador $\left[\hat{T}, \hat{V}\right]$ à matriz densidade é muito pequena. O teorema de Trotter [19] implica que

$$\exp\left[-\beta(\widehat{T}+\widehat{V})\right] = \lim_{M\longrightarrow\infty}\left[\exp(-\beta\widehat{V}/(2M))\exp(\beta\widehat{T}/(M))\exp(-\beta\widehat{V}/(2M))\right]^M. \tag{4.8}$$

Fazendo um desenvolvimento em série de Taylor em torno do $\tau$, temos

$$\exp\left[-\beta(\widehat{T}+\widehat{V})\right] \approx \exp\left(-\tau\widehat{V}/2\right)\exp\left(\tau\widehat{T}\right)\exp\left(-\tau\widehat{V}/2\right). \tag{4.9}$$

Como $\tau \longrightarrow 0$, o termo de ordem $\tau^2$ é menor ainda e é possível escrever

$$U^m \approx \frac{\tau}{2}\left[V(R_{m-1}) + V(R_m)\right] + o(\tau^2) \tag{4.10}$$

Na aproximação primitiva a interação é representada por *beads* do mesmo *time slice,* veja a Figura. 3.2 **II**.

Devido à alta dimensionalidade da matriz densidade, ela não pode ser calculada de forma fechada e analítica. No entanto, resolver numericamente a matriz densidade para um par de partículas que interagem através de um potencial central é uma tarefa realizável. A ideia é calcular a matriz densidade para todos os pares de partículas e assim construir a matriz densidade total, tratando todos os efeitos de duas partículas exatamente.

## 4.3 Movimentos

A próxima pergunta que nós temos que fazer é como mover os *beads* para amostrar corretamente? Existe uma variedade de formas de como fazer a amostragem, ou seja, como mover a cadeia de polímeros para obter uma boa amostragem. Para isto vamos descrever dois importantes movimentos: o movimento de um estágio e de múltiplo estágio, e o método de bisseção. Em nossas simulações usaremos o último por razões que mais adiante serão esclarecidas.

### 4.3.1 Movimentos: Um estágio e Múltiplos Estágios

Observe que na imagem de polímeros da Figura 4.1, o movimento tentativo é feito com um só *bead*. Este movimento o é chamado um movimento de um estágio. Porém, podemos ter casos onde uma partícula é representada por um número grande de *beads*. Este tipo de movimento é

ineficiente computacionalmente. Uma solução seria mover mais *beads* ao mesmo tempo: Movimento de múltiplo estágio. (Figura 4.2).

A ideia básica do algoritmo de aceitação-rejeição de Metropolis (Seção4.1) pode ser usada nos casos de movimentos de múltiplos estágios. Vamos pegar um subconjunto de *beads* $R_n$ e uma respectiva densidade de probabilidade proposta, análogo à densidade de probabilidade de um só estágio, (Eq.4.7). Considerando a condição de balanço detalhado, o movimento será aceito ou rejeitado conforme a razão das probabilidades de transição entre o próximo estágio tentativa $\pi(R_{n+1})$ e o estágio atual $\pi(R_n)$. O movimento final será aceito só se todos os estágios são aceitos. Caso isso não ocorra, a configuração permanece a mesma e deve-se ter uma nova tentativa de amostragem.

A probabilidade de aceitação entre o estágio $n$ na configuração $R_n$ e o próximo $n+1$ que é caracterizado por coordenadas $R_n{}'$ será:

$$A(R_n \to R_n{}') = \min\left[1, \frac{\exp\left[-S_n(R_n{}') + S_{n-1}(R_{n-1})\right] \mathrm{T}(R_n{}' \to R_n)}{\exp\left[-S_n(R_n) + S_{n-1}(R_{n-1}{}')\right] \mathrm{T}(R_n \to R_n{}')}\right]. \tag{4.11}$$

A principal motivação para introduzir o múltiplo estágio é devido à eficiência computacional como foi indicado antes. Porém, o uso do único estágio ou múltiplo estágio depende do sistema, potencial do sistema, temperatura e da rapidez com a que as simulações sejam feitas e da temperatura. No caso de baixas temperaturas para obter uma melhor aproximação da matriz densidade, a ideia é usar um número de *beads* bem maior. Mas neste casso se decidimos amostrar por múltiplo estagio pode ser mais favorável para o tempo de simulação. Outro ponto importante é que devido as interações, muitas vezes os polímeros podem ser muito fechados entre sim tal que a ação cinética é bem grande em relação à ação potencial. Assim tentar amostrar um só *bead* (em relação a um numero bem maior deles ) não será favorável para a simulação; de fato a probabilidade de obter uma nova configuração amostrada é bem pequena. Neste caso a ideia é amostrar vários *beads* ao mesmo tempo.

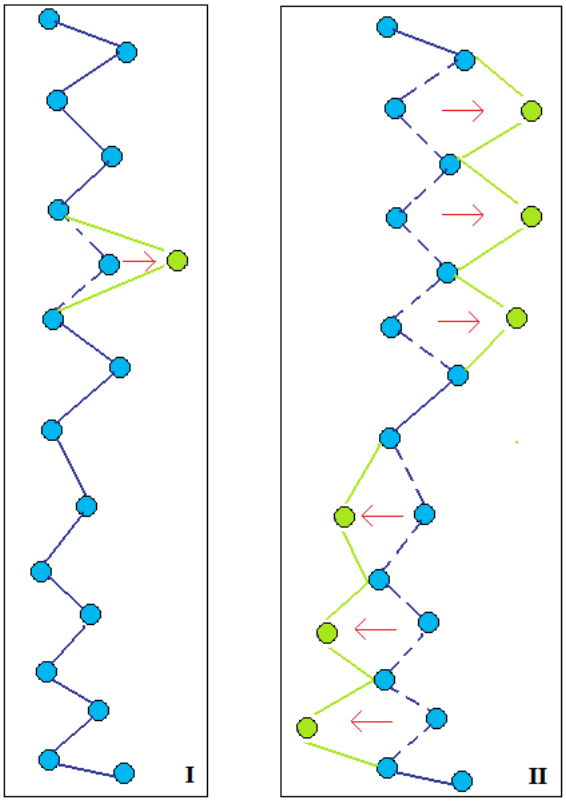



Figura 4.2: **(I)**:Movimento de um estágio, onde só será amostrada um *bead*. **(II):** Movimento de múltiplos estágios, onde são amostradas vários beads ao mesmo tempo.

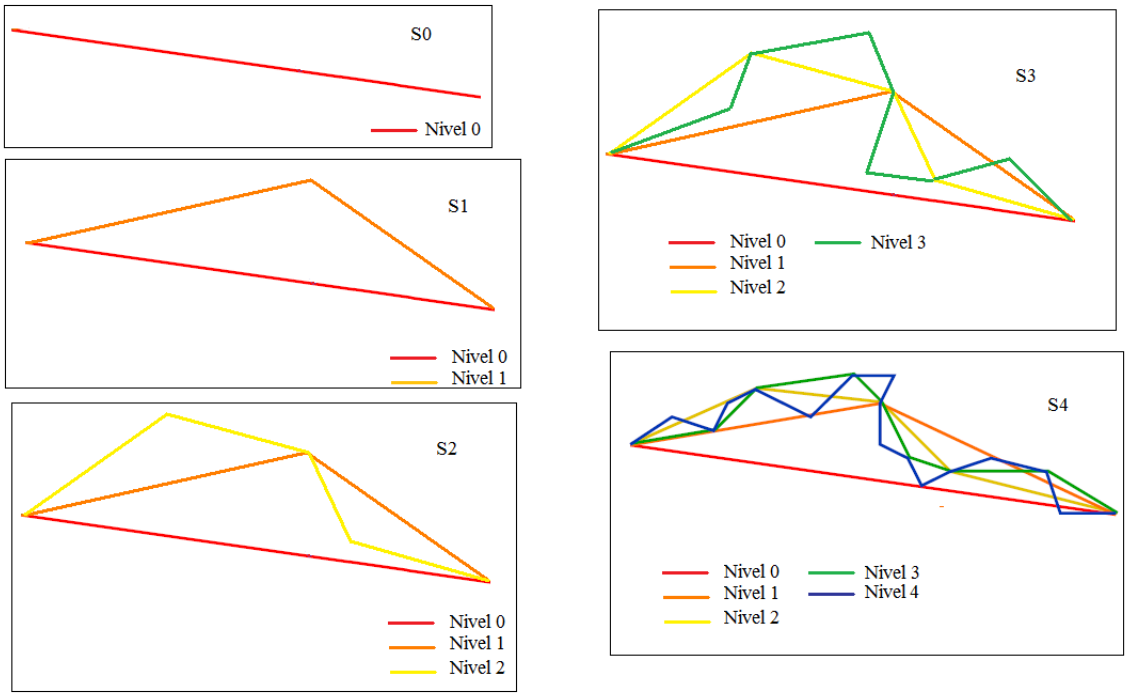



Figura 4.3: Ilustração do método de bisseção para 4 níveis de um polímero com 15 beads: $S0$, A cadeia de polímero não é modificada em suas coordenadas. $S1$, bisseção da metade do polímero, e assim sucessivamente vamos obter bisseção dos intervalos meios para cada estágio ou nível. O limite de bisseções é dado pelo número de *time slices* ($M = 2^l + 1$). Neste exemplo temos 4 níveis de bisseção.

