

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física *Gleb Wataghin*

**Teorias Variacionais dos Sistemas
formados por átomos de ^4He**

Dissertação de Mestrado

Marcelo Augusto dos Reis
orientador: Prof. Dr. Silvio A. S. Vitiello

Campinas-SP
Fevereiro de 2008

Este exemplar corresponde
à redação final da Dissertação
de Mestrado defendida
pelo aluno Marcelo A dos
Reis e aprovada pela
comissão julgadora
Silvio A. S. Vitiello
1/4/2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

R277t

Reis, Marcelo Augusto dos
Teorias variacionais dos sistemas formados por átomos de
4He / Marcelo Augusto dos Reis. – Campinas, SP : [s.n.], 2008.

Orientador: Silvio Antonio Sachetto Vitiello.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1
2
3
4

1. Método variacional de Monte Carlo. 2. Supersólido.
I. Vitiello, Silvio Antonio Sachetto. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

5

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Variational theories of systems of 4He atoms
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Variational Monte Carlo Method
 2. Supersolid
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**
Prof. Silvio Antonio Sachetto Vitiello
Prof. Maurice de Koning
Prof. Rogério Custódio
- **Data da defesa:** 29.02.2008
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE Mestrado de **MARCELO AUGUSTO DOS REIS – RA 009258** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 29 / 02 / 2008.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Silvio Antonio Sachetto Vitello (Orientador do Candidato)
DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Rogério Custódio - IQ/UNICAMP

Prof. Dr. Maurice de Koning - DFMC/IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

Agradeço à minha família por todo o apoio concedido durante a minha vida. Aos meus amigos, em especial ao Guto e a Maria pelas horas de descontração em que passamos juntos.

Carinhosamente agradeço à Stela pelo apoio incondicional me oferecido da última década até o presente.

Ao meu Orientador Silvio por toda a dedicação oferecida na execução deste trabalho e pelas sábias orientações nos momentos de minhas angústias profissionais.

Aos professores do IFGW por terem me apresentado a Física.

Por fim, à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo auxílio financeiro.

Ao Daniel Carreiro (*in memoriam*).

*“Mark my words believe my soul lives on.
Don’t worry now that I have gone.
I’ve gone beyond to see the truth.*

*When you know that your time is close at hand.
Maybe then you’ll begin to understand,
Life down here is just a strange illusion.”*

in Hallowed Be Thy Name - Iron Maiden

Resumo

Este trabalho propõe duas funções de onda variacionais baseadas no conceito de partículas sombra e que descrevem a fase sólida dos sistemas formados por átomos de ^4He . Uma delas, denominada Função de Onda Sombra Livre e Periódica (ψ_{PFS}) fornece bons resultados para esta fase aferidos pelas suas propriedades, entre elas as energias do sistema e a distribuição radial de pares que se mostraram em bom acordo com outros resultados da literatura. A outra, denominada Função de Onda Sombra Periódica (ψ_{PS}) além de fornecer bons resultados para as propriedades de interesse, se destaca por conseguir descrever a fase supersólida e desse modo prever uma Condensação de Bose-Einstein na fase sólida. Todos os resultados que obtivemos foram decorrentes de nossas próprias implementações numéricas através do método Monte Carlo Variacional.

Palavras-Chave: Método Variacional de Monte Carlo, Supersólido.

Abstract

This work proposes two variational wave functions based on the concept of shadow particles that describes the solid phase of systems formed by atoms of ^4He . One of them, called Periodic Free Shadow Wave Function (ψ_{PFS}) provides good results for this phase like the energies of the system and the Radial Distribution Function that proved to be in good agreement with other results of the literature. The other, called the Periodic Shadow Wave Function (ψ_{PS}) in addition to providing good results for these properties, describes the supersolid phase and thus predicts a Bose-Einstein Condensation of the solid phase. All the results that have been obtained are due to our own numerical implementations of the Variational Monte Carlo method.

Key-words: Variational Monte Carlo Method, Supersolid.

Conteúdo

Lista de Figuras	xv
Lista de Tabelas	xxi
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Sólidos quânticos	2
1.3 A fase supersólida	4
1.4 Organização e Objetivos	7
2 Teorias Variacionais	9
2.1 A Hamiltoniana	9
2.2 Potencial interatômico	10
2.3 Método Variacional	11
2.4 Funções de Onda Tentativas	13
2.4.1 Função de onda Jastrow (ψ_J)	14
2.4.2 Função de onda Nosanow-Jastrow (ψ_{NJ})	18
2.4.3 Função de onda Sombra (ψ_S)	19
3 Função de onda Sombra Extendida	23
3.1 Função de onda Sombra Livre e Periódica (ψ_{PFS})	29
3.2 Função de onda Sombra Periódica (ψ_{PS})	29

4	Metodologia	31
4.1	Monte Carlo Variacional	31
4.2	Algoritmo de Metropolis	33
4.3	Minimização das correlações produzidas pelo algoritmo	34
4.4	Condições Periódicas de Contorno	35
4.5	Correção de cauda do potencial interatômico	36
4.6	Continuidade da Função de Onda	38
5	Cálculo das propriedades de interesse	41
5.1	Energia Total	41
5.2	Energia Potencial	42
5.3	Energia Cinética	43
5.3.1	Estimador Pandharipande-Bethe	43
5.3.2	Estimador Clark-Westhaus	44
5.3.3	Estimador Jackson-Feenberg	45
5.4	Equação de Estado e Pressão	45
5.5	Função de distribuição radial de pares	46
5.6	Distribuição de Partícula Única em torno de sítio da rede	48
5.7	Matriz densidade de partícula única	49
5.7.1	Cálculo de $n(r)$ amostrando $\psi_T^2(\mathbf{R})$	50
5.7.2	Cálculo de $n(r)$ amostrando $\psi_T(\mathbf{R})\psi_T(\mathbf{R}')$	50
5.8	Influência de vacâncias para a BEC	52
5.8.1	Mobilidade atômica	53
6	Resultados	55
6.1	Correção de Cauda do Potencial SAPT2	55
6.2	Funções de Jastrow e Nosanow-Jastrow	57
6.3	Função de Onda Sombra Livre e Periódica	63
6.3.1	Minimização da Energia	63
6.3.2	Efeitos de Tamanho	65
6.3.3	Momentos de $\rho(r)$	67
6.3.4	Distribuição Radial de Pares	69

6.3.5	Matriz Densidade de Partícula Única	71
6.3.6	Vacâncias	72
6.4	Função de Onda Sombra Periódica	75
6.4.1	Minimização da Energia	75
6.4.2	Momentos da Distribuição de Partícula Única	78
6.4.3	Distribuição Radial de Pares	80
6.4.4	Vacâncias	81
6.5	Equações de Estado para ψ_{PFS} e ψ_{PS}	83
6.6	A Fase supersólida descrita por ψ_{PS}	85
7	Conclusões e Perspectivas Futuras	95

Lista de Figuras

1.1	Montagem experimental para a detecção da fase supersólida do ^4He . (a) Pêndulo de torção. (b) Compartimento com ^4He sólido [5].	5
1.2	(a) Diagrama de fases usual para o ^4He [10]. (b) Proposta de um diagrama de fases para o ^4He considerando a fase supersólida [5].	6
2.1	Potenciais de Interação SAPT2 e Lennard-Jones. O parâmetro de de Boer-Blaisse pode ser calculado com potenciais mais sofisticados $V(r)$ onde σ e ϵ são constantes tais que $V(r = \sigma) = 0$ e $\frac{dV(r=\epsilon)}{dr} = 0$. $\epsilon_{SAPT2} = 11.0610$ K, $\sigma_{SAPT2} = 2.96463$ Å.	10
2.2	Termo de dois corpos da função de Jastrow com pseudo potencial McMillan onde b é um parâmetro variacional e r é a distância entre duas partículas.	17
2.3	Termo de um corpo da função de Nosanow-Jastrow. C é um parâmetro variacional que acopla por uma gaussiana uma partícula a um particular sítio da rede \mathbf{l}_k	20
2.4	Representação das interações dos trímeros que surgem de $ \psi_S(\mathbf{R}) ^2$. A linha reta contínua representa o pseudo potencial de interação $u(r)$ entre as partículas reais, as linhas pontilhadas mostram a interação entre as partículas sombra devido a $v(s)$ e as linhas onduladas representam as interações $\phi(\mathbf{r} - \mathbf{s})$ entre as partículas reais e as partículas sombra.	22

3.1	Célula Convencional. (a) Cúbica de Face Centrada (FCC) com parâmetro de rede a . (b) Cúbica de Corpo Centrado (BCC) com parâmetro de rede $\frac{4\pi}{a}$ (recíproca). Estão destacados os três vetores primitivos em (a) e apenas um em (b).	25
3.2	(a) $\varphi(\mathbf{s}_n)$ em função de x e y no plano $Z = 0$. As regiões claras representam máximos e as escuras, mínimos. (b) Plano $Z = 0$ da caixa de simulação de 108 átomos onde as linhas vermelhas tracejadas representam possíveis trocas (<i>exchange</i>) entre as partículas.	27
3.3	Termo $\varphi(\mathbf{s}_n)$ da Função de Onda Sombra em função de x e y no plano $Z = 0$ considerando vetores do espaço recíproco (a) Primeiros vizinhos, $t_{ \mathbf{G}_1 } = 0.10$. (b) Primeiros e Segundos vizinhos, $t_{ \mathbf{G}_1 } = 0.01$ e $t_{ \mathbf{G}_2 } = 0.10$	28
4.1	Exemplo da aplicação do algoritmo de Metropolis unidimensional para uma partícula. Os símbolos ζ_1 e ζ_2 são números aleatórios no intervalo $[0,1]$. Δ é um parâmetro que define a amplitude do deslocamento da partícula e os resultados em princípio não dependem dele. $p(x_k)$ é a densidade de probabilidade da k -ésima configuração x_k ocorrer.	34
4.2	Exemplo bidimensional da aplicação das Condições Periódicas de Contorno e Convenção da Mínima Imagem. O círculo representa o raio de corte r_C do potencial interatômico onde impomos $V(r > r_C) = 0$	36
4.3	Representação do raio de corte para um sistema de $N = 32$ partículas na densidade $0.600\sigma^{-3}$ comparada com o <i>range</i> do potencial. Nesta figura ilustramos uma situação pior que a presente nas simulações utilizadas para obter os resultados de interesse, onde foram empregados pelo menos 108 átomos.	37

4.4	Reescalamiento do pseudo potencial de McMillan para impor a continuidade da função de onda na fronteira da caixa de simulação $r_C = L/2$ para um sistema com $N = 256$ átomos na densidade $\rho = 0.491\sigma^{-3}$. O quadro interno é uma ampliação da região próxima a fronteira da caixa $L/2 \approx 4\sigma$. A curva tracejada é dada por $u(r) = \left(\frac{b}{r}\right)^5$. A curva sólida é o reescalamiento do pseudo potencial.	39
5.1	Interpretação da grandeza Distribuição Radial de Pares $g(r)$. Os pequenos discos representam átomos e os círculos sombreados, as duas primeiras camadas de vizinhos.	47
5.2	Número de vizinhos de uma rede FCC perfeita em função da distância. Devido as PBC, na densidade $\rho = 0.491\sigma^{-3}$ um sistema de $N = 32$ partículas inclui apenas duas camadas de vizinhos na caixa de simulação. Já um sistema maior com $N = 864$ átomos, dezessete camadas são consideradas.	47
5.3	Representação das <i>meia</i> -partículas. O surgimento de uma BEC é interpretada por uma probabilidade finita de dissociar a “molécula”.	52
6.1	Correção de Cauda devido ao truncamento do Potencial Interatômico. A região delimitada pelas retas verticais indica a coexistência da fase líquida e sólida.	56
6.2	Minimização da Energia. (a) Função de Jastrow na densidade de equilíbrio $\rho = 0.365\sigma^{-3}$. (b) Função de Nosanow-Jastrow para ${}^4\text{He}$ sólido na densidade $\rho = 0.550\sigma^{-3}$. Cálculos com $N = 108$ átomos.	59
6.3	Distribuição Radial de Pares. Líquido: Função de Jastrow, $\rho = 0.365\sigma^{-3}$. Sólido: Função de Nosanow-Jastrow, $\rho = 0.550\sigma^{-3}$. Cálculo com $N = 256$ átomos.	60

6.4	Matriz Densidade de Partícula Única. Líquido: Função de Jastrow, $\rho = 0.365\sigma^{-3}$. Sólido: Função de Nosanow-Jastrow, $\rho = 0.550\sigma^{-3}$. Cálculos com $N = 108$ átomos.	62
6.5	Minimização da Função de Onda $\psi_{PFS}(b, C, t_1)$ nas densidades (a) $0.491\sigma^{-3}$ e (b) $0.589\sigma^{-3}$. Os três parâmetros variacionais foram variados independentemente e a figura apenas mostra a região onde foi encontrado o mínimo de energia.	64
6.6	Efeitos do tamanho do sistema no valor da energia para a função de onda ψ_{PFS} para um sólido de hélio na densidade $\rho = 0.491\sigma^{-3}$ e parâmetros variacionais da Tab. (6.2). (a) Energia Total. (b) Energia Cinética por três métodos diferentes. Cálculos foram efetuados com $N = 32, 108, 256, 500$ e 864 átomos.	66
6.7	Distribuição Radial de Pares nas densidades dadas. (a) Átomos. Os pontos indicam resultados de GFMC da Ref. [18] (b) Partículas Sombra. Simulação usando $N = 108$ átomos e parâmetros variacionais dados na Tab. (6.2).	69
6.8	Distribuição Radial de Pares. Simulação realizada com 256 partículas na densidade $0.491\sigma^{-3}$ com ψ_{PFS} . Os pontos são resultados de cálculos “exatos” (GFMC) da Ref.[18].	70
6.9	Matriz Densidade de Partícula Única para ψ_{PFS} nas densidades indicadas. Cálculo com $N = 108$ átomos.	72
6.10	Histograma de desocupação das Células de Wigner-Seitz ao longo de uma simulação para ψ_{PFS} . Dados de 2000 configurações estatisticamente independentes de uma simulação com $1 \cdot 10^6$ sweeps Monte Carlo. Resultados para as densidade $\rho = 0.491\sigma^{-3}$ e $\rho = 0.526\sigma^{-3}$: (a) e (c) Sólido Perfeito com 256 átomos. (b) e (d) Sólido com uma vacância. Nota-se em (c) e (d) que há uma célula de Wigner-Seitz que esteve desocupada durante praticamente todo o cálculo, isto é, a vacância criada é estática.	74

6.11	Minimização da Função de Onda $\psi_{PS}(b, C, b_{sh}, t_1)$ nas densidades (a) $0.491\sigma^{-3}$ e (b) $0.589\sigma^{-3}$ com 108 átomos. As duas figuras mostram que há uma região de convergência da energia para o valor minimizado no modelo ψ_{PFS}	76
6.12	(a) Energia Cinética e (b) Potencial por átomo para a densidade $0.491\sigma^{-3}$ em função dos parâmetros variacionais b_{sh} e t_1	77
6.13	Distribuição Radial de Pares nas densidades indicadas. (a) Átomos. (b) Partículas Sombra. Simulação usando $N = 256$ átomos e parâmetros variacionais dados na Tab. (6.5).	80
6.14	Distribuição Radial de Pares. Simulação realizada com 256 partículas na densidade $0.491\sigma^{-3}$ com ψ_{PS} . Os pontos são resultados de cálculos exatos (GFMC) da Ref.[18].	81
6.15	Histograma de desocupação das Células de Wigner-Seitz ao longo de uma simulação utilizando ψ_{PS} . Dados de 2000 configurações estatisticamente independentes de uma simulação com $1 \cdot 10^6$ sweeps Monte Carlo. Resultados para as densidade $\rho = 0.491\sigma^{-3}$ e $\rho = 0.526\sigma^{-3}$: (a) e (c) Sólido Perfeito com 256 átomos. (b) e (d) Sólido com uma vacância. Nota-se em (c) e (d) que a contagem de desocupação é maior em todas as células na presença de vacâncias em relação a um sólido perfeito, significando que a vacância é móvel.	82
6.16	(a) Equação de Estado para os modelos ψ_{PFS} e ψ_{PS} . (b) Pressão calculada usando as funções ψ_{PFS} e ψ_{PS} . Os dados experimentais são dados na Ref. [26].	84
6.17	Fração do condensado para a densidade $0.491\sigma^{-3}$ e função de onda ψ_{PS} variando-se o parâmetro que representa a interação entre as partículas sombra na região $1.10\sigma < b_{sh} < 1.45\sigma$	86
6.18	Caixa de simulação com 256 partículas arranjadas em uma rede FCC perfeita na densidade $\rho = 0.491\sigma^{-3}$. O plano $z = 0$ está em destaque assim como as posições iniciais das <i>meia</i> -partículas nas coordenadas aproximadamente iguais a $(-2, -2, -2)\sigma$	87