### 4.3.2 Movimento de Bisseção

Este será o movimento usado neste trabalho. O movimento de bisseção é baseado na construção de Levi: suponha que uma só partícula é constituída de $M = 2^l + 1$ *beads*, onde $l$ é o nível, ou em outras palavras o estagio. Os *beads* inicial e final são os mesmos. O algoritmo de bisseção é recursivo. Primeiro o *bead* do meio vai ser amostrado, o mesmo algoritmo vai ser usado para amostrar os *beads* no meios dos dois restantes intervalos (os *slides* ¼ e ¾ são amostrados), e assim sucessivamente até que seja feita toda a amostragem, como na Figura 4.3.

As coordenadas dos movimentos são referenciadas aos estágios ou níveis da seguinte forma:

$s0$ =Posições dos beads fora dos *time slices* com respeito aos átomos que não são movidos.

$s1$= Posições dos beads que são movidos à metade do *time slice,* $i + M/2$.

$s2$=Posições dos beads que são movidos de $i + M/4$ , $i + 3M/4$.

...

$sl$= Posições dos beads que são movidos de $i + 1, i + 3, ..., i + M - 1$.

## 4.4 Amostragem no Espaço das Permutações

Quando a estatística é incluída o número de operações vai aumentar devido às permutações que têm que ser feitas. O número de operações vai mudar de $N$ para $(N \times 2^N - 1)$. De fato, a ideia é incluir as permutações no espaço das partículas e assim computar tudo junto. Uma permutação local consiste em aplicar uma troca entre $n$ átomos. Depois que a permutação é escolhida o algoritmo de bisseção é aplicado como antes.

Uma forma de olhar isso é, por exemplo, considerar o caso de duas partículas em uma dimensão. As duas partículas são representadas por meio de dois polímeros, no espaço do tempo imaginário e das posições $(\tau; x)$ (Figura 3.2 **(II)** ). Uma representação deste tipo de amostragem é observado na Figura 4.4: O movimento consiste em pegar uma região de área $(2^l\tau) \times \Delta R$ e apagar esta região *(curva vermelha)*, onde $\ell$ é o nível e a variação de $\ell$ dá conta da bisseção como tal ($\ell$=0, não bisseção, $\ell$=1 dividir a trajetória em duas partes , etc). Depois esta curva será reconstruída com as pontas trocadas em seus pontos finais. A mudança total será aceita baseada na troca da ação e a razão das probabilidades de amostragem, tipo Eq. 4.6.

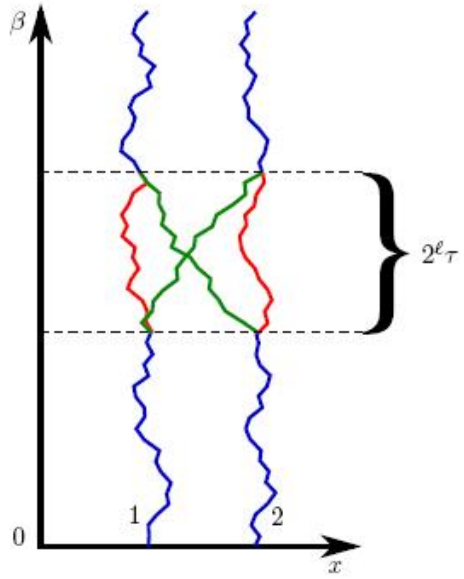



Figura 4.4: Amostragem no espaço das permutações.

# Capítulo 5

# Resultados

Neste Capítulo apresentamos os resultados obtidos nas simulações realizadas com o pacote computacional PIMC++. Como o PIMC++ é baseado na amostragem de cadeias Marcovianas que produzem sequências correlacionadas de observáveis, todas as barras de erro nas observáveis foram obtidas através da técnica de *Data Bunching* (Apêndice B).

A primeira parte apresenta os resultados dos testes iniciais obtidos para um gás de bósons não interagentes. Resultados relevantes, como a energia total e a capacidade térmica, para as quais existem resultados analíticos [20], são mostrados e comparados com as expressões teóricas. Depois mostraremos resultados para o $^4$He, testando a eficiência do pacote PIMC++ quando o potencial de Aziz é utilizado. Vários resultados teóricos e experimentais foram obtidos para o $^4$He líquido muitos anos atras [5]. Em particular, no $^4$He líquido foram obtidos resultados como a fração de condensado, a correlação de pares e o fator de estrutura. Posteriormente, serão mostrados os resultados obtidos para as propriedades elásticas do $^4$He, na estrutura HCP. Especificamente, determinamos as 5 constantes elásticas independentes para 3 diferentes valores do volume molar e realizamos uma comparação com dados experimentais disponíveis. Para cada valor do volume molar as constantes elásticas são determinadas impondo pequenas deformações de cisalhamento e de extensão/compressão da célula de simulação e medindo as componentes do tensor tensão

correspondentes.

## 5.1 Bósons Livres

Para observar a eficiência computacional da ferramenta PIMC++, realizamos primeiro simulações para um gás de bósons não interagentes, para o qual existem resultados analíticos.

O sistema de bósons livres, abaixo de uma temperatura critica ($T_c$), apresenta o fenômeno conhecido como condensação de Bose–Einstein (BEC). Neste estado, os bósons são indistinguíveis devido a sua natureza de partículas idênticas. Eles se moverão coerentemente como uma onda de matéria macroscópica caracterizada por um só estado quântico. Em contraste, bem acima desta temperatura crítica, os bósons podem ser descritos como partículas distinguíveis, onde a estatística não é tão importante. De fato, neste sistema para uma temperatura crítica $T_c$ há uma transição de fase e a capacidade térmica é uma observável que permite a detecção dela, apresentando uma singularidade em $T_c$.

Da mecânica estatística, a energia total para um gás de $N$ bósons livres confinados a um volume $V$ é dada por [20]

$$E_0 = 0.770NT\left(\frac{T}{T_c}\right)^{3/2}, \tag{5.1}$$

para temperaturas abaixo da temperatura crítica

$$T_c = 6.62\lambda\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{5.2}$$

Para temperaturas acima deste valor temos

$$E = E_0 + \frac{3}{2}N\mu, \tag{5.3}$$

onde $E_0$ vem da Eq. 5.1. O potencial químico é dado por.

$$\mu = -0.5184 T_c \left[ \left( \frac{T}{T_c} \right)^{3/2} - 1 \right]. \tag{5.4}$$

Utilizando o PIMC++, calculamos a energia total e a capacidade térmica para temperaturas entre 0.5 K e 5.0 K para um sistema de 30 bósons livres com a massa de um átomo de $^4$He confinadas a um volume de 1000 Å$^3$. Neste caso $T_c = 3.875K$. Para o caso de temperaturas abaixo da temperatura crítica $T_c$ foram usadas 48 *beads* enquanto que para simulações acima desta temperatura utilizamos 12 *beads*. A diferença entre estas escolhas fica claro considerando a definição de temperatura em PIMC. Temos

$$T = \frac{1}{M\tau}, \tag{5.5}$$

onde $\tau$ é o passo no tempo imaginário e $M$ é o número de *beads* do polímero. A equação anterior foi definida como variável discreta na matriz densidade no Capítulo 3. Para poder manter $\tau$ pequeno (aproximação primitiva) e acessar valores pequenos de $T$, é necessário que $M$ seja grande.

Neste sentido, uma pergunta importante é a seguinte. Quais devem ser os valores de $\tau$ e $M$ para obtermos uma boa aproximação para baixas temperaturas? De um lado é natural pensar em escolher um valor bastante pequeno de $\tau$ para que a aproximação primitiva à ação seja bastante boa. Em função da Eq. (5.5) isto implica em valores grandes de $M$ (~100-200). No entanto, na prática os resultados obtidos com os valores menores de $M$ foram melhores. O que ocorre é que não é adequado utilizar um número muito grande de *beads*. Neste caso, a amostragem se torna muito ineficiente, uma vez que muitas tentativas no algoritmo de Metropolis são rejeitadas. Outra interpretação é que, para baixas temperaturas, a interação entre os *beads* é cada vez mais forte, de tal forma que amostrar um *bead* não mudará de forma significativa a configuração em consideração, reduzindo a eficiência. As escolhas do número de *beads* acima produziram os melhores resultados

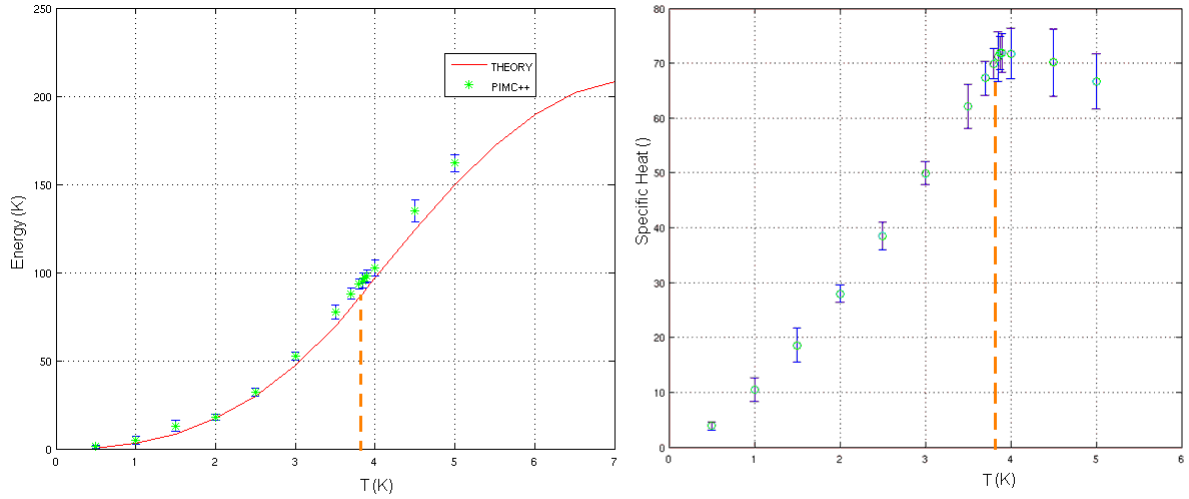



Figura 5.1: (esquerda) Simulações da energia total através do PIMC++ foram feitas para bósons livres para N=30 e uma temperatura crítica $T_c$=3.875K. (Direita) A capacidade térmica também é calculada observando uma singularidade perto da temperatura crítica, característico de um sistema de bósons. Linha tracejada indica a temperatura crítica.

em termos quantitativos (resultados convergidos) e de eficiência.