6.19	Configurações atômicas amostradas pela simulação. Projeção no plano XY do volume tal que $-\frac{a}{4} < z < +\frac{a}{4}$. Os pontos vermelhos e azuis correspondem as posições das <i>meia</i> -partículas. Simulação realizada com $7 \cdot 10^6$ <i>sweeps</i> e com os parâmetros variacionais $b = 1.12$, $C = 4.2$, $b_{sh} = 1.25$, $t_1 = 0.20$ com $N = 256$ átomos na densidade $\rho = 0.491\sigma^{-3}$	88
6.20	Desvio quadrático médio em função da densidade. A curva sólida liga os resultados de GFMC [40]. As linhas pontilhadas representam o limite do erro estatístico destes dados (três vezes o erro nominal). Os quatro pontos mais abaixo da figura são os resultados obtidos com o modelo $\psi_{PFS} = \psi_{PFS}(b, C, t_1)$ com os parâmetros da Tab. (6.2). Os pontos restantes são resultados obtidos com o modelo $\psi_{PS} = \psi_{PS}(b, C, b_{sh}, t_1)$ com b, C e t_1 dados na Tab. (6.5), $b_{sh} = 1.15, 1.25, 1.30, 1.50\sigma$	89
6.21	Matriz Densidade de Partícula Única nas densidades indicadas usando ψ_{PS} com $N = 256$ átomos e parâmetros variacionais b, C e t_1 da Tab. (6.5) e (a) $b_{sh} = 1.25\sigma$ e (b) $b_{sh} = 1.30\sigma$	91
6.22	Influência de vacâncias na magnitude da fração do condensado. Cálculo para a densidade $\rho = 0.491\sigma^{-3}$ com parâmetros variacionais b, C e t_1 retirados da Tab. (6.5) e (a) $b_{sh} = 1.25\sigma$ (b) $b_{sh} = 1.30\sigma$	91
6.23	Fração do Condensado (n_0) em função da densidade usando o modelo $\psi_{PS} = \psi_{PS}(b, C, b_{sh}, t_1)$. Cálculo utilizando parâmetros b, C e t_1 da Tab. (6.5) e $b_{sh} = 1.25$	92

Lista de Tabelas

1.1	Parâmetro de de Boer-Blaisse (Λ) para os elementos de gás nobre indicados. Dados: massa atômica, parâmetros ϵ e σ do potencial de Lennard-Jones para cada elemento [10].	3
6.1	Energias variacionais total, cinética e potencial para a Função de Jastrow (Líquido, $\rho = 0.365\sigma^{-3}$) e para a Função de Nosanow-Jastrow (Sólido, $\rho = 0.550\sigma^{-3}$). Cálculo com $N = 108$ átomos.	59
6.2	Energia total, cinética e potencial para os parâmetros variacionais otimizados em algumas densidades de sólido com a Função de Onda $\psi_{PFS}(b, C, t_1)$. Cálculo com $N = 108$ átomos.	65
6.3	Momentos da Distribuição de Partícula Única usando a Função de Onda ψ_{PFS} . Nas duas últimas colunas as razões dos coeficientes seriam 1 para uma distribuição Gaussiana. Cálculos usando 108 átomos.	68
6.4	Razão de Lindemann nas densidades indicadas. Cálculo usando a Função de Onda ψ_{PFS} e 108 átomos.	68
6.5	Energias e Parâmetros Variacionais otimizados para algumas densidades de sólido usando a função de onda $\psi_{PS} = \psi_{PS}(b, C, b_{sh}, t_1)$. Cálculo usando 256 partículas.	78
6.6	Momentos da Distribuição de Partícula Única usando a Função de Onda ψ_{PS} . As duas últimas colunas seriam iguais a 1 para uma distribuição Gaussiana. Cálculos usando 256 partículas.	79

6.7	Razão de Lindemann (L.R.) nas densidades indicadas, d_{pv} é a distância entre primeiros vizinhos. Cálculos usando a Função de Onda ψ_{PS} para 256 partículas.	79
6.8	Coefficientes do ajuste polinomial das Equações de Estado da Eq. (5.16). A primeira linha refere-se a um ajuste feito utilizando os dados experimentais.	84

Capítulo 1

Introdução

1.1 Motivação

O átomo de Hélio possui dois isótopos estáveis:

- ^3He : núcleo formado por dois prótons e um nêutron. Podemos atribuir ao átomo spin total $\frac{1}{2}$ e portanto ele segue a estatística de Fermi-Dirac;
- ^4He : núcleo formado por dois prótons e dois nêutrons, spin total 0 e portanto segue a estatística de Bose-Einstein.

Os sistemas formados por átomos de ^4He apresentam fenômenos como o da superfluidez, que desperta há muito tempo, um interesse tanto teórico como experimental. Esta situação levou sob muitos aspectos a um conhecimento bastante razoável destes sistemas na fase líquida. A fase sólida, obtida somente com a aplicação de uma pressão externa de cerca de 25 atm mesmo para temperaturas tendendo a zero, sempre mostrou-se de entendimento mais delicado. Uma teoria variacional que descrevesse a fase sólida considerando uma função tentativa completamente simétrica, como exigido pela estatística de Bose-Einstein satisfeita pelos átomos de ^4He , e que apresentasse conseqüências práticas palpáveis surgiu somente em 1988 [1].

A superfluidez na fase sólida é objeto de especulações teóricas há muito tempo [2, 3]. Entretanto, a observação deste novo estado da matéria desafiou

a física experimental até recentemente. Esta situação começou a mudar a partir do ano de 2004, quando Moses Chan da *Pennsylvania State University* anunciou a possível observação de superfluidez do hélio sólido [4]. Foi proposto, no mesmo ano, um novo diagrama de fases para o ^4He [5]. Nos trabalhos teóricos, a origem do comportamento superfluido da fase sólida é atribuída às vacâncias e ao correspondente fluxo de massa. Essa concepção persiste até a atualidade [6]. A experiência, entretanto, não fornece evidências conclusivas para esse mecanismo [5]. É colocada até mesmo a intrigante possibilidade da fase supersólida não estar associada a Condensação de Bose-Einstein (BEC).

1.2 Sólidos quânticos

Como foi mencionado na seção 1.1, até 2004 havia apenas especulações de um comportamento superfluido na fase sólida do ^4He . O termo sólido quântico é muitas vezes empregado independentemente de haver ou não algum fenômeno semelhante a superfluidez nessa fase.

É chamado de sólido quântico, um sólido que apresenta uma energia de ponto zero, efeito puramente quântico, dominante em relação à energia térmica. A amplitude vibracional dos átomos em relação aos sítios da rede não é desprezível quando comparadas às distâncias de primeiros vizinhos, logo, a análise para os modos de vibração da rede utilizando expansões de Taylor em torno das posições de equilíbrio não pode ser realizada, isto é, os efeitos anarmônicos são predominantes nos sólidos quânticos.

Para se ter uma idéia, uma medida experimental do fator de Debye-Waller [7] para uma estrutura HCP de ^4He , forneceu o valor de $(26.2 \pm 0.6)\%$ para o deslocamento quadrático médio de um átomo em relação a distância de primeiros vizinho na direção do eixo c em $T \approx 0.7K$ no ponto de fusão [8]. Sólidos em geral, possuem um deslocamento da ordem de 10% da distância entre primeiros vizinhos no ponto de fusão [9].

Nos sólidos, as interações de um átomo com o *hard core* do potencial são eventos infreqüentes, já nos sólidos quânticos, essas interações tem grande pa-

pel na descrição do sistema. A importância dos efeitos quânticos nos sólidos pode ser aferida através do parâmetro de Boer-Blaisse [10]

$$\Lambda = \frac{\hbar}{\sigma (m\epsilon)^{1/2}}. \quad (1.1)$$

Originalmente, as constantes σ e ϵ se referiam aos parâmetros do potencial Lennard-Jones¹ para sistema formados por átomos de massa m . Essencialmente, o parâmetro Λ compara o comprimento de onda (λ) de de Broglie com a magnitude do *hard core* do potencial, σ . Se λ é da ordem de grandeza de σ , o sólido á altamente quântico. Quanto maior o valor de Λ , maior a vibração anarmônica da rede [11].

Elemento	m [u. m. a.]	ϵ [K]	σ [Å]	Λ
He	4	10.2	2.56	0.426
Ne	20	36.3	2.82	0.092
Ar	40	119.3	3.45	0.029
Kr	84	159	3.60	0.017
Xe	131	228	3.97	0.010

Tabela 1.1: Parâmetro de de Boer-Blaisse (Λ) para os elementos de gás nobre indicados. Dados: massa atômica, parâmetros ϵ e σ do potencial de Lennard-Jones para cada elemento [10].

A tabela (1.1) contém os parâmetros do potencial de Lennard-Jones para os elementos gases nobres assim como o parâmetro Λ de de Boer-Blaisse. Os

¹ $V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$. Embora o presente trabalho não utilize esse potencial interatômico, muitos trabalhos atuais utilizam-se dos parâmetros σ e ϵ desse potencial como unidades de medida de comprimento e energia, respectivamente.

efeitos quânticos tornam-se mais importantes quanto mais leve o elemento. Por exemplo, para o sólido de He em relação ao de Xe os efeitos quânticos são mais importantes pois $\Lambda_{He} > \Lambda_{Xe}$. Portanto, o potencial fracamente atrativo e um *hard core* de curto alcance fazem do sólido formado por átomos de ${}^4\text{He}$ um sólido quântico.

1.3 A fase supersólida

A fase superfluida de ${}^4\text{He}$ líquido é bem conhecida e é atribuída a condensação de Bose-Einstein a origem de tal fenômeno, isto é, nessa fase há um número finito de partículas que compõem o sistema em um mesmo estado quântico, o estado de momento igual a zero [12]. Embora a fase superfluida tenha origem quântica, efeitos macroscópicos são observados tais como o escoamento com baixa viscosidade do líquido por orifícios e a baixa resistência ao fluxo de calor.

A fase sólida é menos conhecida sob o ponto de vista teórico. Este fato fica especialmente evidenciado agora, após os recentes resultados experimentais [4, 5, 13] da assim chamada fase supersólida do ${}^4\text{He}$. Esses resultados são apresentados de forma sintética a seguir.

Com a finalidade de detectar uma inércia de rotação não clássica foram realizadas medidas do período de oscilação para várias amplitudes do movimento em função da temperatura utilizando um arranjo experimental tipo pêndulo de torção. Tal arranjo contém um compartimento onde o líquido de ${}^4\text{He}$ é armazenado e posteriormente solidificado por ação de uma pressão externa e a temperaturas próximas ao zero absoluto, vide Fig. (1.1).

Esse pêndulo de torção possui um período dado por

$$\tau = 2\pi\sqrt{\frac{I}{G}}. \quad (1.2)$$

Na expressão (1.2), I é o momento de inércia do conjunto (pêndulo + ${}^4\text{He}$ sólido) e G é a constante de torção do aparato experimental. Observou-se uma acentuada diminuição do período de oscilação abaixo de uma temperatura

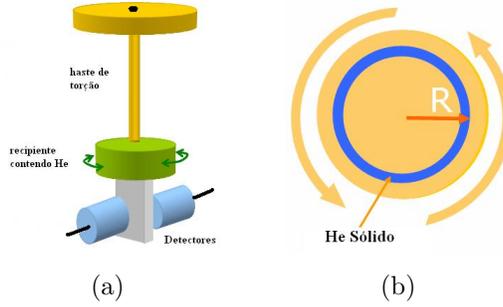


Figura 1.1: Montagem experimental para a detecção da fase supersólida do ${}^4\text{He}$. (a) Pêndulo de torção. (b) Compartimento com ${}^4\text{He}$ sólido [5].

de transição de cerca de 0.2 K [4] e conseqüentemente uma diminuição no momento de inércia do conjunto oscilante.

Os compartimentos que armazenam o ${}^4\text{He}$ sólido foram preparados de duas formas. Em uma delas um tipo de vidro poroso denominado *Vycor* é preenchido com ${}^4\text{He}$ líquido, logo em seguida aplica-se pressão externa até a amostra se solidificar. Devido a porosidade do *Vycor*, o processo de solidificação induz uma cristalização com muitos defeitos [4]. Na outra é utilizado o ${}^4\text{He}$ em *bulk*. No recipiente há apenas o hélio sob pressão. Como em ambos os casos foi observado um momento de inércia não clássico, esta é uma propriedade do ${}^4\text{He}$ que parece ser independente do processo de cristalização realizado.

Esse efeito, a Inércia Rotacional Não-Clássica (NCRI) é quantificado por

$$I = I_{\text{classic}} [1 - f_s(T)], \quad (1.3)$$

onde $f_s(T)$ é a “fração superfluida”. No ${}^4\text{He}$ líquido, $f_s(T)$ tende a 1 no limite de temperatura zero e tende a 0 quando $T = T_C$, a temperatura crítica [14]. Embora na fase sólida a fração superfluida mesmo em $T = 0\text{K}$ seja muito menor que 1, uma parte dos átomos que constituem o *bulk* de ${}^4\text{He}$ não acompanham o movimento do pêndulo de torção, diminuindo assim a inércia rotacional do sistema. Tipicamente, cerca de 1.5% das partículas estão nessa condição. A Fig. (1.2) exibe o diagrama de fases para o ${}^4\text{He}$.

Estes resultados experimentais levaram a muitas investigações teóricas dos

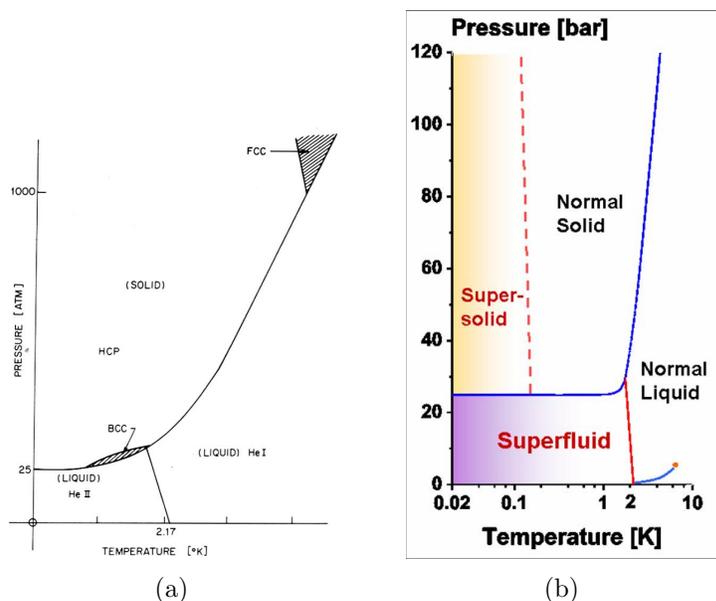


Figura 1.2: (a) Diagrama de fases usual para o ^4He [10]. (b) Proposta de um diagrama de fases para o ^4He considerando a fase supersólida [5].

sistemas formados por átomos de Hélio na fase sólida na tentativa de adquirir-se um maior entendimento desta fase. Cálculos como *Path Integral Monte Carlo* (PIMC) [15] e *Shadow Path Integral Ground State* (SPIGS) [16] apresentaram resultados interessantes mais ainda assim, não conclusivos sobre a fase supersólida. Algumas das possibilidades para a explicação do comportamento superfluido na fase sólida do ^4He [14] são as seguintes.

1. O número de átomos não é igual ao número de sítios da rede, isto é, em uma temperatura próxima a zero há uma concentração de vacâncias de ponto-zero que podem induzir eventualmente BEC;
2. As amostras experimentais contém vários (possivelmente fora do equilíbrio) defeitos como deslocamentos;
3. O número de átomos é igual ao número de sítios da rede mas podem ocorrer processos de troca entre átomos vizinhos (sabe-se ocorrer em taxas não desprezíveis em sólido de ^3He) levando o sistema a exibir NCRI.

1.4 Organização e Objetivos

O principal objetivo desta dissertação de mestrado é o de desenvolver uma função de onda variacional que descreva a fase supersólida dos sistemas formados por átomos de ${}^4\text{He}$ em $T = 0\text{K}$. Neste trabalho utilizam-se simulações computacionais baseadas no Método Variacional com Monte Carlo para a obtenção dos resultados.

Os métodos de Monte Carlo Quântico representam muito mais que uma simples ferramenta numérica para abordar problemas analiticamente intratáveis. Com a aplicação de alguns desses métodos é possível aumentarmos de fato nosso conhecimento dos sistemas de muitos corpos quânticos, já que alguns deles incorporam e dependem de aspectos físicos essenciais dos sistemas. O Método Variacional com Monte Carlo permite testar, sem nenhuma aproximação adicional além da abordagem variacional, possíveis descrições dos fenômenos físicos, é de fácil implementação e requer equipamentos computacionais modestos. Além disto, por utilizar muitos recursos empregados nos métodos mais avançados e até mesmo por fornecer resultados necessários a estes métodos, representa uma excelente abordagem dos sistemas de muitos corpos quânticos.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: No capítulo 2 a Hamiltonina dos sistemas de átomos de ${}^4\text{He}$ é descrita e o potencial de interação *ab initio* empregado é apresentado assim como três dos modelos variacionais da literatura. As novas funções variacionais para a fase sólida propostas por este trabalho são apresentadas no capítulo 3. A metodologia empregada nas simulações está descritas no capítulo 4. Os cálculos das propriedades dos sistemas formados por átomos de hélio estão apresentados no capítulo 5. Os principais resultados obtidos com os modelos variacionais desta dissertação encontram-se no capítulo 6. As conclusões e discussão final são debatidas no capítulo 7.

Capítulo 2

Teorias Variacionais

Este capítulo apresenta a Hamiltoniana do sistema em estudo assim como aborda o Método Variacional para o cálculo da energia e de outras propriedades do estado fundamental para os sistemas formados por átomos de ${}^4\text{He}$. Também são apresentadas três funções tentativas da literatura que descrevem as fases líquida e sólida desses sistemas.

2.1 A Hamiltoniana

Descreve-se um sistema de N átomos de ${}^4\text{He}$ com massa m que interagem entre si através de um potencial interatômico V , pela Hamiltoniana

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + V(\mathbf{R}), \quad (2.1)$$

onde $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ representa o conjunto dos vetores posição dos N átomos de ${}^4\text{He}$. O primeiro termo é simplesmente a soma das contribuições da energia cinética de cada átomo i . O segundo termo representa a energia potencial que depende das $3N$ coordenadas das partículas.

2.2 Potencial interatômico

Embora uma descrição acurada dos sistemas de átomos de hélio na fase condensada requeira ao menos interações de três corpos para se reproduzir de maneira precisa as energias totais por átomo medidas experimentalmente [17], a sofisticação de se adicionar essas interações produz um ganho de apenas décimos de Kelvin na energia [18]. Dentro de nossos objetivos, a aproximação de se considerar um potencial de pares é razoável tendo em vista o menor custo computacional exigido pelas simulações.

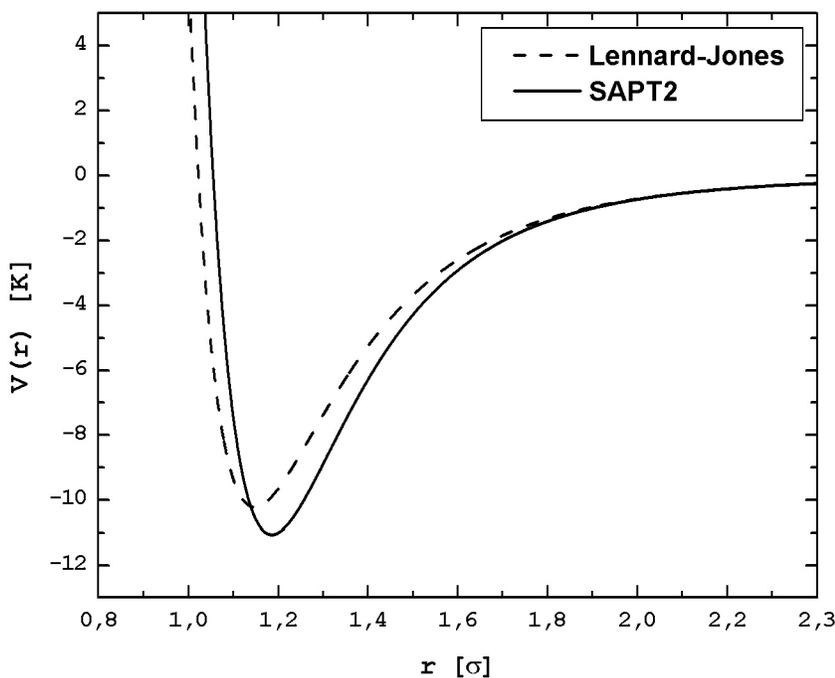


Figura 2.1: Potenciais de Interação SAPT2 e Lennard-Jones. O parâmetro de de Boer-Blaisse pode ser calculado com potenciais mais sofisticados $V(r)$ onde σ e ϵ são constantes tais que $V(r = \sigma) = 0$ e $\frac{dV(r=\epsilon)}{dr} = 0$. $\epsilon_{SAPT2} = 11.0610$ K, $\sigma_{SAPT2} = 2.96463$ Å.

Para o sistema em estudo deste trabalho, considera-se um potencial inte-

ratômico *ab initio* de dois corpos denominado SAPT2 [19]. Para uma dada distância r entre dois átomos, $r = r_{ij} \equiv |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, o potencial SAPT2 é dado por

$$V(r) = A \exp(-\alpha r + \beta r^2) - \left[1 - \left(\sum_{k=0}^6 (\delta r)^k / k! \right) \right] \exp(-\delta r) C_6 f(r) / r^6 - \sum_{n=4}^8 \left[1 - \left(\sum_{k=0}^{2n} (\delta r)^k / k! \right) \exp(-\delta r) \right] C_{2n} / r^{2n}, \quad (2.2)$$

onde $f(r)$ é uma função de retardamento relativístico a qual suavemente muda o comportamento do termo de dispersão dipolo-dipolo nas regiões intermediárias e de longo alcance [20]. A figura (2.1) ilustra a forma desse potencial comparado com o de Lennard-Jonnes 12-6.

2.3 Método Variacional

A equação de Schrödinger independente do tempo para um sistema formado por átomos de Hélio é uma equação de autovalores e autofunções da Hamiltonina da Eq. (2.1)

$$H |\varphi_n\rangle = E_n |\varphi_n\rangle, \quad (2.3)$$

onde o espectro de energia são os E_n e as autofunções ou autoestados são os kets $|\varphi_n\rangle$, sendo E_0 a energia do estado fundamental $|\varphi_0\rangle$. Para este sistema de muitos corpos quânticos, essa equação não é analiticamente solúvel, logo não se conhece os autoestados exatos da Hamiltonina nem suas respectivas energias. Nesta situação, métodos de aproximação são de grande valia na busca de estimativas às propriedades de interesse.

O Método Variacional [21] é usualmente aplicado quando se deseja obter uma estimativa da energia do estado fundamental do sistema. Para aplicá-lo, é necessária uma percepção física do problema em questão que possa guiar a

construção de uma aproximação para a função de onda do estado fundamental. Esta função é denominada função de onda teste, função de onda tentativa ou simplesmente função de onda variacional. Detalhes da construção de tais funções estão contidos na seção 2.4.

Seja um estado variacional representado por $|\psi_T\rangle$ não necessariamente normalizado. A estimativa da energia do estado fundamental é denominada energia variacional E_T e é calculada por

$$E_T = \frac{\langle \psi_T | H | \psi_T \rangle}{\langle \psi_T | \psi_T \rangle}. \quad (2.4)$$

De acordo com um teorema que será demonstrado a seguir

$$E_T \geq E_0, \quad (2.5)$$

isto é, a energia variacional é um limite superior para energia do estado fundamental. O sinal de igual é para a situação onde a função variacional é idêntica a função exata do estado fundamental.

Demonstração

Seja $\{|\varphi_n\rangle\}$ um conjunto completo de autoestados da Hamiltoniana H e $\{E_n\}$ o conjunto dos autovalores.

Expande-se a função tentativa nesses autoestados:

$$|\psi_T\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} |\varphi_n\rangle \langle \varphi_n | \psi_T \rangle. \quad (2.6)$$

Agora, a expressão (2.4) é calculada usando-se (2.6)

$$E_T = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} \langle \varphi_n | H | \varphi_{n'} \rangle \langle \varphi_n | \psi_T \rangle^* \langle \varphi_{n'} | \psi_T \rangle}{\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{n'=0}^{\infty} \langle \varphi_n | \varphi_{n'} \rangle \langle \varphi_n | \psi_T \rangle^* \langle \varphi_{n'} | \psi_T \rangle}. \quad (2.7)$$

O conjunto $\{|\varphi_n\rangle\}$ é ortonormal, daí decorre que $\langle \varphi_n | \varphi_{n'} \rangle = \delta_{nn'}$. Usando essa ortonormalidade e a equação de autovalor (2.3), calcula-se o elemento de matriz $\langle \varphi_n | H | \varphi_{n'} \rangle = E_{n'} \delta_{nn'}$. Rearranjando esses resultados na equação (2.7), chega-se a

$$E_T = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n |\langle \varphi_n | \psi_T \rangle|^2}{\sum_{n=0}^{\infty} |\langle \varphi_n | \psi_T \rangle|^2} \geq \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_0 |\langle \varphi_n | \psi_T \rangle|^2}{\sum_{n=0}^{\infty} |\langle \varphi_n | \psi_T \rangle|^2} = E_0, \quad (2.8)$$

onde por hipótese $E_0 < E_1 < E_2 < \dots < E_n$. Logo, a sentença (2.5) foi demonstrada.

Uma função tentativa pode conter vários parâmetros, denominados parâmetros variacionais. Então, se uma função tentativa for dada por $\psi_T = \psi_T(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ onde os λ_i são parâmetros variacionais, a energia variacional (2.4) deve ser minimizada com respeito a eles:

$$\frac{\partial E_T}{\partial \lambda_1} = 0, \quad \frac{\partial E_T}{\partial \lambda_2} = 0 \quad \dots \quad \frac{\partial E_T}{\partial \lambda_n} = 0. \quad (2.9)$$

2.4 Funções de Onda Tentativas

O objetivo na construção de uma teoria variacional é a obtenção de uma função de onda tentativa que exprima as características do sistema em estudo. Embora essa construção tenha um forte apelo intuitivo sobre o comportamento do sistema físico real, existem algumas propriedades gerais que essas funções devem possuir.

No caso de um sistema de bósons, a função deve ser simétrica, isto é, o sinal da função deve permanecer inalterado sobre permutação de partículas. A função deve ser translacionalmente invariante. A função de onda do estado fundamental não deve ter nós. Como o sistema é investigado impondo-se condições periódicas de contorno, a função tentativa e sua primeira derivada devem ser contínuas nos limites da caixa de simulação. Maiores detalhes sobre essa questão estão discutidas no capítulo 4.

A função de onda exata de um sistema de muitos corpos quânticos formado por N bósons na representação de Feenberg [22] pode ser escrita como produtos de fatores de correlação de dois corpos f , de três corpos $f^{(3)}$ e assim sucessivamente até N corpos

$$\psi_T(\mathbf{R}) = \prod_{i < j} f(r_{ij}) \prod_{i < j < k} f_{ijk}^{(3)} \cdots \prod_{i < j \dots w} f_{ij \dots w}^{(N)}. \quad (2.10)$$

Esta seção apresenta a formulação de Jastrow na subseção 2.4.1 que descreve a fase líquida do ${}^4\text{He}$ apenas pelo primeiro termo da expansão de Feenberg. Em seguida, na subseção 2.4.2 é discutida a formulação de Nosanow-Jastrow para a fase sólida que considera além do termo de Jastrow de dois corpos, um termo adicional de campo médio de um corpo que localiza os átomos nos sítios de uma dada rede. A teoria de Nosanow-Jastrow portanto, introduz um termo que destrói a simetria da função de onda e que a torna não translacionalmente invariante. A função de onda sombra, cuja descrição da fase líquida e sólida é feita sob a mesma forma funcional é mostrada na subseção 2.4.3. Esta função tentativa além de possuir fortes motivações físicas, introduz de forma tratável correlações de todas as ordens até o número de partículas do sistema como esperado na representação de Feenberg.

2.4.1 Função de onda Jastrow (ψ_J)

Dado o problema dos N corpos quânticos da Eq. (2.1), a chamada função de Jastrow possui a forma de produtos de pares apenas $\psi_J(\mathbf{R}) = \prod_{i < j}^N f(r_{ij})$ [23]. A função tentativa mais simples que pode ser construída para um sistema de átomos de Hélio considera apenas o primeiro termo da expansão da Eq. (2.10).

Portanto, para compor ψ_J é necessário determinar $f(r)$, uma função que depende apenas da coordenada relativa de duas partículas e que incorpore uma descrição adequada das mesmas. Os princípios que nortearam a elaboração da função de Jastrow são descritos a seguir. Nesta função tentativa é suposto que o comportamento do sistema como um todo é determinado pelos pares de átomos vizinhos.

Sejam dois átomos de ${}^4\text{He}$ com massa m que interagem devido a um potencial interatômico $V(r)$. A Hamiltoniana para o centro de massa do sistema é dada por

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 + V(r), \quad (2.11)$$

onde $\mu = m/2$ é a massa reduzida do par.

As condições de contorno para a solução aproximada $f(r)$ da equação de Schrödinger usando a Hamiltoniana da Eq. (2.11) são [24]

$$\lim_{r \rightarrow 0} f(r) = 0, \quad (2.12)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} f(r) = \text{constante}. \quad (2.13)$$

Claramente, a Eq. (2.12) expressa o fato que não deve haver sobreposições entre as partículas devido a grande repulsão do potencial interatômico a pequenas distâncias. A Eq. (2.13) diz respeito a descorrelação existente entre as partículas a grandes distâncias.

Sem perda de generalidade, uma possível forma para a função $f(r)$ é dada por

$$f(r) = e^{-\frac{1}{2}u(r)}, \quad (2.14)$$

onde a função $u(r)$, é o chamado pseudo potencial que deve ser determinado.

Uma forma funcional para $u(r)$ que incorpora as exigências impostas pela Eq. (2.12) e pela Eq. (2.13) para $f(r)$ foi proposta por McMillan [25]

$$u(r) = \left(\frac{b}{r}\right)^n, \quad (2.15)$$

onde b e n são dois parâmetros variacionais. Para o potencial Lennard-Jones 12-6, $f(r) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{b}{r}\right)^n}$ é uma solução aproximada para a equação de Schrödinger $Hf(r) = Ef(r)$ no limite assintótico $r \rightarrow 0$. Em coordenadas esféricas

$$Hf(r) = Ef(r) \Rightarrow -\frac{\hbar^2}{m} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} [rf(r)] + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] f(r) = Ef(r), \quad (2.16)$$

que após alguma álgebra se reduz a equação

$$\frac{\hbar^2}{m} \left\{ \frac{1}{2} \frac{n(n+1)b^n}{r^{n+2}} - \frac{1}{4} \frac{n^2 b^{2n}}{r^{2(n+1)}} + \frac{nb^n}{r^{n+2}} \right\} + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] = E. \quad (2.17)$$

Analisando o comportamento dominante para $r \rightarrow 0$ a Eq. (2.17) se reduz a

$$\frac{\hbar^2}{m} \left\{ -\frac{1}{4} \frac{n^2 b^{2n}}{r^{2(n+1)}} \right\} + 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right] = 0, \quad (2.18)$$

de onde se conclui que

$$n = 5 \quad \text{e} \quad b = \left(\frac{16 \epsilon \sigma^{12} m}{25 \hbar^2} \right)^{1/10}. \quad (2.19)$$

Estas estimativas dos parâmetros variacionais n e b revelam-se bastante boas. McMillan [25] foi o primeiro a realizar o cálculo variacional com Monte Carlo para a fase líquida do ${}^4\text{He}$ obtendo excelentes resultados com essa função.

Como para um sistema de bósons o estado fundamental é descrito por uma função de onda sem nós, é possível estabelecer uma correspondência entre sistemas clássicos e quânticos devido a forma funcional da solução aproximada $f(r)$. Essa correspondência é estabelecida pela analogia que existe entre o fator de Boltzmann de um sistema fictício e a grandeza $|\psi_J(\mathbf{R})|^2 d\mathbf{R}$ pois, ambos dizem respeito a probabilidade de um sistema acessar um estado configuracional em particular. Daí decorre a escolha da forma de $f(r)$ e também por $u(r)$ ser conhecido como pseudo potencial.

No trabalho de McMillan, a minimização da energia revelou os valores dos parâmetros variacionais como sendo $n = 5$ e $b = 2.6\text{Å}$. Calculando diretamente o valor de b da expressão da Eq. (2.19), chega-se a $b = 2.9\text{Å}$, uma excelente estimativa em relação ao resultado do cálculo variacional.

Como o potencial SAPT2 é muito semelhante em forma ao potencial Lennard-Jonnes (vide Fig. (2.1)), pode-se fixar o expoente $n = 5$ e tomar apenas b um parâmetro variacional. Assim, a função de Jastrow com pseudo potencial McMillan é dada por

$$\psi_J(\mathbf{R}) = \prod_{i < j}^N \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{b}{r_{ij}} \right)^5 \right], \quad (2.20)$$

onde b é um parâmetro variacional. Essa função é invariante translacionalmente e simétrica em relação a permutação de partículas.

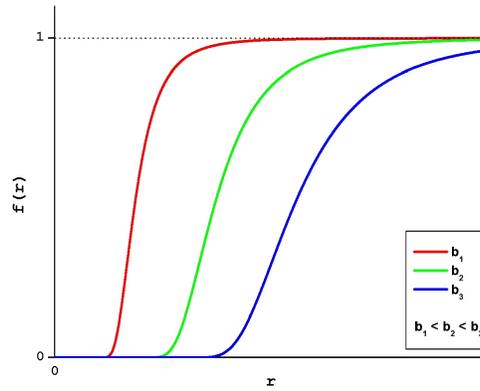


Figura 2.2: Termo de dois corpos da função de Jastrow com pseudo potencial McMillan onde b é um parâmetro variacional e r é a distância entre duas partículas.