Os resultados dos cálculos estão apresentados na Figura 5.1. A parte de esquerda compara a energia por partícula em função da temperatura obtida com PIMC++ e os resultados analíticos. A concordância entre os resultados numéricos e analíticos é boa em geral. A parte da direita da Figura 5.1 mostra os dados obtidos com PIMC++ para o calor específico. Podemos observar uma clara singularidade perto da temperatura crítica. Não observamos uma singularidade significativa pelo fato do sistema considerado ser finito. A singularidade no calor específico existe apenas no limite termodinâmico.

## 5.2 Hélio Líquido

Com os resultados satisfatórios para o gás de bósons livres, focamos a atenção ao sistema de interesse: o $^4$He. Primeiramente, consideramos a fase líquida, que ocorre para pressões abaixo de

25 bars e temperaturas de entre 0 até 2.5 K. (Veja o diagrama de fase do $^4$He na Figura 1.1). O $^4$He, sendo um gás de bósons com interação, também apresenta uma temperatura crítica. Para temperaturas acima desta temperatura, o $^4$He é um gás quântico. Por outro lado, abaixo desta temperatura as propriedades quânticas se manifestam de uma forma exótica no nível macroscópico, exibindo propriedades de superfluidez e condensação de Bose– Einstein. O estudo das propriedades do $^4$He líquido usando PIMC foi feito muitos anos atrás por Ceperley[5]. Aqui queremos reproduzir alguns resultados para testar a eficiência do PIMC++ utilizando a ação de pares (Seção 4.2) baseado no potencial de Aziz, e comparar os resultados aos já publicados anteriormente. Para estas simulações utilizamos um passo temporal de $\tau = 0.0125\,K^{-1}$ e consideramos temperaturas entre 0.5 K e 2.5 K o usando números de *beads* variando entre 32 e 180.

### 5.2.1 Fração Superfluida

Uma das observáveis mais interessantes no caso do $^4$He líquido é a fração de condensado abaixo da temperatura crítica, pois é uma medida da quantidade de $^4$He superfluido. A fração do condensado é definida como a razão entre a densidade superfluida e a densidade total do $^4$He no estado líquido ($\rho_s/\rho$). Utilizando o PIMC++ calculamos a fração para sistemas de 10 e 32 partículas, respectivamente. As simulações foram feitas em condições de SVP (ver Nomenclatura).

A Figura 5.2 mostra os resultados obtidos nas simulações com 10 partículas, comparando-os a dados experimentais obtidos por experimentos de difração de nêutrons [**?**]. Para temperaturas abaixo de 1K o $^4$He pode ser considerado quase todo como superfluido. Para temperaturas maiores, no entanto, o comportamento é mais difícil de distinguir. Como é conhecido, para uma temperatura de 2.17 K (temperatura crítica experimental) o $^4$He tem uma componente superfluida muito pequena ($\rho_s \approx 0$). Podemos ver que para a simulação com 10 partículas, o valor nulo da fração de condensada aconteceria para uma temperatura significativamente acima de 2.5 K.

Os resultados da simulação melhoram consideravelmente quando o numero de partículas é au-

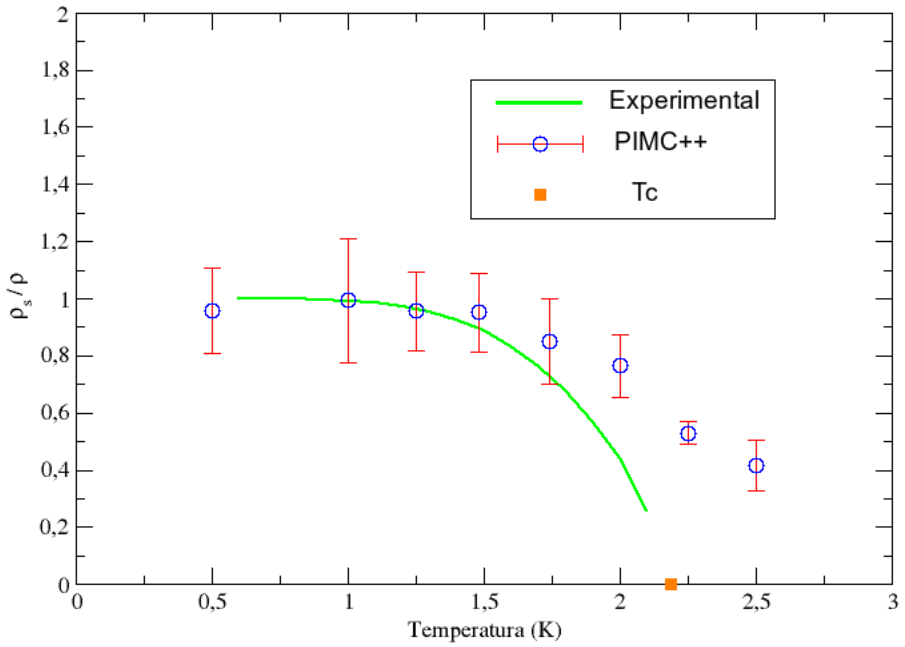



Figura 5.2: Fracão superfluida para 10 átomos de $^4$He, Nas condições de SVP. Círculos azuis (barra de erro vermelha): PIMC++. Linha verde: Resultado experimental [**?**]. Ponto laranja: Temperatura crítica Experimental.

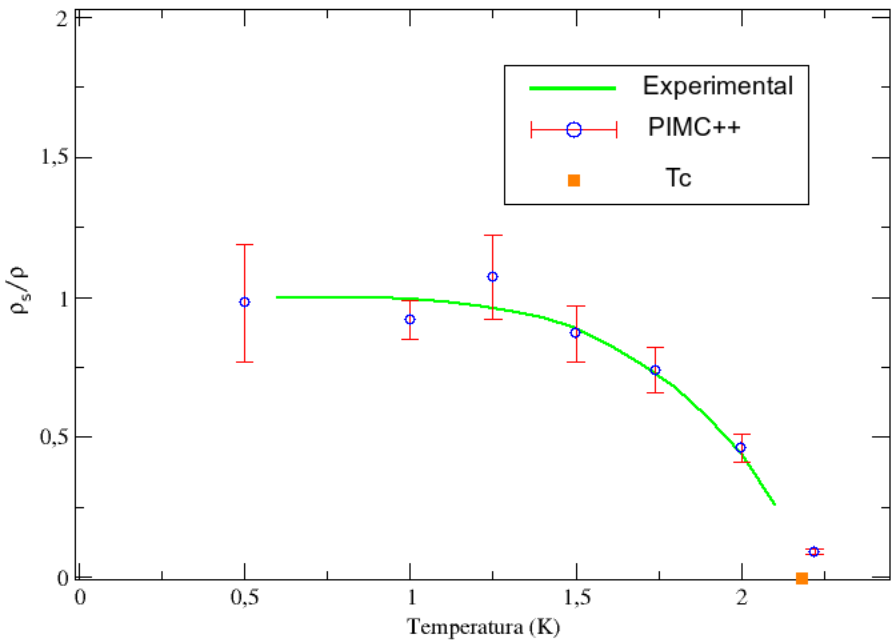



Figura 5.3: Fracão superfluida para 32 átomos de $^4$He, nas condições de SVP. Os resultados com 32 os resultados são consideravelmente melhores, já que é possível distinguir a temperatura crítica no hélio líquido. Círculos azules (barra de erro vermelha): PIMC++, Linha verde: Resultado experimental [**?**]. Ponto laranja: Temperatura crítica.

mentado para 32. Os resultados, para as mesmas condições de densidade e temperatura, são mostrados na Figura 5.3. Neste caso a concordância com dados experimentais é boa, prevendo uma temperatura crítica muito próximo do valor experimental.