A grandeza $|f(r)|^2$ é proporcional a densidade de probabilidade¹ de se encontrar um par de partículas a uma dada distância r . Pode-se observar na Fig. (2.2) como o parâmetro variacional b ajusta essa densidade de probabilidade. Com um valor de b relativamente pequeno, a probabilidade de se encontrar duas partículas próximas uma a outra é maior que a probabilidade da situação onde o valor de b é maior. O valor ótimo para esse parâmetro variacional quando o potencial SAPT2 é usado na Hamiltoniana da Eq. (2.1) foi determinada pela minimização da energia variacional Eq. (2.4).

Essa formulação variacional fornece bons resultados para a fase líquida do

¹Geralmente, o módulo ao quadrado da função de onda denota uma densidade de probabilidade. Porém, como no caso de ondas planas, existe uma dificuldade em usar essa interpretação até que a normalização no volume da caixa de simulação seja estabelecida.

^4He [25] inclusive descreve a fase superfluida com uma fração de condensado de aproximadamente 11% na densidade de equilíbrio em bom acordo com os dados experimentais. Os resultados para essa função de onda usando o potencial SAPT2 são apresentados no capítulo 6.

2.4.2 Função de onda Nosanow-Jastrow (ψ_{NJ})

Embora a função de Jastrow reproduzisse com sucesso as propriedades do ^4He líquido, ela não foi capaz de descrever a fase sólida de forma adequada. A função de Jastrow apresenta efeitos de correlação de curto alcance apenas.

Uma proposta de função variacional que descreve com sucesso a fase sólida foi dada por L. H. Nosanow [24]

$$\psi_{NJ}(\mathbf{R}) = \psi_J(\mathbf{R}) \prod_{k=1}^N \phi(|\mathbf{r}_k - \mathbf{l}_k|), \quad (2.21)$$

onde ψ_J é a função de Jastrow e ϕ é uma função de um corpo que localiza cada partícula \mathbf{r}_k em torno de um sítio \mathbf{l}_k de uma dada rede cristalina.

Da maneira que essa formulação é feita, pode-se perceber que esta função de onda não é simetrizada sobre permutações de partículas. Por exemplo, para duas partículas a Eq. (2.21) fica explicitamente escrita como

$$\psi_{NJ}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{l}_1|) \phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{l}_2|). \quad (2.22)$$

Na Eq. (2.22), a função de Jastrow ψ_J permanece inalterada sob permutação das duas partículas pois depende apenas de $|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$, porém o segundo e o terceiro termo tornam a função de onda claramente não simétrica.

Uma maneira de levar em conta os efeitos de simetria é a de localizar todas as partículas em todos os sítios da rede. No caso de dois átomos a função pode ser reescrita como

$$\psi_{NJ}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \psi_J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) [\phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{l}_1|) \phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{l}_2|) + \phi(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{l}_2|) \phi(|\mathbf{r}_2 - \mathbf{l}_1|)], \quad (2.23)$$

o que claramente leva a correta simetria da função de onda.

A energia total por átomo típica da fase sólida é da ordem de 5 K [26]. A simetria da função de onda tentativa diminui a energia variacional por um quantidade proporcional a energia de troca por cerca de $3\mu\text{K}/\text{átomo}$ [15]. Logo, é uma boa aproximação considerar o acoplamento de uma partícula a um sítio da rede apenas.

A função $\prod_{k=1}^N \phi(|\mathbf{r}_k - \mathbf{l}_k|)$ é uma função de onda tentativa de Hartree [24]. As condições de contorno gerais para $\phi(r)$ são

$$\lim_{r \rightarrow 0} \phi(r) = \text{finito}, \quad (2.24)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \phi(r) = 0. \quad (2.25)$$

A forma analítica usual utilizada para a função $\phi(r)$ que incorpora as condições impostas pela Eq. (2.24) e pela Eq. (2.25) é

$$\phi(r) = \exp(-Cr^2), \quad (2.26)$$

onde C é um parâmetro variacional que ajusta a largura da gaussiana como ilustrado na Fig. (2.3).

A função de Nosanow-Jastrow é dada explicitamente por

$$\psi_{NJ}(\mathbf{R}) = \prod_{i < j}^N \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{b}{r_{ij}} \right)^5 \right] \prod_{k=1}^N \exp [-C |\mathbf{r}_k - \mathbf{l}_k|^2], \quad (2.27)$$

com b e C parâmetros variacionais e \mathbf{l}_k as coordenadas dos sítios de uma dada rede cristalina imposta.

2.4.3 Função de onda Sombra (ψ_S)

Funções tentativas baseadas no conceito de partículas sombra [1] representam uma classe bastante poderosa para o tratamento de sistemas quânticos de muitos corpos. Estas funções podem ser pensadas como representações da forma de Feenberg (Eq. (2.10)) onde se introduz correlações de ordem igual

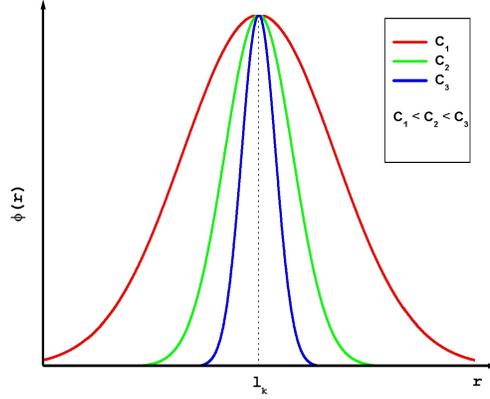


Figura 2.3: Termo de um corpo da função de Nosanow-Jastrow. C é um parâmetro variacional que acopla por uma gaussiana uma partícula a um particular sítio da rede \mathbf{l}_k .

até o número N de partículas do sistema considerado de forma tratável.

A função de onda sombra é definida em termos de uma integral de variáveis auxiliares $\mathbf{S} = \{\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{s}_N\}$ em todo o espaço

$$\psi_S(\mathbf{R}) = \int \Xi(\mathbf{R}, \mathbf{S}) d\mathbf{S}, \quad (2.28)$$

onde Ξ é dada por

$$\Xi(\mathbf{R}, \mathbf{S}) = \psi_J(\mathbf{R}) \prod_{k=1}^N \phi(|\mathbf{r}_k - \mathbf{s}_k|) \prod_{l < m}^N v(|\mathbf{s}_l - \mathbf{s}_m|), \quad (2.29)$$

onde ψ_J é a função de Jastrow que depende apenas das coordenadas do espaço de configurações \mathbf{R} , ϕ é um acoplamento gaussiano entre as variáveis espaciais \mathbf{r}_k e as variáveis auxiliares \mathbf{s}_k e v é um termo na forma de Jastrow que correlaciona as \mathbf{s}_l entre si.

A função de onda sombra é simétrica. Se as partículas k e k' são permutadas, os produtos do acoplamento antes da permutação $\phi(|\mathbf{r}_k - \mathbf{s}_k|) \phi(|\mathbf{r}_{k'} - \mathbf{s}_{k'}|)$ e após a permutação $\phi(|\mathbf{r}_{k'} - \mathbf{s}_k|) \phi(|\mathbf{r}_k - \mathbf{s}_{k'}|)$ não alteram a função variaci-

onal pois o conjunto $\mathbf{S} = \{\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{s}_N\}$ é formado por variáveis mudas de integração portanto, basta fazer a mudança de variável $s_k \rightarrow s_{k'}$ e $s_{k'} \rightarrow s_k$ para que a função ψ_S fique inalterada.

Além de apresentar a correta simetria, a função $\psi_S(\mathbf{R})$ é translacionalmente invariante. Logo, ela possui propriedades inerentes ao sistema de ^4He e portanto o descreve de uma forma mais adequada. Na formulação original para a função de onda sombra [1] ela é explicitamente dada por

$$\psi_S(\mathbf{R}) = \prod_{i < j}^N \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{b}{r_{ij}} \right)^5 \right] \int d\mathbf{S} \prod_{k=1}^N \exp [-C |\mathbf{r}_k - \mathbf{s}_k|^2] \prod_{l < m}^N \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{b_{sh}}{s_{ij}} \right)^5 \right], \quad (2.30)$$

onde $d\mathbf{S} = d^3\mathbf{s}_1 d^3\mathbf{s}_2 \dots d^3\mathbf{s}_N$ e $s_{lm} = |\mathbf{s}_l - \mathbf{s}_m|$. Os parâmetros variacionais são b , C e b_{sh} .

Desde que as variáveis auxiliares são isomórficas a coordenadas de um sistema de partículas correlacionadas através de um pseudo potencial como o dado pelo último fator da Eq. (2.30), pensa-se estas variáveis como coordenadas de partículas fictícias, as partículas sombra.

As interações existentes entre as partículas do sistema podem ser examinadas considerando a densidade de probabilidade de uma configuração \mathbf{R} ocorrer

$$|\psi_S(\mathbf{R})|^2 = \int \int d\mathbf{S}_A d\mathbf{S}_B \Xi(\mathbf{R}, \mathbf{S}_A) \Xi(\mathbf{R}, \mathbf{S}_B), \quad (2.31)$$

onde $\mathbf{S}_A = \{\mathbf{s}_1^A, \mathbf{s}_2^A, \dots, \mathbf{s}_N^A\}$ e $\mathbf{S}_B = \{\mathbf{s}_1^B, \mathbf{s}_2^B, \dots, \mathbf{s}_N^B\}$. Como ilustrado na Fig. (2.4) pode-se notar que não há interação direta entre os conjuntos \mathbf{S}_A e \mathbf{S}_B . Há interações diretas apenas entre os átomos assim como entre as partículas sombra de um determinado conjunto. Cada átomo do sistema também interage diretamente com duas partículas sombra, uma de cada conjunto. Este arranjo formado por um átomo e duas partículas sombra recebe o nome de trímero.

A função de onda sombra apresenta a mesma forma analítica para o estudo da fase líquida e da fase sólida dos sistemas formados por átomos de ^4He , a única diferença surge da atribuição de diferentes valores aos parâmetros

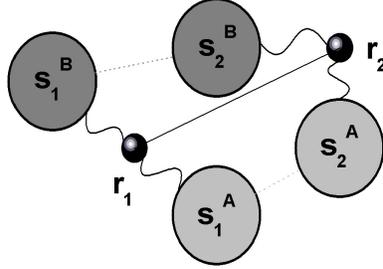


Figura 2.4: Representação das interações dos trímeros que surgem de $|\psi_S(\mathbf{R})|^2$. A linha reta contínua representa o pseudo potencial de interação $u(r)$ entre as partículas reais, as linhas pontilhadas mostram a interação entre as partículas sombra devido a $v(s)$ e as linhas onduladas representam as interações $\phi(|\mathbf{r} - \mathbf{s}|)$ entre as partículas reais e as partículas sombra.

variacionais para cada fase.

As elaborações das idéias da função de onda sombra [27, 28, 29] fornecem os melhores resultados variacionais para os sistemas de ^4He tanto para a fase líquida quanto para a fase sólida. Na fase sólida, esta função de onda variacional permite o estudo de cristalização [27], defeitos pontuais como vacâncias [30] e em princípio permite o estudo de efeitos de troca já que a Eq. (2.30) não contém termos que localizam explicitamente uma partícula em uma região privilegiada do espaço como a função de Nosanow-Jastrow faz. No entanto, essas formulações variacionais da função de onda sombra não prevêm na fase supersólida uma fração de condensado com a correta magnitude [16].

Capítulo 3

Função de onda Sombra Extendida

Como exposto na subseção 2.4.3, a função de onda sombra é uma excelente formulação variacional para os sistemas de átomos de ^4He . Apesar das suas propriedades não excluïrem a possibilidade da existência de uma condensação de Bose-Einstein na fase sólida dos sistemas de átomos de ^4He , esta possibilidade não foi ativamente explorada na época de sua formulação. A observação experimental da fase supersólida só foi realizada muito posteriormente.

Cálculos mais recentes [6] mostraram que vacâncias induzem o surgimento da BEC. Após a confirmação experimental da fase supersólida [4], alguns resultados teóricos [15, 16] sugerem que o estado fundamental do sólido de ^4He é incomensurável, isto é, o número de átomos é diferente do número de sítios da rede. Isto porque até onde pode-se constatar, não se observou BEC em um sólido comensurável ou perfeito, isto é, o número de átomos igual ao número de sítios da rede. Além disso, a fração de condensado induzida por vacâncias [16] não corresponde em magnitude aos efeitos medidos experimentalmente [13]. Diante desse contexto, surge a motivação para o desenvolvimento de funções de onda variacionais que possam trazer resultados que permitam aumentar nosso entendimento da fase supersólida.

Como mencionado, a formulação original da função de onda sombra exibida

pela Eq. (2.30) permite, em princípio, o mecanismo de troca entre partículas já que nesta formulação não há nenhuma restrição explícita que imponha a localização das partículas no cristal. Porém, do ponto de vista prático como demonstrado por resultados de simulações, nas funções de onda sombra os processos de troca são infreqüentes e difíceis de serem observados. Atribui-se a dificuldade dos processos de troca devido ao “tamanho” das partículas sombra (vide Fig. (2.4)). A mobilidade de uma partícula sombra é menor que a mobilidade de um átomo, isto é, seu desvio quadrático médio em torno de sítios de uma rede abstrata por elas definida é menor que o desvio observado dos átomos [28]. Pode-se pensar que as partículas sombra restringem demais o volume no espaço no qual os átomos podem se movimentar.

Tendo essas idéias como base, o modelo proposto por este trabalho visa proporcionar uma maior mobilidade às partículas sombra para promover mecanismos de troca entre os átomos. Para tanto um novo termo foi adicionado à função de onda sombra que sem explicitamente localizar os átomos em sítios da rede fornece informações ao sistema sobre a estrutura de uma possível rede.

No modelo proposto as coordenadas das partículas sombra interagem com os vetores recíprocos \mathbf{G} da rede cristalina em estudo

$$\varphi(\mathbf{s}_n) = \exp \left\{ \sum_{\mathbf{G}} t_{|\mathbf{G}|} e^{i\mathbf{G} \cdot \mathbf{s}_n} \right\}, \quad (3.1)$$

onde \mathbf{s}_n é a coordenada da partícula sombra n , \mathbf{G} representam os vetores do espaço recíproco de uma rede cristalina e $t_{|\mathbf{G}|}$ é um novo parâmetro variacional para cada camada de vizinhos do cristal. Diferentemente de um outro trabalho da literatura [31] que usa esse termo de expansão nas coordenadas atômicas propriamente e sem sucesso, acreditamos que expandir as coordenadas das partículas sombra nos vetores recíprocos pode contribuir de maneira positiva para a mobilidade atômica e conseqüentemente para a fração de um condensado na fase sólida.

Este trabalho considera os vetores recíprocos \mathbf{G} de uma rede Cúbica de Face Centrada (FCC). Como visto no diagrama de fases do ^4He na Fig. (1.2),

em $T = 0\text{K}$ e pressões acima de 25 atm, o sólido formado cristaliza em uma estrutura Hexagonal Compacta (HCP). Porém, cálculos mostraram [39] que as energias relativas das estruturas HCP e FCC diferem em centésimos de K. Além disso, as duas estruturas são semelhantes nas primeiras camadas de vizinhos [7]. Por fim, a literatura apresenta predominantemente [18] resultados teóricos obtidos para redes FCC que serão comparados com os resultados deste trabalho. Acredita-se que a escolha da rede FCC para a descrição da fase sólida não possa alterar de forma apreciável os resultados, daí em todos os cálculos realizados neste trabalho ela é adotada.

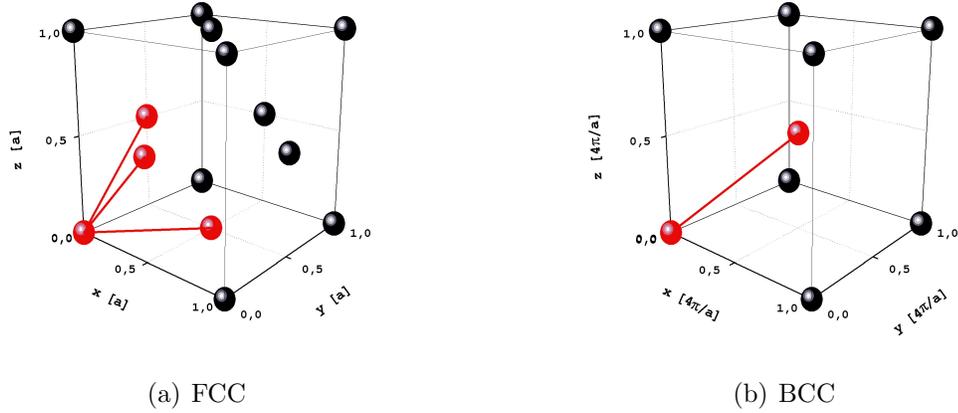


Figura 3.1: Célula Convencional. (a) Cúbica de Face Centrada (FCC) com parâmetro de rede a . (b) Cúbica de Corpo Centrado (BCC) com parâmetro de rede $\frac{4\pi}{a}$ (recíproca). Estão destacados os três vetores primitivos em (a) e apenas um em (b).