### 5.2.2 Fator de Estrutura e Correlação de Pares

As funções de correlação de pares e sua transformada de Fourier, conhecido como o fator de estrutura, são grandezas relacionadas à distribuição microscópica dos átomos no $^4$He. A função de correlação de pares está relacionada à probabilidade de encontrar um átomo de $^4$He a uma dada distância até outro. Por outro lado, o fator de estrutura descreve como o sistema espalha radiação incidente. A Figura 5.4 mostra os resultados obtidos para estes observeis utilizando uma célula

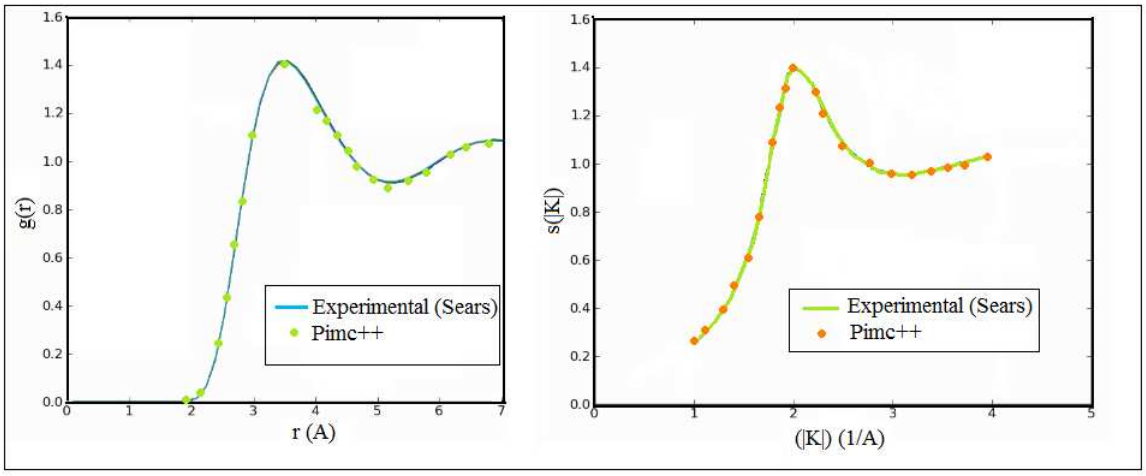



Figura 5.4: Função de correlação de pares e o fator de estrutura para 64 átomos de hélio ( densidade de SVP). Linhas continuas: Resultado experimental [21].

computacional com 64 átomos para uma temperatura de 1.25 K e uma densidade de 0.02182Å$^{-3}$, utilizando $\tau = 0.0125\ K^{-1}$. Comparação com dados experimentais [21] demonstra uma descrição excelente dos cálculos PIMC no que diz respeito às propriedades estruturais do $^4$He líquido.

### 5.2.3 Observando as Trajetórias para $^4$He Líquido

O Pathvis++ é uma ferramenta utilizada para visualizar o comportamento das partículas ao longo de uma simulação PIMC. Com ela é possível observar o $^4$He líquido abaixo e acima da temperatura crítica, visualizando os polímeros na caixa de simulação. Na Figura 5.5 (A) mostramos uma configuração de 32 átomos de $^4$He a $1K$ com 40 *beads* confinados a um volume de 1466Å$^3$. Inicialmente, os átomos foram colocados numa estrutura BCC (Body Centered Cubic). Nesta configuração inicial é possível distinguir os polímeros pois eles estão arranjados numa estrutura cristalina.

A Figura 5.5 **(A)** mostra a configuração após os primeiros $10^3$ passos MC. Esta configuração ainda está longe do equilíbrio, e todas as partículas ainda estão distinguíveis. A condição de equilíbrio é atingida após $20 \times 10^3$ passos MC, chegando a configurações do tipo mostrado na

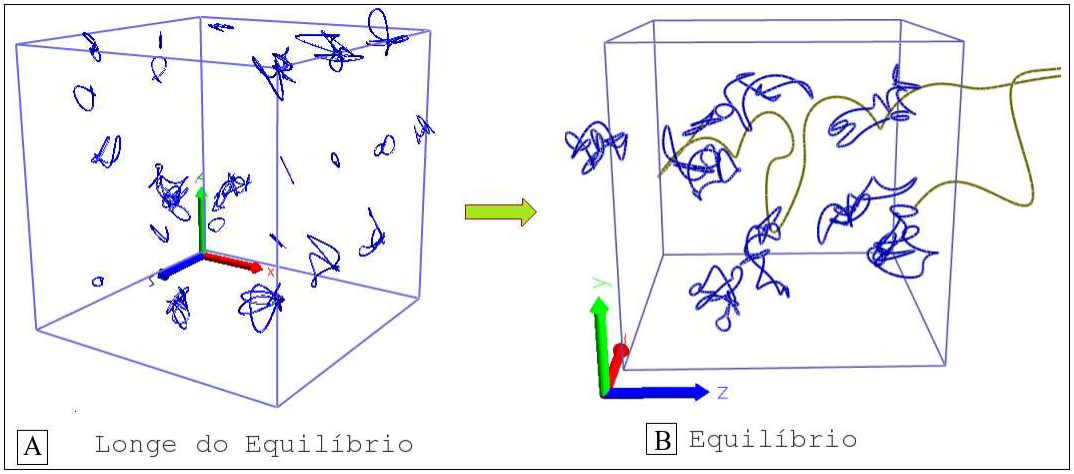



Figura 5.5: **A:** 32 átomos de $^4$He para uma temperatura de 1K e densidade de SVP. 1000 passos de Monte carlo após da condição inicial **B:** Na condição de equilíbrio (20000 passos de Monte Carlo) os efeitos de exchange são mais óbvios, os polímeros viram cada vez maiores na configuração de anel de polímero. O polímero amarelo aberto representa a superfluidez apresentada nesta temperatura.

Figura 5.5 **(B)**. Nesta condição, os efeito*s* estatísticos são importantes, o que se reflete no *exchange* entre os polímeros. Além disso, a curva amarela revela uma manifestação da superfluidez na fase líquida, representado por um polímero que "dá uma volta" na caixa de simulação. A medida que a temperatura abaixa mais, o número de polímeros que dão volta na caixa de simulação aumenta devido ao fato de todo o $^4$He se tornar superfluido. A fração superfluida está relacionada ao número de vezes que o polímero amarelo atravessa a "caixa de simulação". De fato, a fração é proporcional a $\langle W^2 \rangle$, que é o numero de *wrappings* (voltas na caixa ) ao quadrado e $\langle \cdots \rangle$ é a media sobre todas as configurações abertas do polímero amarelo [5].

## 5.3 $^4$He Sólido: Fase HCP

Finalmente, após as simulações do $^4$He na sua fase líquida, focamos às propriedades elásticas do $^4$He sólida na estrutura *hcp*. Neste caso os polímeros ficarão ordenados em uma estrutura cristalina HCP. Isto é mostrado na Figura 5.6 (A) e (B), que apresentam configurações de caixas de simulação com 32 e 96 partículas, respectivamente, após a equilibração numa temperatura de

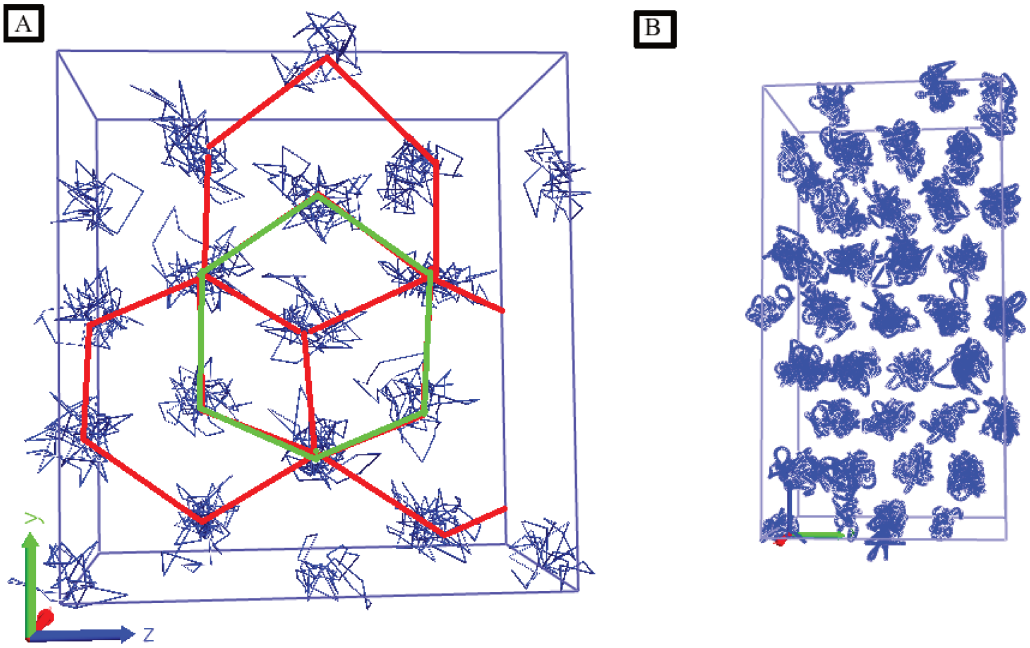



Figura 5.6: $^4$He Sólido na fase HCP : para (a) 32 átomos e (b) 96 átomos. *Beads* M=40

1 K (com 40 *beads*). O padrão hexagonal está claramente visível.

### 5.3.1 Constantes Elásticas

Em seguida, prosseguimos para determinar as constantes elásticas do $^4$He sólido na estrutura *hcp* na temperatura de 1 K para 3 volumes molares: 19 cm$^3$, 20 cm$^3$ e 21 cm$^3$ com razão $c/a = 1.633$. Utilizamos uma caixa com 180 átomos, $\tau = 0.025\,K^{-1}$e $M = 40$. Para determinar as constantes, realizamos uma sequencia de simulações onde submetemos a caixa de simulação a 6 diferentes tipos de deformação $\epsilon_{kl}$. Em cada uma destas simulações, apenas uma das 6 elementos do tensor deformação é diferente de zero. Desta maneira, através da Eq. (2.4) é possível medir diretamente uma constante elástica através da relação linear.

Para ilustrarmos este procedimento, consideramos o caso no qual sujeitamos a caixa a uma deformação tipo $\epsilon_{11}$. Além da caixa original (ou seja, sem deformação) determinamos o tensor tensão para as caixas deformadas em -2%, -1%, +1% e +2%. A Figura 5.7 mostra a componente $\sigma_{33}$

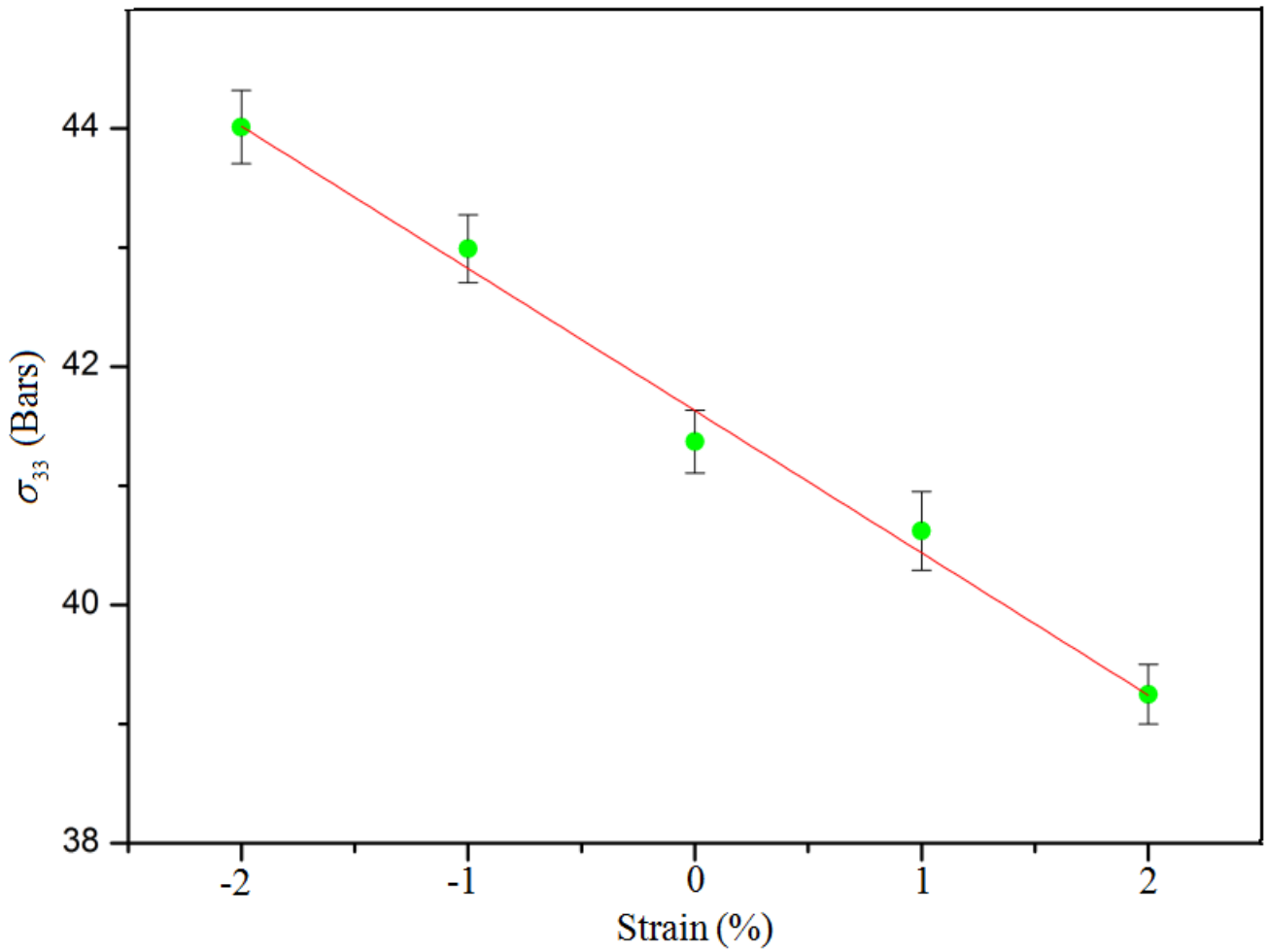



Figura 5.7: Cálculo da componente $\sigma_{33}$ do tensor tensão para pequenas deformações que variam entre -2% e +2% associados à componente $\epsilon_{11}$ .

para estes casos, onde as barras de erro foram calculados por meio do algoritmo do *data bunching* (Apêndice B). Como esperado, a componente demonstra um comportamento linear em função da magnitude da deformação. A inclinação da linha reta que passa pelos pontos então determina a constante elástica $c_{3311} = c_{13} = \frac{\sigma_{33}}{\epsilon_{11}}$ .

Repetimos o mesmo procedimento para cada um dos 6 modos de deformação, medindo todas as componentes do tensor tensão. Em seguida, para cada componente da deformação $\epsilon_{kl}$ são feitos 6

gráficos das componentes do tensor tensão $\sigma_{ij}$ em função da magnitude da deformação imposta. Desta maneira, encontramos 36 constantes elásticas. No entanto, existem apenas 5 constantes elásticas independentes na estrutura HCP. Desta forma, muitas das 36 constantes são iguais a zero e existem relações de simetria entre as constantes diferentes de zero[12]. Em todos os casos, o conjunto de 36 constantes elásticas obedece as relações de simetria ($c_{11} = c_{22}$, $c_{44} = c_{55}$, $c_{13} = c_{23}$, $c_{66} = (c_{11} - c_{12})/2$) dentro da barra de erro, demonstrando a consistência dos resultados. Desta maneira obtivemos as 5 principais constantes independentes $c_{11}$, $c_{33}, c_{44}$, $c_{66}$ e $c_{13}$ em função do volume molar. Os resultados são mostradas na Figura 5.3.1, junto com resultados experimentais de Crepeau, Frank e Wanner [22] e Greywall [13]. Uma comparação mostra que os resultados obtidos com PIMC demonstram, em geral, uma concordância muito boa com os dados experimentais. Principalmente os resultados para as constantes $c_{11}$ e $c_{33}$ mostram uma excelente concordância com os dados experimentais, ambos sendo iguais dentro das barras de erro. Os resultados para o módulo de cisalhamento $c_{44}$ também são bons, com desvios de no máximo 10%. Já para a constante $c_{66}$ observamos que os resultados obtidos com PIMC subestimam de forma sistemática os valores experimentais em aproximadamente 50 Bar. No entanto, a maior discrepância existe para a constante $c_{13}$ , mostrando uma diferença entre teoria e experimento de 100% para um volume molar de 20.97 cm$^3$.

Uma interpretação destes resultados não é fácil. De um lado, a concordância boa para $c_{11}$ , $c_{33}$ e $c_{44}$ sugere que o potencial de Aziz providencia uma boa descrição das propriedades elásticas do $^4$He sólido na fase *hcp*. Por outro lado, as discrepâncias para $c_{13}$ e $c_{66}$ levantam dúvidas. Neste contexto, é interessante notar que, apesar destas discrepâncias, os resultados obtidos com PIMC obedecem a relação [13]$c_{13}+c_{33} = 2(c_{11}-c_{66})$ e o seu equivalente $c_{11}+c_{12} = c_{33}+c_{13}$ dentro da barra de erro. A satisfação desta relação indica que a razão $c/a$ do sistema não depende do volume. De fato, esta propriedade é observada também nos dados experimentais, com as constantes elásticas obedecendo estas relações. Isso tudo indica que, embora o modelo de Aziz capture as características fundamentais das propriedades elásticas do $^4$He na fase *hcp*, o modelo falha na descrição específica