A Fig. (3.1) apresenta a célula convencional da rede FCC tendo por recíproca uma rede Cúbica de Corpo Centrado (BCC). Os vetores primitivos da rede FCC com parâmetro de rede a são [7]

$$\mathbf{a}_1 = \frac{a}{2} (\hat{\mathbf{y}} + \hat{\mathbf{z}}), \quad (3.2)$$

$$\mathbf{a}_2 = \frac{a}{2} (\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{z}}), \quad (3.3)$$

$$\mathbf{a}_3 = \frac{a}{2} (\hat{\mathbf{x}} + \hat{\mathbf{y}}). \quad (3.4)$$

A partir, das transformações usuais que geram os vetores da rede recíproca

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (3.5)$$

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (3.6)$$

$$\mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \quad (3.7)$$

escreve-se um vetor genérico \mathbf{G} pertencente ao espaço recíproco como combinação linear dos vetores de base $\{\mathbf{b}_i\}$:

$$\mathbf{G} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2 + l\mathbf{b}_3, \quad (3.8)$$

com h , k e l inteiros.

Na representação das coordenadas $\hat{\mathbf{x}}$, $\hat{\mathbf{y}}$ e $\hat{\mathbf{z}}$, o vetor da Eq. (3.8) pode ser escrito como

$$\mathbf{G} = \frac{2\pi}{a} [(-h + k + l)\hat{\mathbf{x}} + (h - k + l)\hat{\mathbf{y}} + (h + k - l)\hat{\mathbf{z}}]. \quad (3.9)$$

Uma atenção deve ser tomada na interpretação dos planos cristalinos designados pelos índices de Miller $\{hkl\}$ pois ao invés de considerar a rede FCC constituída por uma rede cúbica simples mais a base, considerou-se a composição da rede FCC diretamente a partir dos vetores primitivos expressos nas Eqs. (3.2), (3.3) e (3.4).

Dessa forma, os vetores de norma $|\mathbf{G}_1| = \frac{2\pi}{a}\sqrt{3}$ que representam os oito primeiros vizinhos da rede recíproca da FCC que é uma BCC e que ligam o vértice da célula convencional aos centros dos cubos vizinhos são dados pelas coordenadas (hkl) : $\pm(100)$, $\pm(010)$, $\pm(001)$ e $\pm(111)$. Substituindo esses vetores na Eq. (3.1), é obtida a expressão

$$\varphi(\mathbf{s}_n) = \exp \left\{ 8t_{|\mathbf{G}_1|} \cos \left(\frac{2\pi}{a} \mathbf{s}_n \cdot \hat{\mathbf{x}} \right) \cos \left(\frac{2\pi}{a} \mathbf{s}_n \cdot \hat{\mathbf{y}} \right) \cos \left(\frac{2\pi}{a} \mathbf{s}_n \cdot \hat{\mathbf{z}} \right) \right\}. \quad (3.10)$$

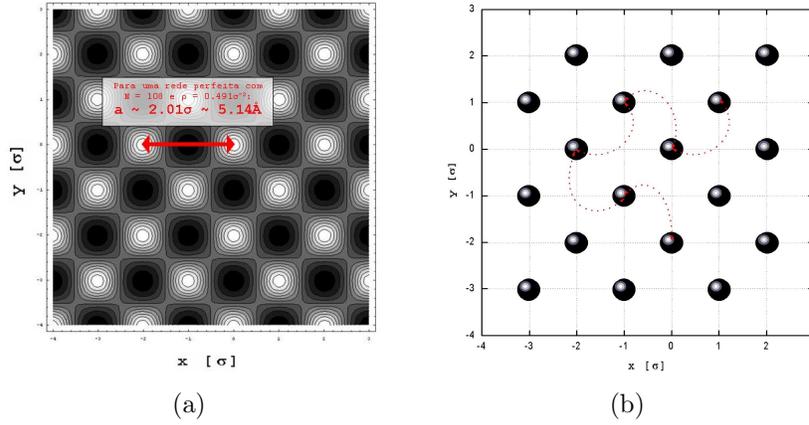


Figura 3.2: (a) $\varphi(\mathbf{s}_n)$ em função de x e y no plano $Z = 0$. As regiões claras representam máximos e as escuras, mínimos. (b) Plano $Z = 0$ da caixa de simulação de 108 átomos onde as linhas vermelhas tracejadas representam possíveis trocas (*exchange*) entre as partículas.

A Fig. (3.2) ilustra a modulação introduzida pelo termo da função de onda sombra $\varphi(\mathbf{s}_n)$ considerando apenas os primeiros vizinhos da rede recíproca. Observa-se que o novo termo estrutural adicionado à função de onda pode em princípio favorecer o mecanismo de troca entre os átomos. Isto se deve ao fato da função de onda sombra variacional extendida introduzir uma periodicidade igual a da rede. Desta forma, a cristalização do sistema pode ser obtida com correlações de muitos corpos menos intensas (de alcance menor), o que pode ocasionar uma diminuição de efeitos estéricos e facilitar o processo de troca de átomos.

O termo expresso na Eq. (3.1) pode utilizar a primeira, segunda, terceira ou um número maior de camadas de vizinhos. É apresentada a seguir a expansão até segundos vizinhos. Os próximos seis vetores recíprocos da rede FCC com norma $|\mathbf{G}_2| = \frac{4\pi}{a}$ que ligam um vértice do cubo aos outros vértices pelas arestas

são dados pelas coordenadas (hkl) : $\pm(110)$, $\pm(011)$ e $\pm(101)$. Acrescentando esses seis segundos vizinhos além dos oito primeiros na expansão da Eq. (3.1), a expressão fica:

$$\varphi(\mathbf{s}_n) = \exp \left\{ \begin{array}{l} 8t_{|\mathbf{G}_1|} \cos\left(\frac{2\pi}{a}\mathbf{s}_n \cdot \hat{\mathbf{x}}\right) \cos\left(\frac{2\pi}{a}\mathbf{s}_n \cdot \hat{\mathbf{y}}\right) \cos\left(\frac{2\pi}{a}\mathbf{s}_n \cdot \hat{\mathbf{z}}\right) + \\ 2t_{|\mathbf{G}_2|} \left[\cos\left(\frac{4\pi}{a}\mathbf{s}_n \cdot \hat{\mathbf{x}}\right) + \cos\left(\frac{4\pi}{a}\mathbf{s}_n \cdot \hat{\mathbf{y}}\right) + \cos\left(\frac{4\pi}{a}\mathbf{s}_n \cdot \hat{\mathbf{z}}\right) \right] \end{array} \right\} \quad (3.11)$$

A Fig. (3.3) apresenta uma representação tridimensional do plano $Z = 0$ do termo usando expansões de primeiros e segundos vizinhos da Eq. (3.11). No caso da expansão utilizando duas camadas de vizinhos Fig. (3.3) (b), observa-se que há uma combinação dos parâmetros variacionais tal que surgem regiões intersticiais em que a densidade de probabilidade é comparável com as densidades das regiões dos sítios da rede. Acreditamos que os cálculos usando apenas os primeiros vizinhos da rede recíproca sejam suficientes para os propósitos desta dissertação. Deixaremos de lado portanto a possibilidade de incluir em φ efeitos de segundos vizinhos ou de outros mais distantes. Esses comentários sobre os segundos vizinhos foram incluídos para ilustrar a flexibilidade desta abordagem aqui proposta.

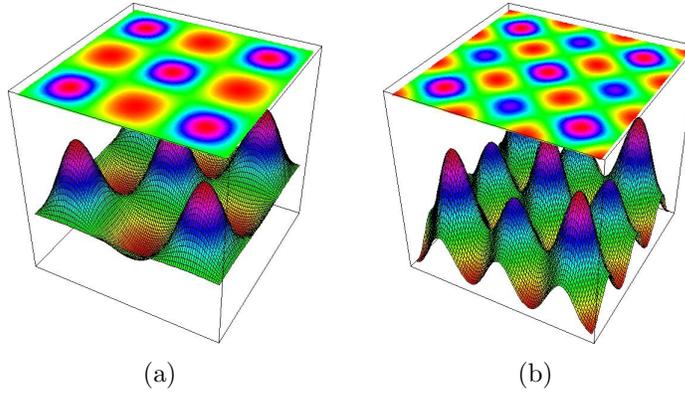


Figura 3.3: Termo $\varphi(\mathbf{s}_n)$ da Função de Onda Sombra em função de x e y no plano $Z = 0$ considerando vetores do espaço recíproco (a) Primeiros vizinhos, $t_{|\mathbf{G}_1|} = 0.10$. (b) Primeiros e Segundos vizinhos, $t_{|\mathbf{G}_1|} = 0.01$ e $t_{|\mathbf{G}_2|} = 0.10$.

3.1 Função de onda Sombra Livre e Periódica (ψ_{PFS})

Nesta versão simplificada do modelo, admite-se que as partículas sombra não interagem entre si, isto é, é imposto $b_{sh} = 0$. Portanto, a Função de onda Sombra Livre e Periódica (ψ_{PFS}) é escrita como

$$\psi_{PFS}(\mathbf{R}) = \prod_{i < j}^N \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{b}{r_{ij}} \right)^5 \right] \int d\mathbf{S} \prod_{k=1}^N \exp [-C |\mathbf{r}_k - \mathbf{s}_k|^2] \prod_{n=1}^N \varphi(\mathbf{s}_n), \quad (3.12)$$

com $\varphi(\mathbf{s}_n)$ considerando apenas os primeiros vizinhos da rede recíproca na expansão dada pela Eq. (3.10). Os parâmetros variacionais neste modelo são apenas três: b , C e $t_{|\mathbf{G}_1|}$.

3.2 Função de onda Sombra Periódica (ψ_{PS})

Esta versão da função de onda sombra considera as interações entre as partículas sombra entre si além do termo de um corpo $\varphi(\mathbf{s}_n)$, a Função de onda Sombra Periódica (ψ_{PS}) é explicitamente escrita como

$$\psi_{PS}(\mathbf{R}) = \prod_{i < j}^N \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{b}{r_{ij}} \right)^5 \right] \int d\mathbf{S} \prod_{k=1}^N \exp [-C |\mathbf{r}_k - \mathbf{s}_k|^2] \times \prod_{l < m}^N \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{b_{sh}}{s_{lm}} \right)^5 \right] \prod_{n=1}^N \varphi(\mathbf{s}_n), \quad (3.13)$$

Os parâmetros variacionais são b , C , b_{sh} e $t_{|\mathbf{G}_1|}$.

Capítulo 4

Metodologia

Este capítulo apresenta sucintamente alguns pontos relevantes sobre a metodologia empregada nos cálculos realizados. Maiores detalhes sobre os métodos discutidos aqui podem ser encontrados nas referências [32, 33, 34, 35].

4.1 Monte Carlo Variacional

Uma vez construída uma função tentativa para o sistema em estudo, a sua energia é calculada a partir da Eq. (2.4) que na representação das coordenadas \mathbf{R} é dada por

$$E_T = \frac{\int d\mathbf{R} \psi_T^*(\mathbf{R}) H \psi_T(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} \psi_T^*(\mathbf{R}) \psi_T(\mathbf{R})}. \quad (4.1)$$

Porém, como já mencionado anteriormente, em muitas situações encontra-se uma impossibilidade analítica em resolvê-la. O método numérico denominado Monte Carlo Variacional (MCV) é então utilizado para avaliar o valor esperado da Hamiltoniana com respeito ao estado tentativo e assim fornecer uma estimativa para a energia.

A aplicação do método MCV se inicia introduzindo-se o fator $\psi_T(\mathbf{R})/\psi_T(\mathbf{R})$ no integrando do numerador da Eq. (4.1) onde agora o sinal de complexo conjugado pode ser abandonado já que todas as funções tentativas presentes

nesse trabalho são reais. Fazendo os rearranjos pertinentes na Eq. (4.1), a energia variacional pode ser escrita como

$$E_T = \frac{\int d\mathbf{R} \psi_T^2(\mathbf{R}) \frac{H\psi_T(\mathbf{R})}{\psi_T(\mathbf{R})}}{\int d\mathbf{R} \psi_T^2(\mathbf{R})}. \quad (4.2)$$

Levando em conta a densidade de probabilidade $p(\mathbf{R})$ associada a função tentativa e definindo a energia local $E_L(\mathbf{R})$

$$p(\mathbf{R}) \equiv \frac{\psi_T^2(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} \psi_T^2(\mathbf{R})} \quad \text{e} \quad E_L(\mathbf{R}) \equiv \frac{H\psi_T(\mathbf{R})}{\psi_T(\mathbf{R})}, \quad (4.3)$$

a energia variacional torna-se

$$E_T = \int d\mathbf{R} p(\mathbf{R}) E_L(\mathbf{R}). \quad (4.4)$$

Utilizando a linguagem estatística a energia variacional E_T é uma média de E_L ponderada pelo peso p no espaço amostral que no caso é o conjunto de configurações das posições das partículas

$$\{\mathbf{R}\} \equiv \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_q, \dots, \mathbf{R}_M\}. \quad (4.5)$$

Cabe nesse momento utilizar algum procedimento que amostrasse $\{\mathbf{R}\}$ a partir da densidade de probabilidade $p(\mathbf{R}_q)$ de uma determinada configuração \mathbf{R}_q ocorrer. Assim, utilizando o teorema do valor médio do cálculo, a expressão da Eq. (4.4) pode ser reescrita como

$$E_T = \frac{1}{M} \sum_{q=1}^M E_L(\mathbf{R}_q), \quad (4.6)$$

onde os “pontos” \mathbf{R}_q estão distribuídos em todo o intervalo de integração. No limite de um número “muito grande” de pontos considerados M , E_T tende ao valor exato.

Portanto, construída a função tentativa os resultados estão sujeitos apenas a incertezas de natureza estatística o que torna essencial a estimativa da variância

$$\sigma^2 = \frac{1}{M-1} \sum_{q=1}^M [E_L(\mathbf{R}_q) - E_T]^2. \quad (4.7)$$

O erro padrão na medida de E_T é dado por

$$\Delta E_T = \frac{\sigma}{\sqrt{M}}. \quad (4.8)$$

4.2 Algoritmo de Metropolis

Para avaliar a integral da Eq. (4.4) se faz necessário amostrar $p(\mathbf{R})$. Para tanto, o método utilizado neste trabalho é o algoritmo de Metropolis [36]. Para exemplificar esse algoritmo, a Fig. (4.1) ilustra um problema unidimensional para uma partícula.

O algoritmo baseia-se no princípio de aceitação ou rejeição de uma possível mudança da configuração atual para uma nova a partir da densidade de probabilidade p dessas configurações. A partir da comparação entre o cálculo da razão das densidades de probabilidades entre configurações sucessivas e um número aleatório, configurações vão sendo geradas numa seqüência distribuídas com probabilidade p . É interessante notar que a função variacional não precisa estar normalizada já que no terceiro passo desse algoritmo (vide Fig. (4.1)) ela seria cancelada algebricamente.

Para um sistema tridimensional, como é o caso do problema abordado por esta dissertação de mestrado, cada passo Monte Carlo M está associado a um *sweep* que corresponde a uma varredura entre todas as partículas que compõem o sistema onde testa-se pelo Algoritmo de Metropolis um movimento para cada partícula independentemente.

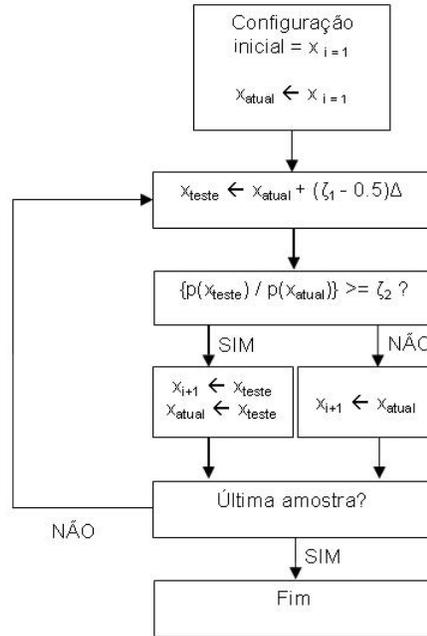


Figura 4.1: Exemplo da aplicação do algoritmo de Metropolis unidimensional para uma partícula. Os símbolos ζ_1 e ζ_2 são números aleatórios no intervalo $[0,1]$. Δ é um parâmetro que define a amplitude do deslocamento da partícula e os resultados em princípio não dependem dele. $p(x_k)$ é a densidade de probabilidade da k -ésima configuração x_k ocorrer.

4.3 Minimização das correlações produzidas pelo algoritmo

Fica claro que o processo de amostragem ilustrado pela Fig. (4.1) traz correlações nas amostras, pois para gerar uma nova configuração o algoritmo utiliza a informação da configuração anterior. Devemos considerar esse fato e para eliminarmos as correlações um procedimento chamado de médias por blocos [35] é utilizado. Além disso, deve-se também descartar algumas configurações iniciais para se evitar qualquer tendência nos resultados devido a escolha arbitrária da posição inicial em um processo denominado equilíbrio.

A média por blocos consiste em dividir os M elementos amostrados em J

blocos e calcular valores médios de energia considerando os M/J elementos do i -ésimo bloco E_{B_i} (onde $i = 1, 2, \dots, J$) e tratar cada um destes E_{B_i} como valores independentes para o cálculo da variância. O valor médio da energia é dado pela média dos valores E_{B_i} e independe do número J , ao contrário da variância que depende diretamente do número de blocos escolhidos. O parâmetro J , portanto, permite que a correlação entre as amostras seja levada em conta e que as incertezas estatísticas sejam corretamente avaliadas.

4.4 Condições Periódicas de Contorno

Para simular um sistema atômico é necessário considerar apenas alguns átomos já que torna-se impossível realizar cálculos com uma quantidade da ordem do número de Avogadro de partículas devido ao esforço computacional necessário. Porém, ao considerar um número relativamente pequeno de átomos, efeitos de superfície tornam-se importantes. Para diminuir esses efeitos até mesmo eliminá-los e assim permitir o estudo do *bulk* formado por átomos de ^4He , são impostas condições periódicas de contorno (PBC).

Embora o sistema em estudo seja tridimensional e possua centenas de átomos de ^4He a Fig. (4.2) na qual ilustra um sistema bidimensional composto por $N = 5$ partículas auxilia a compreensão da aplicação das PBC. As setas indicam possíveis deslocamentos promovidos pelo algoritmo de Metropolis. A caixa ou célula de simulação está destacada no centro e suas réplicas estão no em torno.

No decorrer da simulação, quando uma determinada partícula se desloca no interior da célula principal sua imagem em todas as réplicas reproduzem o mesmo movimento, dessa forma, quando essa partícula deixa a caixa de simulação através de alguma face, sua imagem entra pela parte oposta conservando o número total de partículas na caixa de simulação.

As interações entre partículas são diretamente calculadas apenas para distâncias menores que um raio de corte r_C usualmente a metade do menor comprimento da célula de simulação. Para distâncias entre dois átomos maiores

que o raio de corte, a energia potencial associada a esse par é levada em conta por uma correção discutida na próxima seção.

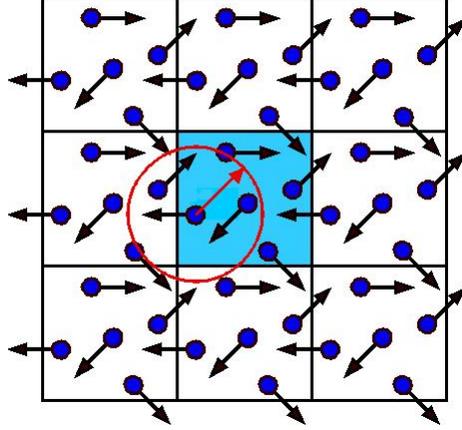


Figura 4.2: Exemplo bidimensional da aplicação das Condições Periódicas de Contorno e Convenção da Mínima Imagem. O círculo representa o raio de corte r_C do potencial interatômico onde impomos $V(r > r_C) = 0$.

A Convenção da Mínima Imagem (MIC) decorre da aplicação das PBC. No exemplo ilustrado pela Fig. (4.2), a partícula no centro do círculo com raio de corte r_C interage com as partículas que estão a uma distância $r < r_C$. Como há duas partículas que residem na célula principal fora da região de atuação do potencial, são suas respectivas imagens que interagem com a partícula considerada.

4.5 Correção de cauda do potencial interatômico

O potencial de pares $V(r)$ ilustrado na Fig. (2.1) é truncado para distâncias maiores que o raio de corte r_C . Impomos $V(r > r_C) = 0$. Desse modo, é necessário fazer uma correção para que as interações de longo alcance sejam levadas em conta.

Com um número N de átomos de ${}^4\text{He}$ em uma densidade ρ , a aresta L

da caixa de simulação cúbica é dada simplesmente por $L = \left(\frac{N}{\rho}\right)^{1/3}$. Neste trabalho apenas a rede FCC foi utilizada. Assim, havendo quatro átomos por célula convencional, o número de átomos é dado por $N = 4i^3$ onde $i = 1, 2, 3, \dots$ representa a quantidade de células convencionais necessárias em cada dimensão (xyz) para compor a caixa de simulação cúbica. Logo, para simular um sólido FCC perfeito, isto é, sem defeitos pontuais como vacâncias ou interstícios, é necessário considerar 4, 32, 108, 256, 500, 864, ... átomos para que se preencha toda a rede no interior da caixa de simulação. Entretanto, nossos resultados descritos no capítulo 6 foram obtidos apenas com sistemas maiores ou iguais a 108 átomos.

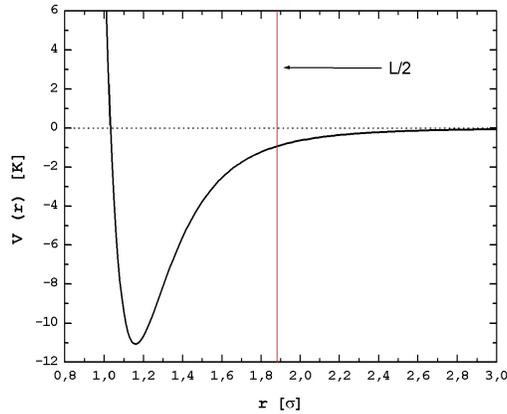


Figura 4.3: Representação do raio de corte para um sistema de $N = 32$ partículas na densidade $0.600\sigma^{-3}$ comparada com o *range* do potencial. Nesta figura ilustramos uma situação pior que a presente nas simulações utilizadas para obter os resultados de interesse, onde foram empregados pelo menos 108 átomos.

O raio de corte utilizado é a metade da aresta da caixa de simulação

$$r_C = \frac{i}{2} \left(\frac{4}{\rho}\right)^{1/3}, \quad (4.9)$$

A Fig. (4.3) representa quantitativamente uma situação para um sistema em

uma alta densidade de sólido.

Para corrigir o efeito do truncamento do potencial em r_C , a chamada correção de cauda do potencial (por partícula) é dada por

$$C_{cauda} = \frac{\rho}{2} \int_{r>r_C} d^3r g(r)V(r), \quad (4.10)$$

onde $g(r)$ é distribuição radial de pares que será detalhada no capítulo 5. Ela fornece a densidade de probabilidade de se encontrar um par de átomos a uma dada distância r um do outro.

Poderá ser visto no capítulo 5 que uma boa aproximação para a correção de cauda do potencial para os tamanhos de sistemas que consideramos é impor $g(r > r_C) = 1$. Realizando uma integração esférica em todo o espaço para $r > r_C$ na expressão da Eq. (4.10), a correção para a energia potencial (por partícula) é dada por

$$C_{cauda} = 2\pi\rho \int_{r_C}^{\infty} r^2 V(r) dr. \quad (4.11)$$

4.6 Continuidade da Função de Onda

Além da correção da cauda do potencial interatômico é necessário impor a continuidade da função de onda assim como sua primeira derivada no limite $r = r_C$, isto porque a densidade de probabilidade $\psi^2(\mathbf{R})$ não estaria bem definida caso este fato fosse negligenciado.

Analisando as funções tentativas exibidas na seção 2.4, verifica-se que todas contém um termo de Jastrow. Para as funções que descrevem um sólido, além desse termo um outro gaussiano é utilizado para acoplar as coordenadas dos átomos a sítios da rede (Nosanow-Jastrow) ou a variáveis auxiliares (Função de Onda Sombra).

Vale lembrar que devido as PBC e a MIC, o i -ésimo átomo considerado está sempre localizado no centro da célula principal e interage com os $N - 1$ restantes. Deste modo, os termos gaussianos rapidamente se aproximam de zero próximo a fronteira da caixa de simulação a uma distância $r_C = L/2$

desse i -ésimo átomo. Logo, é necessário reescalar apenas o termo de Jastrow para as funções variacionais consideradas, já que na fronteira $L/2$, este termo possui um valor diferente de zero como ilustra a Fig. (4.4).

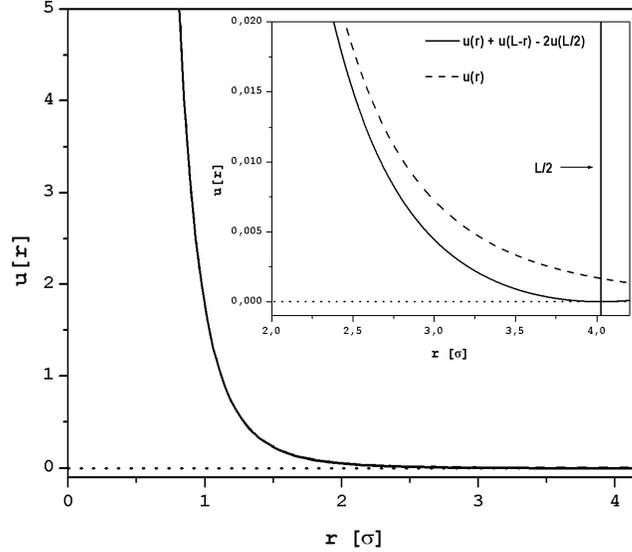


Figura 4.4: Reescalamo do pseudo potencial de McMillan para impor a continuidade da função de onda na fronteira da caixa de simulação $r_C = L/2$ para um sistema com $N = 256$ átomos na densidade $\rho = 0.491\sigma^{-3}$. O quadro interno é uma ampliação da região próxima a fronteira da caixa $L/2 \approx 4\sigma$. A curva tracejada é dada por $u(r) = \left(\frac{b}{r}\right)^5$. A curva sólida é o reescalamo do pseudo potencial.

O pseudo potencial reescalado $\tilde{u}(r)$ para o termo de Jastrow é dado por

$$\tilde{u}(r) = u(r) + u(L - r) - 2u\left(\frac{L}{2}\right), \quad (4.12)$$

onde L é a aresta da caixa de simulação que é ajustada para um determinado número de partículas N e uma densidade ρ . Com essa modificação, tanto o novo pseudo potencial $\tilde{u}(r)$ quanto sua primeira derivada se anulam em $r = r_C = L/2$. Como podemos ver na Fig. (4.4) essa modificação altera pouco o

pseudo potencial. Na escala da figura maior, não é possível distinguir $u(r)$ de $\tilde{u}(r)$.

Logo, o termo de Jastrow que é do tipo $\exp\left[-\frac{1}{2}u(r)\right]$ devido a modificação $u(r) \rightarrow \tilde{u}(r)$ tem sua primeira derivada contínua em $r = r_C$, o que implica dizer que as funções variacionais utilizadas neste trabalho são contínuas e deriváveis na fronteira da caixa de simulação.

Capítulo 5

Cálculo das propriedades de interesse

Este capítulo aborda o cálculo das propriedades físicas que são estudadas a partir do uso das funções variacionais presentes na seção 2.4 e no capítulo 3. Em geral, o cálculo dessas propriedades envolvem o uso de um *ensemble* de configurações equilibradas, isto é, para tais configurações a energia tentativa apenas flutua em torno de uma média.

5.1 Energia Total

Uma das propriedades mais importantes do sistema de ${}^4\text{He}$ é sua Energia Total. Na abordagem variacional, essa grandeza é simplesmente a energia tentativa que é composta por uma parte cinética e outra potencial.

O valor esperado da Hamiltoniana da Eq. (2.1) para o estado tentativo ψ_T é escrito como

$$E_T = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \frac{\int d\mathbf{R} \psi_T(\mathbf{R}) \nabla_i^2 \psi_T(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} \psi_T^2(\mathbf{R})} + \frac{\int d\mathbf{R} \psi_T(\mathbf{R}) V(\mathbf{R}) \psi_T(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} \psi_T^2(\mathbf{R})}. \quad (5.1)$$

O primeiro termo está associado à energia cinética e o segundo, à energia

potencial do sistema.

Seguindo os princípios do método de Monte Carlo Variacional, a energia tentativa E_T é obtida a partir de M configurações $\{\mathbf{R}\} = \{\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_q, \dots, \mathbf{R}_M\}$ amostradas a partir da densidade de probabilidade ψ_T^2 . Conforme descrito na seção 4.3, estas configurações devem estar equilibradas para que se possa realizar as médias de *ensemble* em uma etapa denominada produção. Mais especificamente, a energia total é obtida a partir da média do estimador energia local

$$E_L(\mathbf{R}_q) = \frac{H\psi_T(\mathbf{R}_q)}{\psi_T(\mathbf{R}_q)}, \quad (5.2)$$

em todo o conjunto $\{\mathbf{R}\}$ amostrado. Este estimador é desmembrado em dois outros: a energia cinética local E_L^K e a energia potencial local E_L^P . Estes termos serão discutidos nas seções seguintes e são utilizados para extrair a média de *ensemble* destas próprias grandezas de forma análoga àquela que foi discutida para a energia variacional na Eq. (4.6). Assim, para um conjunto de configurações $\{\mathbf{R}\}$ a energia variacional do sistema pode ser escrita como

$$E_T = \langle E_L^K \rangle_{\{\mathbf{R}\}} + \langle E_L^P \rangle_{\{\mathbf{R}\}}. \quad (5.3)$$

5.2 Energia Potencial

Como $V(\mathbf{R})$ não atua no estado variacional ψ_T , o segundo termo da Eq. (5.1) que representa a energia potencial E_P pode ser reescrito como

$$E_P = \frac{\int d\mathbf{R} \psi_T^2(\mathbf{R}) V(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} \psi_T^2(\mathbf{R})}. \quad (5.4)$$

Tendo em vista a amostragem da densidade de probabilidade ψ_T^2 , identificamos na Eq. (5.4) a energia potencial local como $E_L^P(\mathbf{R}) \equiv V(\mathbf{R})$. A partir do potencial interatômico SAPT2 de pares, o cálculo das interações entre todas partículas usando a MIC é realizado para cada configuração $\mathbf{R}_q = \{\mathbf{r}_1^q, \mathbf{r}_2^q, \dots, \mathbf{r}_N^q\}$ amostrada. Ao final, uma média de $E_L^P(\mathbf{R}_q)$ para M dessas con-

figurações é feita e com a adição do termo de correção de cauda do potencial o estimador da energia potencial por partícula é obtido

$$\langle E_L^P \rangle_{\{\mathbf{R}\}} = \frac{1}{M} \frac{1}{N} \sum_{q=1}^M \left[\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i}^N V(|\mathbf{r}_i^q - \mathbf{r}_j^q|) \right] + C_{cauda}, \quad (5.5)$$

onde o termo entre colchetes é considerado se $|\mathbf{r}_i^q - \mathbf{r}_j^q| < r_C$ e representa o potencial de pares $V(\mathbf{R}_q)$.

5.3 Energia Cinética

A termo de energia cinética proveniente do cálculo do valor esperado da Hamiltoniana é dado por

$$E_K = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \frac{\int d\mathbf{R} \psi_T(\mathbf{R}) \nabla_i^2 \psi_T(\mathbf{R})}{\int d\mathbf{R} \psi_T^2(\mathbf{R})}, \quad (5.6)$$

A Eq. (5.6) pode ser reescrita de três maneiras diferentes [29] e assim a partir de três métodos distintos para o cálculo desta propriedade pode-se analisar melhor a consistência dos resultados gerados pelas simulações já que estes devem concordar estatisticamente. Estas três maneiras são discutidas a seguir.

5.3.1 Estimador Pandharipande-Bethe

O primeiro método para o cálculo da energia cinética é denominado *Pandharipande-Bethe* (PB). Neste método, a Eq. (5.6) é reescrita como

$$E_K = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \frac{\int d\mathbf{R} \psi_T^2(\mathbf{R}) \frac{\nabla_i^2 \psi_T(\mathbf{R})}{\psi_T(\mathbf{R})}}{\int d\mathbf{R} \psi_T^2(\mathbf{R})}, \quad (5.7)$$

onde foi introduzido o fator $\psi_T(\mathbf{R})/\psi_T(\mathbf{R})$ no integrando do numerador da Eq. (5.6). A energia cinética local é identificada como

$$E_L^K(\mathbf{R}) = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2 \psi_T(\mathbf{R})}{\psi_T(\mathbf{R})}, \quad (5.8)$$

que a partir das configurações amostradas, a média do estimador na forma da Eq. (5.8) é calculada. Assim, o estimador da energia cinética pelo método PB é dado por

$$\langle E_L^K \rangle_{\{\mathbf{R}\}}^{PB} = -\frac{1}{N} \frac{1}{M} \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{q=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2 \psi_T(\mathbf{R}_q)}{\psi_T(\mathbf{R}_q)}. \quad (5.9)$$

5.3.2 Estimador Clark-Westhaus

Um segundo método para estimar a energia cinética surge ao se efetuar uma integração por partes no numerador da Eq. (5.6)

$$\int d\mathbf{R} \psi_T(\mathbf{R}) \nabla_i^2 \psi_T(\mathbf{R}) = \psi_T(\mathbf{R}) \nabla_i \psi_T(\mathbf{R}) - \int d\mathbf{R} (\nabla_i \psi_T(\mathbf{R}))^2, \quad (5.10)$$

lembrando que os limites de integração respeitam as PBC. Portanto, o termo após o sinal de igualdade se anula já que o gradiente da função de onda é zero na fronteira da caixa de simulação. Desse modo, a Eq. (5.6) é reescrita como

$$E_K = +\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \frac{\int d\mathbf{R} (\nabla_i \psi_T(\mathbf{R}))^2}{\int d\mathbf{R} \psi_T^2(\mathbf{R})} = +\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \frac{\int d\mathbf{R} \psi_T^2(\mathbf{R}) \left(\frac{\nabla_i \psi_T(\mathbf{R})}{\psi_T(\mathbf{R})} \right)^2}{\int d\mathbf{R} \psi_T^2(\mathbf{R})}, \quad (5.11)$$

e a energia cinética local é dada por

$$E_L^K(\mathbf{R}) = +\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\nabla_i \psi_T(\mathbf{R})}{\psi_T(\mathbf{R})} \right)^2. \quad (5.12)$$

A partir desta nova definição de energia cinética local, o estimador *Clark-Westhaus* (CW) é escrito como

$$\langle E_L^K \rangle_{\{\mathbf{R}\}}^{CW} = + \frac{1}{N} \frac{1}{M} \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{q=1}^M \sum_{i=1}^N \left(\frac{\nabla_i \psi_T(\mathbf{R}_q)}{\psi_T(\mathbf{R}_q)} \right)^2, \quad (5.13)$$

onde em relação a Eq. (5.9) essencialmente usa-se o gradiente da função de onda ao invés do seu laplaciano.