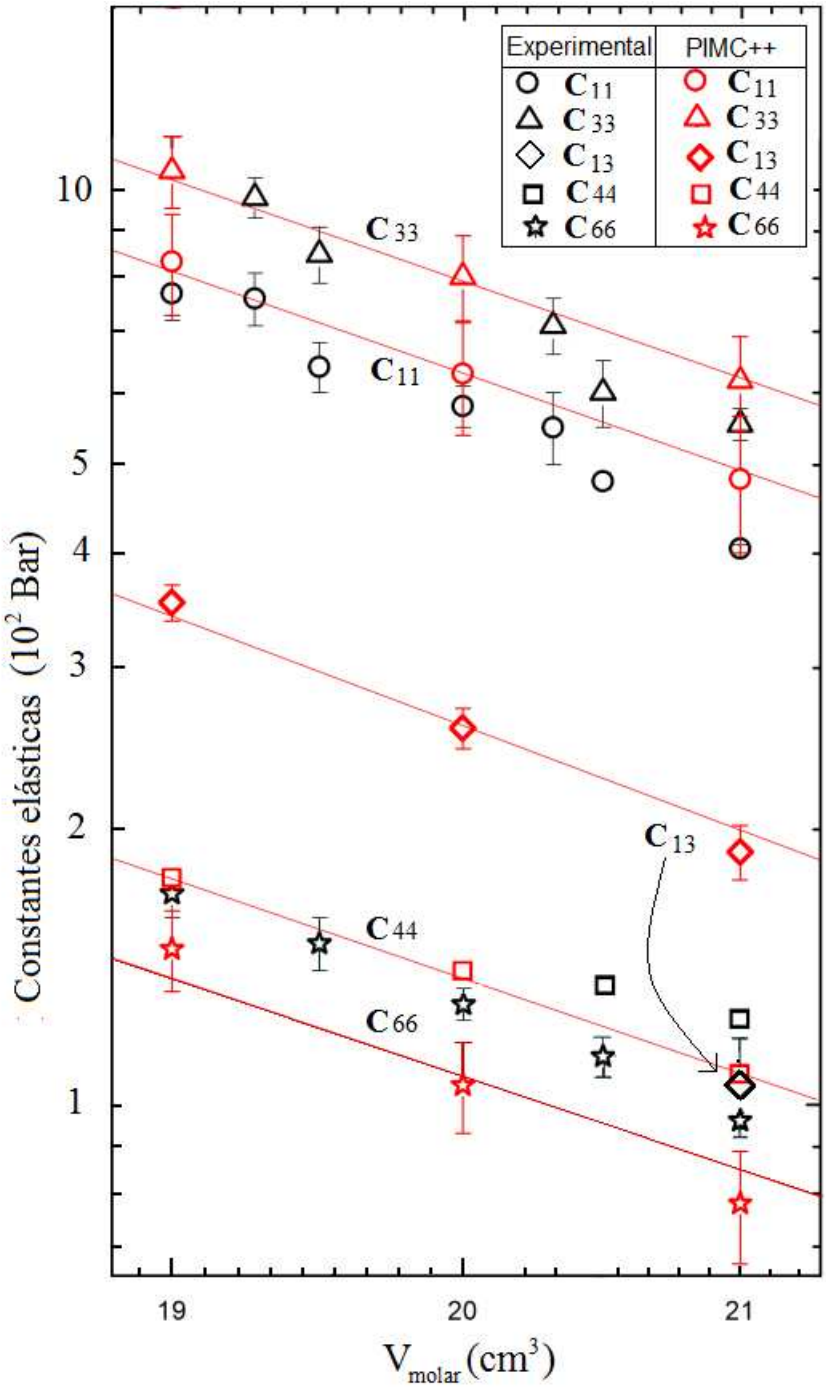



Figura 5.8: Constantes elásticas em função do volume molar. Resultados obtidos com PIMC (símbolos vermelhos) e dados experimentais (símbolos pretos).

da resposta a deformações paralelas ao plano basal representadas pelas constantes elásticas $c_{12}$, $c_{13}$ e $c_{66}$.

# Capítulo 6

# Conclusões

O principal objetivo desta Dissertação de Mestrado foi aplicar o método PIMC para determinar as constantes elásticas do $^4$He sólido na sua fase *hcp*. Estas propriedades são muito importantes por estarem envolvidas num possível novo estado da matéria que foi descoberto no $^4$He sólido: a fase supersólida. Para realizar este objetivo, empregamos o pacote computacional PIMC++, que é uma implementação do método PIMC na linguagem C++, desenvolvido no grupo do Prof. David Ceperley. Primeiro realizamos testes básicos, calculando a energia total e a capacidade térmica para bósons livres, para as quais existem resultados exatos. Em seguida, consideramos a fase líquida do $^4$He, determinando propriedades como a energia, a fração de condensado e a densidade superfluida para o $^4$He líquido abaixo de 4K às condições de pressão de vapor saturado. Além disso, determinamos a função de correlação de pares e o fator de estrutura. Todas as propriedades apresentam boa concordância com dados experimentais.

Após estes testes iniciais, determinamos as propriedades elásticas do $^4$He sólido na sua fase *hcp* descrito pelo potencial de pares de Aziz. Para realizarmos isso, implementamos o esquema de Parrinello e Rahman para permitir a utilização de células computacionais não-ortorrômbicas no pacote PIMC++. Além disso, desenvolvemos e implementamos a expressão para a observável tensorial tensão na linguagem de integrais de trajetória. Após estes desenvolvimentos técnicos,

determinamos as constantes elásticas através de uma série de deformações de extensão/compressão e de cisalhamento, determinando o estado de tensão interno correspondente. Depois, usando a definição em termos da relação linear entre tensão e deformação, calculamos as constantes elásticas. Os resultados obtidos para 3 diferentes densidades e uma temperatura de 1 K demonstram que o modelo de Aziz captura as características fundamentais das propriedades elásticas do $^4$He na fase *hcp*, mas que ele falha na descrição da resposta a algumas específicas.

Além dessa caracterização do modelo de Aziz para a descrição das propriedades elásticas do $^4$He na fase *hcp*, o trabalho desta trabalho tem como resultado principal a derivação e implementação da observável tensão no formalismo de integrais de trajetória para a matriz densidade. Com isso, ampliamos os recursos do PIMC++, providenciando uma ferramenta que, possivelmente, permitirá a determinação das constantes elásticas a temperaturas da ordem de 0.1 K, onde a fenomenologia da supersolidez se apresenta experimentalmente [10].

# Apêndice A

## Integral de Trajetória de Feynman.

### Postulados

Uma das formulações alternativas da mecânica quântica é baseada no formalismo de integrais de trajetória de Feynman [23]. A formulação é muito útil porque ela trata a ação clássica em lugar da função de onda. Isto é muito vantajoso para sistemas como o He em que a função de onda exata não pode ser obtida por meios analíticos e a priori é mais fácil trabalhar com a ação clássica do que por exemplo, com função de onda tentativa. A ação clássica para dois corpos é conhecida de forma fechada. Em contraste, o problema de solucionar a equação de Schrödinger e obter uma solução analítica para a função de onda não é possível devido à natureza do potencial [4].

Ao contrario de outras teorias da mecânica quântica, o formalismo de integrais de trajetória de Feynman permite fazer um isomorfismo clássico, obtendo assim uma visualização mais adequada dos fenômenos complexos na teoria de muitos corpos e também da dinâmica da simulação.

O formalismo de integrais de trajetória de Feynman [24] é baseado em três postulados fundamentais:

1. A **probabilidade** de uma partícula ir do evento $a = (x_0, t_0)$ até o evento $b = (x_M, t_M)$ é o quadrado da amplitude, $K(a, b)$. Ou seja

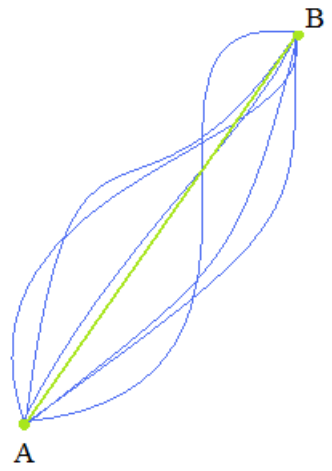



Figura 6.1: Quânticamente, todas as trajetórias vão contribuir na amplitude total, mas com uma fase diferente. Classicamente, só a trajetória obtida pelo principio de minima ação é relevante.

$$p(a,b) = |K(a,b)|^2. \tag{6.1}$$

2. A **amplitude** é a soma da contribuição de $\phi[x(t)]$ devido a cada trajetória, ou seja

$$K(a,b) = \sum_{\forall - trajetórias} (\phi[x(t)])\,. \tag{6.2}$$

3. A **contribuição devido a cada trajetória** tem uma fase proporcional ao **S** clássica.

$$\phi\left[x(t)\right] = \exp\left(\frac{i}{\hbar} S_c[x(t)]\right). \tag{6.3}$$

A ação clássica é definida como , $S_C = \int dt \ell(x, \dot{x}, t)$. Onde $\ell$ é a densidade lagrangiana.

Classicamente só uma trajetória é relevante, a qual é obtida pelo princípio de minima ação[1].

[1]Esta é uma trajetória especial para a qual S é um extremo . Ao fazer mudanças a primeiro ordem no caso desta ação, ela não mudará.)

Conforme os postulados anteriores, cada uma das amplitudes de cada trajetória contribuem na amplitude de probabilidade total na mesma quantidade, porém com diferentes fases, posto que cada trajetória tem uma ação característica $S(x_i(t))$, (Eq. Eq. 6.3). Devido ao fato que ação clássica ser muito major que $\hbar$, o fator da exponencial na amplitude de probabilidade vai oscilar muito rápido e as trajetórias vão-se cancelar pela interferência destrutiva, ficando assim só uma trajetória: a trajetória clássica.

Nesta formulação o tempo é uma variável contínua independente. Agora vamos supor que o tempo é dividido em $M$ passos de largura $\tau$, tornando-se uma variável discreta $\left(\tau = \frac{t_M - t_0}{M}\right)$. Para cada valor $t_m$ $(0 \leq m \leq M)$, teremos seu correspondente valor $x_m$. A partir do conjunto $(x_1, x_2, \cdots, x_{M-1})$ construímos uma trajetória discreta conectando todos os pontos $(x_m, t_m)$ pelo meio de linhas retas (com $a = (x_0, t_0)$ e $b = (x_M, t_M)$ fixos). Figura 3.1.

Baseados nas Eq. 6.2 e a Eq. 6.3, além usando o fato que o tempo foi tornado a uma variável continua, temos

$$K = \sum_i \left[\exp\left(\frac{i}{\hbar} S_c[x_{i+1}, x_i, \tau]\right)\right]. \tag{6.4}$$

A ideia de discretizar o tempo é para calcular a ação de forma clássica. Porém, como originalmente o tempo é uma variável contínua. No limite quando$\tau \to 0$ , as trajetória se tornam continuas. Assim a amplitude de probabilidade (Eq. 6.4) se torna

$$K = \mathrm{Lim}_{\tau \to 0} \left(\frac{2mi\hbar}{mM}\right)^{-1/2} \int\int \cdots \int \left[\exp\left(\frac{i}{\hbar} S[x_{i+1}, x_i, \tau]\right) dx_1 dx_2 \cdots dx_{M-1}\right]$$

.

Se a densidade lagrangiana do sistema é escrita como $\mathcal{L} = T - V$. Onde $T$ é a energia cinética e $V$ a energia potencial. A ação $s[a, b] = \int_{t_a}^{t_b} \mathcal{L}(x;t) dt$ é escrita como

$$S(x_{i+1}, x_i) = \tau \left[ \frac{m}{2} \left( \frac{x_{i+1} - x_i}{\tau} \right) - V(x_{i+1}) \right]. \tag{6.5}$$

A densidade lagrangiana é da forma $\mathcal{L}(x, \dot{x}, t) = \frac{m}{2}\dot{x}^2 - V(x)$.

## Conexão com a Mecânica Estatística

Suponhamos um sistema quântico caracterizado pela função de onda $\psi(x)$, a qual pode ser escrita como uma combinação lineal de autofunções do sistema $\varphi_k(x)$ e auto energias $E_k$. Elas formam um conjunto completo e ortonormal e satisfaz a equação de Schrödinger, ou seja

$$\psi(x, 0) = \sum c_k \varphi_k(x, 0); \tag{6.6}$$

$$\langle k | k' \rangle = \delta_{kk'} \quad ; \sum_k |k\rangle\langle k| = \hat{1}; \tag{6.7}$$

$$\mathcal{H}|k\rangle = E_k|k\rangle. \tag{6.8}$$

A evolução temporal do estado $\psi(x, 0)$ até o estado $\psi(x, t)$ pode ser feito através do propagador o "kernel" da mecânica quântica [25], isso é

$$\psi(x, t) = \int dx_0 K(x, t; x_0, t_0)\psi(x_0, t_0). \tag{6.9}$$

Na representação das coordenadas,

$$K(x, t; x_0, t_0) = \langle x | exp \left( -i \frac{\mathcal{H}}{\hbar}(t - t_0) \right) | x_0 \rangle. \tag{6.10}$$

Vamos fazer três perguntas a respeito de nossa situação:

1. Qual é a densidade de probabilidade de se encontrar uma partícula em uma posição x?

A densidade de probabilidade será

$$p(x) = \varphi^*(x)\varphi(x)dx. \tag{6.11}$$

2. Agora, o que acontece com esta probabilidade quando o sistema é colocado em um reservatório térmico a uma temperatura $T$?

Em equilíbrio térmico, uma partícula ocupa um estado de energia $k$ com probabilidade de Boltzmann proporcional a,

$$p_k = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{E_k}{K_B T}\right). \tag{6.12}$$

Agora qual é a densidade de probabilidade de se encontrar a partícula em um nível de energia na posição x?

A densidade de probabilidade será o produto das duas probabilidades anteriores

$$p_k(x) = \frac{1}{Z}\exp\left(-\frac{E_k}{K_B T}\right)\varphi^*(x)\varphi(x). \tag{6.13}$$

Porém os níveis de energia $E_k$ e as funções de onda $\varphi_k(x)$ do sistema em geral são muito complicadas de se encontrar e muitas vezes não são conhecidas. Por isso a informação quântica não será importante. Para isso, vamos trabalhar com a parte diagonal da matriz densidade. Então a probabilidade de que a partícula esteja na posição $x$, independente de sua energia, é dada por

$$\rho(x,\beta) = \frac{\sum_k \mathrm{e}^{-\beta E_k}\varphi_k(x)\varphi_k^*(x)}{Z}. \tag{6.14}$$

A expressão anterior é uma generalização da distribuição de Boltzmann da mecânica Estatística.

A expressão Eq. 6.13 é conhecida como a matriz densidade diagonal.

De fato as perguntas anteriores foram feitas no sentido de ver a semelhança entre as probabilidades da mecânica quântica e a mecânica estatística. Olhando a expressão do *kernel* Eq.6.10 e a expressão da matriz densidade diagonal Eq.6.14, de fato são a mesma expressão fazendo a seguinte mudança de variável:

$$\beta = \frac{1}{K_B T} = \frac{i}{\hbar}(t - t_0). \tag{6.15}$$

A transformação anterior faz a conexão entre a mecânica quântica e a mecânica estatística no formalismo de tempo imaginário, Eq.6.15.

A função partição é obtida como

$$Z = \int dx K(x = x_0; t, t_0) = \int dx \rho(x = x). \tag{6.16}$$

A partícula livre e um potencial de interação tipo oscilador harmônico são os únicos problemas que podem ser resolvidos de maneira fechada. Como exemplo considere o *kernel* ou propagador da partícula livre[24]

$$K(x, t; x_0, t_0) = \sqrt{\frac{m}{2\pi i\hbar(t - t_0)}} exp\left(\frac{im(x - x_0)^2}{2i\hbar(t - t_0)}\right). \tag{6.17}$$

e fazendo a transformação no tempo imaginário (Eq. 6.15), é possível obter direitamente a matriz densidade para este sistema, o seja,

$$\langle x|\rho|x_0\rangle = \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2\pi\beta}} exp\left(\frac{-m(x - x_0)^2}{2\hbar^2\beta}\right). \tag{6.18}$$

Para o oscilador harmônico também é possível obter a matriz densidade através do *Kernel* deste sistema.

Como conclusão o Kernel da mecânica quântica e a amplitude de probabilidade de Feynman (Eq.6) são equivalentes.

# Apêndice B

## Análises do Erro Numa Cadeia de Markov:

### O algoritmo de *Data Bunching*

O erro para um conjunto de dados não dependentes basicamente é calculado como a razão entre o desvio padrão e $\sqrt{N}$ (N é o número total de dados). Porém em nosso algoritmo com o PIMC++ trabalhamos com dados que são correlacionados. A forma de calcular o erro é por meio do algoritmo de *Bunching Data*. A ideia deste algoritmo é produzir conjuntos de dados ou (bunches) de tamanho 2, ou ideal seria ter um numero de dados total N igual a uma potência de dois. Depois em cada iteração calculamos o error aparente (erro para dados não dependentes) como se os dados fossem não dependentes. O valor médio permanece igual. Um exemplo é dado na Figura. 6.

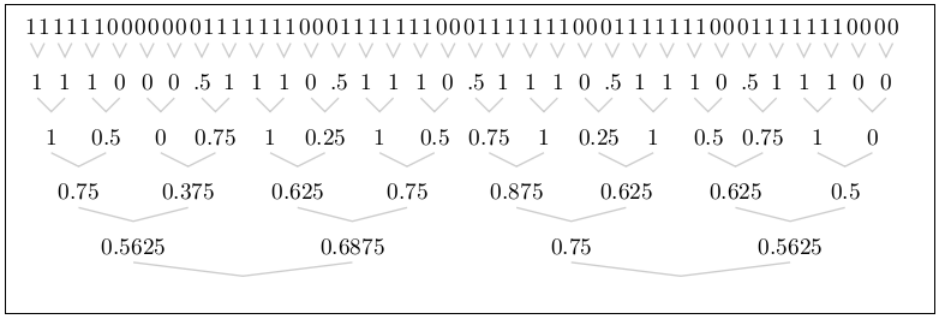



Figura 6.2: Bunching data para N=$2^6$ dados: Quatro iterações aplicadas a um conjunto de 64 dados inicialmente correlacionados.

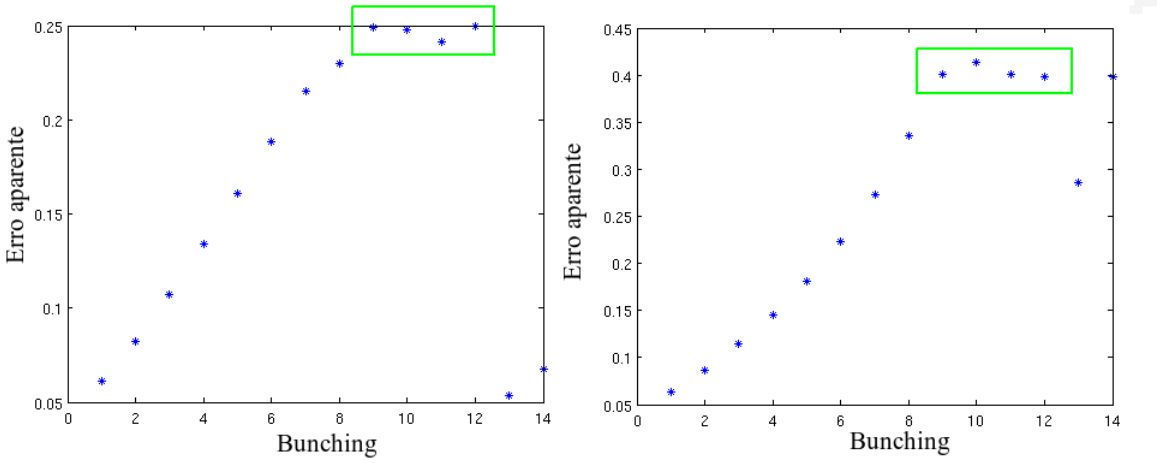



Figura 6.3: Bunching data para os erros obtidos no cálculo das constantes elásticas: Todos os erros das constantes elásticas foram obtidos pelo algoritmo de Bunching data. O erro verdadeiro ocorre, quando o erro aparente não muda respeito às demais iterações garantindo assim que os dados não são mais correlacionados.