5.3.3 Estimador Jackson-Feenberg

O estimador de *Jackson-Feenberg* (JF) apenas usa os outros estimadores discutidos e realiza uma média deles em cada configuração \mathbf{R}_q

$$\langle E_L^K \rangle_{\{\mathbf{R}\}}^{JF} = - \frac{1}{N} \frac{1}{M} \frac{\hbar^2}{4m} \sum_{q=1}^M \sum_{i=1}^N \left[\frac{\nabla_i^2 \psi_T(\mathbf{R}_q)}{\psi_T(\mathbf{R}_q)} - \left(\frac{\nabla_i \psi_T(\mathbf{R}_q)}{\psi_T(\mathbf{R}_q)} \right)^2 \right]. \quad (5.14)$$

Logo, usando a expressão para a energia potencial da Eq. (5.5) e uma das formas para a energia cinética (Eq. (5.9), Eq. (5.13) ou ainda Eq. (5.14)), obtêm-se a energia total por partícula a partir da Eq. (5.3). Analogamente à energia total variacional, as estimativas da energia potencial e energia cinética estão sujeitas às incertezas estatísticas aferidas pela variância Eq. (4.7) e o erro padrão Eq. (4.8). Entretanto, enquanto o estimador de Pandharipande-Bethe é o que dá a menor variância para a energia total [32] é o de Jackson-Feenberg que apresenta a menor variância quando consideramos apenas a energia cinética [29].

5.4 Equação de Estado e Pressão

A energia variacional E_T do sistema é resultante do modelo escolhido (função tentativa ψ_T) e também do potencial interatômico $V(r)$. É importante investigar como essa energia varia em função da densidade do sistema pois a partir dessa curva denominada equação de estado $E_T(\rho)$, várias propriedades podem ser obtidas tais como a velocidade do som, a constante de compressibilidade

isotérmica e a pressão [17]. Neste trabalho, apenas a pressão é calculada a partir da equação de estado.

A pressão $P(\rho)$ pode ser derivada da equação de estado $E_T(\rho)$ usando a primeira lei da termodinâmica e admitindo que o sistema não troca calor com o ambiente. Assim,

$$P(\rho) = \rho^2 \frac{\partial E_T(\rho)}{\partial \rho}, \quad (5.15)$$

onde $\rho = N/V$, sendo que $V = L^3$ é o volume da caixa de simulação.

A partir de cálculos de E_T para algumas densidades ρ , é estabelecida uma curva na qual muitas vezes é ajustada [40] por um polinômio de terceiro grau na forma

$$E_T(\rho) = A + B \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right)^2 + C \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right)^3, \quad (5.16)$$

onde A , B , C e ρ_0 são constantes a serem determinadas.

Logo, a Eq. (5.15) que fornece a pressão do sistema em função de sua densidade considerando a Eq. (5.16), torna-se

$$P(\rho) = \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^2 \left[2B(\rho - \rho_0) + \left(\frac{3C}{\rho_0} \right) (\rho - \rho_0)^2 \right]. \quad (5.17)$$

5.5 Função de distribuição radial de pares

A disposição dos átomos seja no líquido ou no sólido de ^4He caracteriza sua estrutura e é dada pela Função de Distribuição Radial de Pares ou simplesmente $g(r)$. Normalizada convenientemente [33], essa quantidade fornece a densidade de probabilidade de se encontrar um par de átomos a uma dada distância r . A Fig. (5.1) dá uma interpretação para essa quantidade.

Dependendo do tamanho do sistema simulado, um número maior ou menor de camadas de vizinhos residirão no interior da caixa de simulação. A Fig. (5.2) mostra em uma determinada densidade o número de vizinhos de uma rede FCC perfeita em função da distância entre pares de átomos.

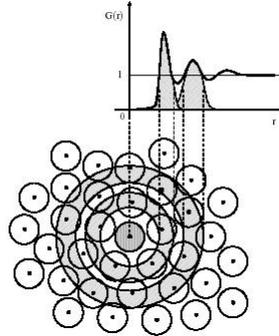


Figura 5.1: Interpretação da grandeza Distribuição Radial de Pares $g(r)$. Os pequenos discos representam átomos e os círculos sombreados, as duas primeiras camadas de vizinhos.

Espera-se que a correção da energia potencial fazendo a aproximação $g(r > r_C) = 1$, conforme discutido na seção 4.5, seja melhor nos sistemas maiores. Esta aproximação converge mais rapidamente para líquidos pois, estes possuem uma menor correlação a longa distância que os sistemas sólidos e assim $g(r)$

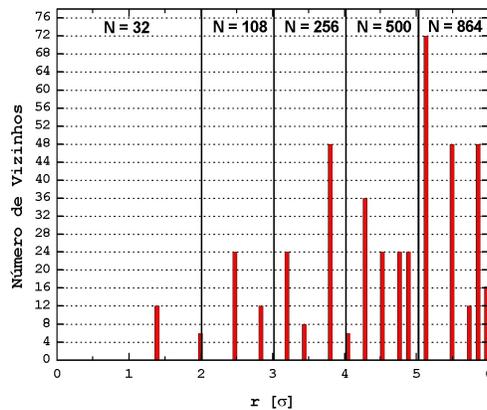


Figura 5.2: Número de vizinhos de uma rede FCC perfeita em função da distância. Devido as PBC, na densidade $\rho = 0.491\sigma^{-3}$ um sistema de $N = 32$ partículas inclui apenas duas camadas de vizinhos na caixa de simulação. Já um sistema maior com $N = 864$ átomos, dezessete camadas são consideradas.

rapidamente atinge a unidade conforme a distância entre dois átomos aumenta.

O cálculo da Distribuição Radial de Pares é feito pela expressão

$$g(r) = \frac{1}{N\rho} \sum_{i \neq j} \langle \delta(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}|) \rangle, \quad (5.18)$$

onde o sinal $\langle \rangle$ diz respeito a média no *ensemble* sobre os pares de átomos.

5.6 Distribuição de Partícula Única em torno de sítio da rede

Uma propriedade interessante para os sistemas sólidos é a distribuição de uma partícula em torno de sítio da rede

$$\rho(r) = \langle \delta(|\mathbf{r}_i - \mathbf{l}_i - \mathbf{r}|) \rangle, \quad (5.19)$$

onde \mathbf{l}_i é o i -ésimo sítio da rede cristalina associado ao átomo i .

Os momentos de $\rho(r)$ são úteis para obtermos informações de quanto as distribuições obtidas por nossos modelos assemelham-se a uma gaussiana. Para uma distribuição $\rho_{gauss}(r)$ perfeitamente Gaussiana e a partir de três de seus momentos $\langle r^2 \rangle$, $\langle r^4 \rangle$ e $\langle r^6 \rangle$ as razões abaixo são identicamente iguais a unidade:

$$\frac{3}{5} \frac{\langle r^4 \rangle}{\langle r^2 \rangle^2} \Big|_{\rho_{gauss}(r)} = 1, \quad (5.20)$$

$$\frac{9}{35} \frac{\langle r^6 \rangle}{\langle r^2 \rangle^3} \Big|_{\rho_{gauss}(r)} = 1. \quad (5.21)$$

Na seção 1.2 foi dito que o sólido de ${}^4\text{He}$ possui natureza essencialmente quântica devido a sua alta delocalização em torno dos sítios da rede cristalina. Esta propriedade pode ser monitorada calculando-se a razão de Lindemann. O desvio quadrático médio das posições dos átomos em tornos dos pontos da rede é o segundo momento de $\rho(r)$. Define-se a partir dessa quantidade a Razão de Lindemann (L.R.)

$$\text{L.R.} = \frac{\sqrt{\langle r^2 \rangle}}{d_{pv}}, \quad (5.22)$$

onde d_{pv} é a distância de primeiros vizinhos associada a rede perfeita em uma determinada densidade ρ .

5.7 Matriz densidade de partícula única

O cálculo da fração de condensado n_0 é de especial interesse já que um valor não nulo desta quantidade indica que o sistema em estudo possui uma BEC. Ela caracteriza o estado de ocupação de momento-zero da fase superfluida de um sistema de Bose [27] e seu cálculo pode ser feito nos sistemas sólidos sem nenhum problema. Se a fase sólida admitir uma fração de condensado n_0 não nula, diz-se que o sistema possui uma fase supersólida.

A quantidade n_0 é extraída da matriz densidade de partícula única $n(r)$ para $r = |\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}_i|$ cuja definição [32]

$$n(r) = \frac{\int d\mathbf{R} \psi_T^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}'_i, \dots, \mathbf{r}_N) \psi_T(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)}{\int d\mathbf{R} |\psi_T|^2}, \quad (5.23)$$

permite verificar se um determinado átomo com coordenada \mathbf{r}_i está correlacionado com o vetor posição \mathbf{r}'_i que pode estar em qualquer região do sistema.

A matriz densidade de partícula única $n(r)$ está associada a distribuição de momentos $n(k)$ através de uma transformada de Fourier

$$n(r) = \int dk k^2 e^{ikr} n(k). \quad (5.24)$$

A fração de condensado do sistema ($n_0 > 0$) representa um número finito de partículas que estão no estado de momento $\mathbf{k} = 0$ assim, para se extrair essa fração de partículas a partir de $n(r)$ associada ao espaço das coordenadas, basta tomar o limite

$$n_0 = \lim_{r \rightarrow \infty} n(r). \quad (5.25)$$

Um valor não nulo de n_0 caracteriza a Condensação de Bose-Einstein.

5.7.1 Cálculo de $n(r)$ amostrando $\psi_T^2(\mathbf{R})$

Na prática, $n(r)$ da Eq. (5.23) nos casos mais simples pode ser calculada de forma análoga a energia tentativa utilizando as configurações geradas pelo Algoritmo de Metropolis. Abandonando o sinal de complexo conjugado devido as funções tentativas deste trabalho serem reais, a Eq. (5.23) reescrita para aplicar a amostragem de $\psi_T^2(\mathbf{R})$ fica

$$n(r) = \frac{\int d\mathbf{R} \psi_T^2(\mathbf{R}) \frac{\psi_T(\mathbf{R}')}{\psi_T(\mathbf{R})}}{\int d\mathbf{R} \psi_T^2(\mathbf{R})}, \quad (5.26)$$

onde $\mathbf{R} = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N\}$ e $\mathbf{R}' = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}'_i, \dots, \mathbf{r}_N\}$.

Daí, usando o conjunto de configurações $\{\mathbf{R}\}$ equilibradas pode-se construir a curva $n(r)$ a partir de

$$n(r) = \left\langle \frac{\psi_T(\mathbf{R}')}{\psi_T(\mathbf{R})} \right\rangle_{\{\mathbf{R}\}}, \quad (5.27)$$

onde o símbolo $\langle \rangle_{\{\mathbf{R}\}}$ denota média no *ensemble* e \mathbf{r}'_i é um ponto qualquer da célula de simulação.

5.7.2 Cálculo de $n(r)$ amostrando $\psi_T(\mathbf{R})\psi_T(\mathbf{R}')$

Uma maneira alternativa [27] para se obter a curva $n(r)$ a partir da definição exposta pela Eq. (5.23), é justamente amostrar o integrando do numerador diretamente a partir da probabilidade

$$p(\mathbf{R}, \mathbf{R}') \equiv \frac{\psi_T(\mathbf{R})\psi_T(\mathbf{R}')}{\int d\mathbf{R} \psi_T(\mathbf{R})\psi_T(\mathbf{R}')}. \quad (5.28)$$

Para funções reais, a Eq. (5.23) pode ser reescrita na forma,

$$n(r) = \frac{\int d\mathbf{R} \psi_T(\mathbf{R})\psi_T(\mathbf{R}')}{\int d\mathbf{R} \psi_T^2(\mathbf{R})} = \frac{\int d\mathbf{R} \psi_T(\mathbf{R})\psi_T(\mathbf{R}') / \int d\mathbf{R} \psi_T(\mathbf{R})\psi_T(\mathbf{R}')}{\int d\mathbf{R} \psi_T^2(\mathbf{R}) / \int d\mathbf{R} \psi_T(\mathbf{R})\psi_T(\mathbf{R}')}, \quad (5.29)$$

que deixando de lado a normalização devido ao denominador do termo da segunda igualdade, convenientemente define-se a grandeza $\tilde{n}(r)$ como

$$\tilde{n}(r) \equiv \frac{\int d\mathbf{R} \psi_T(\mathbf{R})\psi_T(\mathbf{R}')}{\int d\mathbf{R} \psi_T(\mathbf{R})\psi_T(\mathbf{R}')} = \int d\mathbf{R} p(\mathbf{R}, \mathbf{R}'). \quad (5.30)$$

Portanto, ao se usar a técnica de Monte Carlo para amostrar as configurações considerando a probabilidade da Eq. (5.28), a nova grandeza $\tilde{n}(r)$ torna-se

$$\tilde{n}(r) = \left\langle \delta(|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}_i - \mathbf{r}|) \right\rangle. \quad (5.31)$$

A normalização de $n(r)$ é feita notando-se que $n(0) = 1$ na Eq. (5.23). A partir disto, a matriz densidade de partícula única resultante da amostragem $\psi_T(\mathbf{R})\psi_T(\mathbf{R}')$ é dada por

$$n(r) = \lambda \tilde{n}(r), \quad (5.32)$$

onde a constante de normalização λ é obtida por extrapolação da curva não normalizada $\tilde{n}(r)$ em $r = 0$.

Em particular, para a função de onda sombra que tem a forma $\psi(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{S} \Xi(\mathbf{R}, \mathbf{S})$, a expressão que define $n(r)$ (Eq. (5.23)) pode ser interpretada [6] como uma média de um sistema de $N + 1$ átomos mais $2N$ partículas sombra. Destes $N + 1$ átomos, $N - 1$ aparecem duas vezes na função de onda, então eles são inteiramente correlacionadas como no caso do cálculo da energia. Dois átomos restantes, um na posição \mathbf{r}_i outro em \mathbf{r}'_i aparecem somente uma vez na função de onda e eles tem apenas 1/2 correlação com os outros $N - 1$ enquanto nenhuma correlação está presente entre eles. Além disso, estes dois átomos ou duas *meia*-partículas estão ligados a apenas uma partícula

sombra cada conforme ilustrado na Fig. (5.3), já os $N - 1$ átomos constituem trímeros (vide Fig. (2.4)). Logo, a ausência de BEC para o formalismo das funções de onda sombra corresponde a uma probabilidade finita de formar uma “molécula” enquanto a presença de BEC corresponde a uma probabilidade finita de dissociá-la, isto é, de encontrarmos com uma probabilidade finita $|\mathbf{r}'_i - \mathbf{r}_i| \approx \frac{L}{2}$.

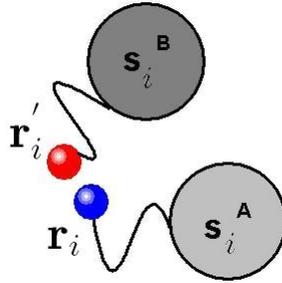


Figura 5.3: Representação das *meia*-partículas. O surgimento de uma BEC é interpretada por uma probabilidade finita de dissociar a “molécula”.

Uma vez construída a curva $n(r)$ a partir da Eq. (5.27) ou da Eq. (5.32), basta tomar o limite para grandes distâncias conforme a prescrição da Eq. (5.25) e extrair a fração do condensado para o modelo variacional ψ_T .

5.8 Influência de vacâncias para a BEC

Dentre os possíveis mecanismos mencionados na seção 1.3 para a fase supersólida, a presença de defeitos pontuais especialmente as vacâncias podem ter um papel fundamental para o surgimento desta nova fase da matéria. Isto porque, é possível que os efeitos de troca entre átomos e vacâncias possam ser tais que possibilitem parte do sistema permanecer em repouso dentro do pêndulo de torção de tal forma a não contribuírem para o momento de inércia total do sistema.