O algoritmo de *bunching* permite que os dados sejam cada vez mais não dependentes entre eles (quando o número de interações aumenta ). Assim o erro aparente será cada vez menos correlacionado e se aproxima ao erro verdadeiro da cadeia de Markov. Quando os dados são correlacionados eles afetam ao seus vizinhos e o erro aparente depende do erro anterior. Quando fazemos um gráfico do erro aparente em função do numero de iterações e este erro não muda com respeito ao número de interações, eles atingem uma condição de uniformidade e os dados agora são não correlacionados, posto que o erro não depende agora do seu vizinho anterior.

Na figura 6 é mostrado o análises pelo método de *Bunching* data para as nossas simulações que foram mostradas na seção de resultados. Em particular na Figura 6 é mostrado este análises para o cálculo de erros das constantes elásticas.

# Apêndice C

## Propriedades Não-Diagonais: Distribuição de Momento

Nos anos de 1938 Londo supôs que a transição superfluido era análoga à transição que acontece em um gás ideal de Boes–Einstein. Uma fração finita de partículas vai ocupará o estado de momento zero. Em outras palavras, partículas com um forte potencial repulsivo se comportarão como partículas livres que não precisam de nenhum trabalho para ficar no estado base.

No $He^4$ que é um gás de boons interagente pelo meio do potencial tipo Aziza [4], a temperatura de transição para o condensado de Boes-Einstein e para a superfluidez é a mesma (aproximadamente $2.17K$). Porém, para temperatura zero, tem uma diferença muito importante: No caso do hélio só o $8\pm2\%$ das partículas vão se condensar no estado fundamental de energia, por enquanto que nesta mesma temperatura todo o hélio é superfluido. A distribuição de momentos é um observável que da conta da densidade de partículas com momento $\hbar k$ no estado $k\rangle$. Um caso muito interessante é no Condensado de Boes–Einstein. Aqui é conhecido que uma fração finita de partículas vai ocupar o estado de momento zero ($k = 0$). Nós temos a matriz densidade escrita em coordenadas posto que esta representação é mais natural para as integrais de trajetória. Agora a informação sob a distribuição dos momentos está contida na parte não diagonal da matriz densidade. A fração condensada é definida como a transformada de Fourier da parte não diagonal da matriz densidade.

Esta fração é definida como a densidade de hélio superfluido dividida pela densidade total ($\rho_s/\rho$),

onde $\rho$ é a suma da densidade superfluida ($\rho_s$) e a densidade normal ($\rho_n$). Isto é baseado no modelagem de dois fluidos da superfluidez. [3]. A densidade de probabilidade de observar um só átomo com momento $k$ é definida como

$$n_k = \frac{1}{\Omega(2\pi)^d} \int dr_1 dr_1^{'} \exp\left(-ik(r_1 - r_1^{'})\right) n(r_1, r_1^{'}) \tag{6.19}$$

que não é outra coisa que a transformada de Fourier da matriz densidade não diagonal, onde $n(r_1, r_1^{'})$ é a matriz densidade de uma só partícula, ou seja

$$n(r_1, r_1^{'}) = \frac{\Omega}{Z} \int dr_2 \cdots dr_N \rho(r_1, r_2, \cdots, r_N, r_1^{'}, r_2 \cdots, r_N, \beta) \tag{6.20}$$

As condições de contorno periódicas são tidas em conta numa célula de volume $\Omega$ , $n_k$ e $n(r, r')$ são normalizados ($\int drn(r, r) = \Omega$ e $\int dkn_k = 1$). De acordo com Eq. 6.19, a distribuição de momento é a transformada de Fourier da parte não diagonal da matriz densidade. As trajetórias que tem sido usadas até agora se fecham na posição inicial do seu mesmo polímero (Anel de polímero). Este tipo de trajetórias já não podem ser usadas para calcular a distribuição de momento, uma vez que agora nós estamos trabalhando com elementos não diagonais da matriz densidade.

Para obter a informação de uma observável no espaço de momento, não podem ser feitas as simulações no espaço de coordenadas. Então, para fazer simulações no espaço de momento, temos que tirar a restrição de que os átomos (ou cadeia de polímero) se fecham em suas posições iniciais.

O método pela qual é calculada matriz densidade de uma só partícula é a amostragem de trajetórias com uma distribuição de probabilidade

$$\pi_n(R, r'_1) = \frac{1}{Z'} \rho(r_1, r_2, \cdots, r_N, r'_1, r_2, \cdots, r_N, \beta) \tag{6.21}$$

$Z'$ é uma nova constante de normalização e $r$ e $r'$ são variáveis dependentes. A simulação agora

será feita com $(N-1)$ *anéis de polímero* mais *um polímero linea*r. Olhando para Eq (6.20) e Eq. (6.21) (as matrizes densidade e a distribuição de probabilidade são calculadas em $r_1$ e $r_1$'). A parte diagonal da matriz densidade é representada como os $2(N-1)$ anéis de polímero, e a parte não diagonal é representada como um polímero linear.

# Referências Bibliográficas


[1] E. C. Svensson, "Pair correlations and the condensate fraction in superfluid 4he," *Phys. Rev. Lett*, vol. 43, no. 27, pp. 2009–2012, 1979.

[2] D. M. Ceperley, "Simulation of quantum many-body systems by path integral methods." *Phys.Rev.B*, vol. 30, no. 5, pp. 2555–2568, September 1984.

[3] J. Wilks, *An introduction to Liquid Helium.* Oxford university Press, 1970, vol. 1.

[4] L. Landau, "Theory of the superfluid of helium ii," *Phys.Rev.Lett*, vol. 60, pp. 356–358, Aug. 1941.

[5] R. A. Aziz, "An acurrate intermolecular for helium." *J. Chem. Phys.*, vol. 70, no. 9, pp. 4330–4343, May 1979.

[6] D. M. Ceperley, *Rev. Mod. Phys.*, vol. 67, no. 2, April 1995.

[7] E. Kim *et al.*, "Observation of superflow in solid helium," *Science*, no. 305, p. 1941, Feb. 2009.

[8] A. f. Andreev and l. M. Lifshitz, "Quantum theory of defets in crystals," *Sov. Phys.*, vol. JETP 29, pp. 1107–1113, 1969.

[9] A. C. Clark, J. T. West, and M. H. W. Chan, "Nonclassical rotational inercia in helium crystals." *Phys. Rev. Lett*, vol. 99, no. 135302, 2007.

[10] B. Sebastien, "The enigma of supersolidity," *Nature*, vol. 464, March 2010.

[11] J. Day and J. Beamish, "Low temperature shear modulus changes in solid he4 and the conection to supersolidity," *Nature*, vol. 450, no. 6, December 2007.

[12] R. Pessoa, S. A. Vitielo, and M. De Koning, "Dislocation mobility in a quantum crystal: The case of solid 4he," *Phys. Rev. Lett*, vol. 104, no. 085301, Feb. 2010.

[13] A. Kelly and G. Groves., *Crystallography and Crystal Defects.* Addison-Wesley Pub.Co, 1970.

[14] D. S. Greywall, "Elastic constants of hcp 4he," *Phys. Rev. B*, vol. 16, no. 11, pp. 5127–5128, December 1971.

[15] M. Parrinello and A. Rahman, "Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study," *Phys. Rev. Lett*, vol. 45, no. 14, pp. 1196–1199, 1980.

[16] M. Tuckerman, *Statistical Mechanics. Theory and Molecular Simulation.*, 1st ed. Oxford University Press., 2010, vol. 1.

[17] K. P. Esler, "Advancements in the path integral monte carlo method for many-body quantum systems at finite temperature." Ph.D. dissertation, Massachusetts Institute of Technology, MIT, 1999.

[18] W. Krauth, *Statistical Mechanics Algorithms and Computations.* Oxford university Press, 2006.

[19] N. Metropolis, A. Roenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, "Metropolis," *J. Chem. Phys*, vol. 21, 1087.

[20] R. Fye, "Study of trotter-like approximations," *Journal of statistical physics*, vol. 43, no. 5-6, 1986.

[21] L. A. Fetter and D. J. Walecka, *Quantum Theory of Many-Particle Systems*, D. Publications., Ed. McGraw-Hills., 2003.

[22] J. P. Frank and R. .Wanner., "Elastic constants of hcp he4," *Phys.Rev.Lett*, vol. 25, no. 6, August 1970.

[23] R. P. Feynman, "Space-time approach to non-relativistic quantum physics." *Rev. Mod. Phys.*, vol. 20, no. 2, pp. 367–387, Apr. 1948.

[24] R. Feynman, *Statistical Mechanics.* McGraw-Hill, New York: ., 1965.

[25] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics.* Addison-Wesley Pub.Co, 1994.