Para se investigar a influência da presença de vacâncias na magnitude da fração do condensado, basta realizar simulações independentes onde uma ou mais vacâncias são introduzidas no sistema e a densidade é mantida constante.

Para um sistema perfeito, com N átomos a uma dada densidade ρ a aresta da caixa de simulação é dada por $L = \left(\frac{N}{\rho}\right)^{1/3}$. Para um sistema com n vacâncias, define-se [6] a concentração de vacâncias como

$$X_v = \frac{n}{N}. \quad (5.33)$$

Deste modo, a aresta L_v da caixa de simulação para o sistema com vacâncias deve ser ajustada para

$$L_v = L (1 - X_v)^{1/3}, \quad (5.34)$$

a fim da densidade não ser alterada.

5.8.1 Mobilidade atômica

Em princípio, as vacâncias podem produzir uma maior mobilidade dos átomos no sistema, favorecendo os mecanismos de troca entre eles. Embora o cálculo seja feito em uma mesma densidade em que o equivalente sistema perfeito se encontra, localmente, no em torno da vacância há um maior volume para que dois ou mais átomos permutem suas posições. Para medir essa mobilidade, recorre-se ao procedimento descrito a seguir.

Em cada configuração \mathbf{R} do conjunto $\{\mathbf{R}\}$, é feita uma varredura para todos os átomos em relação a todos os sítios da rede usando o procedimento

$$l_k = \min\{|\mathbf{r}_i - \mathbf{l}_j|\} \text{ com } j = 1, \dots, N. \quad (5.35)$$

Isto significa avaliar entre todos os sítios qual deles está mais próximo do átomo na posição \mathbf{r}_i .

Ao final da varredura, pode-se constatar que há sítios $\mathbf{l}_{k=q}$ que não são referenciados pelo procedimento proposto pela Eq. (5.35) e que outros $\mathbf{l}_{k=r}$ são referenciados mais de uma vez, isso significa dizer que há Células de Wigner-Seitz (CWS) desocupadas e que outras células estão ocupadas por um ou mais átomos. Para essas flutuações dá-se o nome de pseudo Pares de Interstícios-

Vacâncias (PIV) [30].

Portanto, para se medir a mobilidade das configurações atômicas devido a introdução de defeitos, dois sistemas semelhantes na mesma densidade são preparados, um perfeito e outro com vacâncias. Realizando em ambos os sistemas um mesmo número de passos Monte Carlo e construindo um histograma de contagem de desocupação em função de cada CWS, pode-se verificar se houve ou não uma variação média da contagem de desocupação por sítio no sistema com vacâncias em relação ao perfeito. Se houver um aumento dessa contagem, trata-se de vacâncias móveis que se propagam por todo o sistema, caso haja um pico pronunciado no histograma em alguma CWS, significa que a vacância é estática e que permaneceu na mesma região onde ela foi inicializada na simulação.

Capítulo 6

Resultados

Neste capítulo, os resultados estão apresentados em quatro partes. A primeira parte, abordada na seção 6.2, trata a Função de Jastrow para o líquido e a Função de Nosanow-Jastrow para o sólido dos sistemas formados por átomos de ^4He . As seções 6.3 e 6.4 englobam os resultados gerados pelos novos modelos variacionais propostos. Na seção 6.5, é feita uma comparação das equações de estado de ambos os modelos propostos. Na última parte apresentada na seção 6.6 são discutidos os aspectos pelos quais os resultados do cálculo da matriz densidade indicam haver uma fase supersólida descrito por um dos nossos modelos.

6.1 Correção de Cauda do Potencial SAPT2

O truncamento do potencial $V(r)$, devido ao tamanho limitado dos sistemas tratados, impõe a necessidade de uma correção para se levar em conta à energia potencial associada a distâncias interatômicas de longo alcance conforme foi discutido na seção 4.5. Utilizando o potencial SAPT2 da Eq. (2.2) e a expressão para essa correção na forma da Eq. (4.11) os resultados desses cálculos para diversos tamanho de sistema em diversas densidades são mostrados na Fig. (6.1).

A partir da Fig. (6.1) se observa que para um sistema de 32 átomos deve

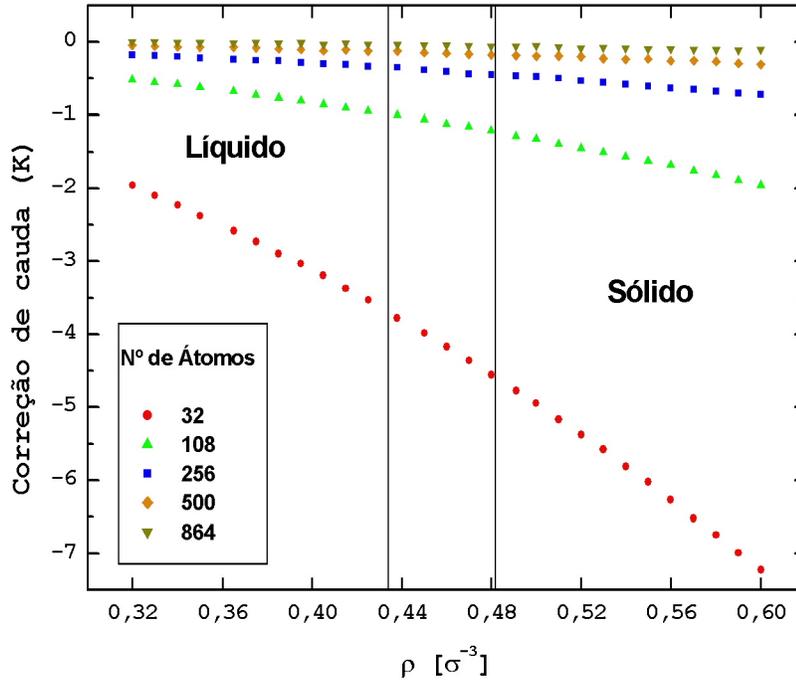


Figura 6.1: Correção de Cauda devido ao truncamento do Potencial Interatômico. A região delimitada pelas retas verticais indica a coexistência da fase líquida e sólida.

haver uma correção de cauda relativamente grande, cerca de $-6\text{K}/\text{átomo}$ na fase sólida. Como podemos constatar [26], esse resultado é da mesma ordem de grandeza da energia total experimental por átomo obtida nesta fase. Isso quer dizer que a informação proveniente do termo de correção de cauda tem um papel fundamental para o valor da energia variacional, isto é, se não houvesse uma correção da energia potencial nesta situação, o sistema poderia exibir uma energia total positiva. O termo de correção é obtido fazendo-se uma média esférica além dos limites da caixa de simulação e efetuando-se a aproximação $g(r > r_C) = 1$ que como já foi dito, é mais adequada para a fase líquida.

Portanto, podemos concluir que um sistema formado por 32 átomos é pequeno demais. Neste caso, os resultados ficam afetados por efeitos de tamanho e sistemas tão pequenos como este não devem ser utilizados principalmente na fase sólida.

A medida que o sistema aumenta, o termo de correção de cauda torna-se cada vez menos significativo tanto para a fase líquida quanto para a sólida, pois ao se aumentar as dimensões da caixa de simulação, maior o *range* considerado do potencial que rapidamente se aproxima a zero no limite $r \rightarrow r_C$ implicando um termo de correção menor. Entretanto, a medida em que é considerado um número maior de partículas para o cálculo, um maior tempo computacional é necessário. Logo, a escolha do número de átomos utilizado no cálculo deve levar em conta os efeitos que o tamanho do sistema exerce nas propriedades de interesse.

6.2 Funções de Jastrow e Nosanow-Jastrow

O objetivo principal deste trabalho é abordar os resultados gerados por novos modelos variacionais para a fase sólida dos sistema formados por átomos de ^4He visando uma melhor compreensão da fase supersólida deste sistema. Entretanto, do ponto de vista da metodologia das simulações utilizadas, torna-se útil testá-la empregando funções variacionais da literatura. Os resultados apresentados nesta seção são obtidos com a Função de Jastrow da Eq. (2.20) que representa o líquido na densidade $\rho = 0.365\sigma^{-3}$ e a Função de Nosanow-Jastrow da Eq. (2.27) que representa o sólido de ^4He na densidade $\rho = 0.550\sigma^{-3}$. Até onde pudemos constatar, os trabalhos da literatura não utilizam o potencial interatômico SAPT2 nos cálculos variacionais logo, os resultados das energias obtidas com o uso dessas funções variacionais são inéditos. Nossa unidade de comprimento $\sigma = 2.556 \text{ \AA}$ é usual na literatura. Para o potencial de Lennard-Jones que descreve um sistemas de átomos de hélio $V_{LJ}(r = \sigma) = 0$.

Para o cálculo das propriedades de interesse, o primeiro passo consiste em otimizar a função de onda variacional com respeito aos seus parâmetros variaci-

onais conforme a Eq. (2.9). A Função de Jastrow possui apenas um parâmetro b , logo para otimizar essa função de onda basta variá-lo construindo a curva $E_T(b)$ que tem como resultado o gráfico ilustrado na Fig. (6.2 (a)). Cada um dos 41 pontos desse gráfico está associado ao resultado de uma simulação independente. Nesta mesma figura, observa-se que o valor mínimo da energia ocorre em torno de $b = 1.20\sigma$. É interessante notar que existem regiões do parâmetro variacional b onde se obtêm energias positivas e que representam um sistema não-ligado. Observa-se que valores de $b \ll 1.20\sigma$ não são suficientes para que o sistema esteja ligado. A interpretação desse parâmetro discutida através da Fig. (2.2) indica que nesta região um par de átomos frequentemente possui uma distância $r < \sigma_{SAPT_2}$, onde $V(r = \sigma_{SAPT_2}) = 0$. Para essas distâncias interatômicas típicas, o potencial é altamente repulsivo dificultando o surgimento de um sistema ligado. Já para a região de $b \gg 1.20\sigma$ o sistema torna-se mais “rígido” já que a menor distância permitida entre dois átomos é maior que no caso anterior. Assim, os átomos tornam-se mais localizados e pelo princípio de incerteza de Heisenberg sua energia cinética tende a aumentar vencendo a energia potencial resultando em uma energia total positiva. De fato, nesta região do espaço de parâmetros a função de Jastrow descreve de forma bastante ruim um sólido.

A Função de Nosanow-Jastrow que descreve um sólido ligado possui dois parâmetros, b e C , logo uma das maneiras para se obter a energia mínima é variá-los simultaneamente dentro de uma região $\{b \times C\}$ e registrar a energia obtida para cada combinação (b, C) . Entretanto, para restringir o intervalo de variação desses parâmetros na busca do mínimo pode-se utilizar a interpretação que eles fornecem. Como visto na fase líquida, a região de $b \gg 1.20\sigma$ mostra que o sistema não é ligado pois os átomos estão demasiadamente localizados. Portanto, ao se introduzir um termo de um corpo que localiza as partículas em torno de sítios da rede conforme o parâmetro C , o valor ótimo para b deve ser menor que aquele utilizado para descrever um sólido quando empregamos apenas a função de Jastrow. De fato é fácil observar que o valor ótimo de b para a função variacional de Nosanow-Jastrow tende a ser menor que 1.20σ

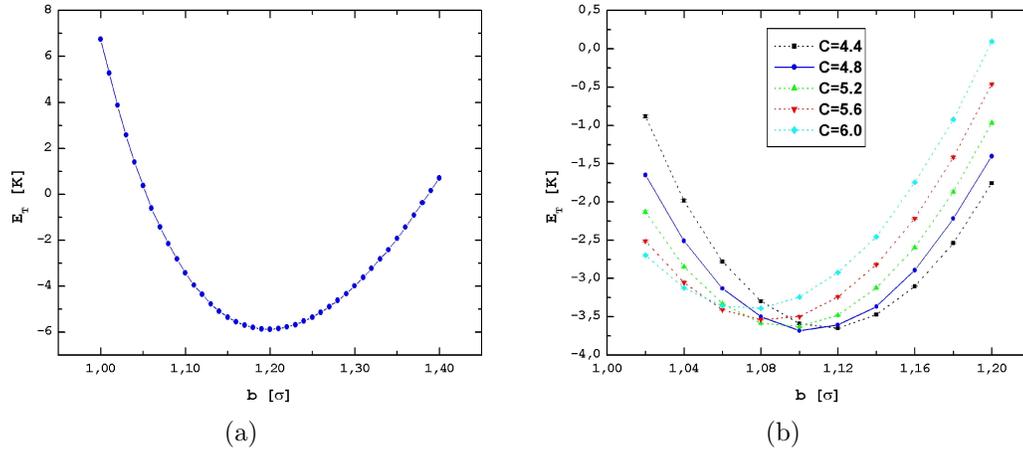


Figura 6.2: Minimização da Energia. (a) Função de Jastrow na densidade de equilíbrio $\rho = 0.365\sigma^{-3}$. (b) Função de Nosanow-Jastrow para ${}^4\text{He}$ sólido na densidade $\rho = 0.550\sigma^{-3}$. Cálculos com $N = 108$ átomos.

e com isso a região de investigação $\{b \times C\}$ é reduzida economizando tempo computacional. O gráfico da Fig. (6.2 (b)) mostra o resultado da minimização para a Função de Nosanow-Jastrow na densidade $\rho = 0.550\sigma^{-3}$ da fase sólida. A região de variação desses parâmetros foi $1.02\sigma < b < 1.20\sigma$ e $4.4\sigma^{-2} < C < 6.0\sigma^{-2}$.

	E_T [K]	E_K^{PB} [K]	E_P [K]	$b[\sigma]$	$C[\sigma^{-2}]$
Líquido	-5.877 ± 0.001	15.104 ± 0.002	-20.981 ± 0.002	1.20	-
Sólido	-3.671 ± 0.001	30.888 ± 0.003	-34.559 ± 0.003	1.10	4.8

Tabela 6.1: Energias variacionais total, cinética e potencial para a Função de Jastrow (Líquido, $\rho = 0.365\sigma^{-3}$) e para a Função de Nosanow-Jastrow (Sólido, $\rho = 0.550\sigma^{-3}$). Cálculo com $N = 108$ átomos.

Resultados para as energias nas fases líquida e sólida do ${}^4\text{He}$ obtidos respectivamente com as funções de Jastrow e Nosanow-Jastrow estão apresentados na Tab. (6.1). As energias variacionais deste trabalho foram melhoradas em

torno de 0.2 K com respeito aos da Ref. [1] devido ao uso do potencial SAPT2 que é mais sofisticado e possui uma profundidade ligeiramente maior que o potencial usado naquele trabalho.

A Distribuição Radial de Pares também foi calculada nas mesmas densidades para esses sistemas. A Fig. (6.3) mostra os resultados. Verifica-se que a curva $g(r)$ obtida com a Função de Jastrow é típica de um líquido, para $r > 3\sigma$ observa-se $g(r) \rightarrow 1$, logo esse sistema não possui correlação de longo alcance, há apenas uma probabilidade acentuada de se encontrar um par de partículas a uma distância $r \approx 1.4\sigma$ uma da outra. Já a distribuição $g(r)$ calculada a partir da Função de Nosanow-Jastrow apresenta correlações típicas de um sólido.

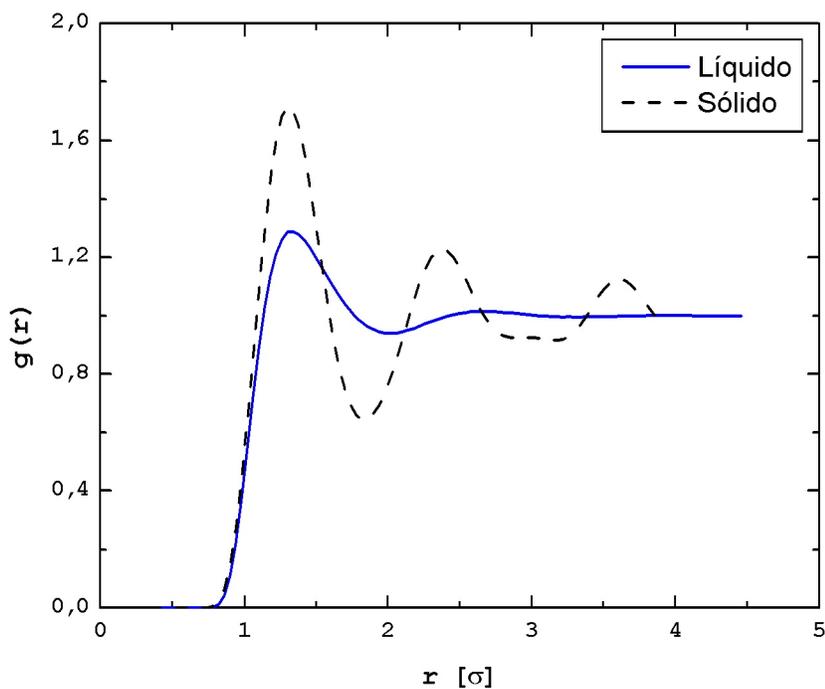


Figura 6.3: Distribuição Radial de Pares. Líquido: Função de Jastrow, $\rho = 0.365\sigma^{-3}$. Sólido: Função de Nosanow-Jastrow, $\rho = 0.550\sigma^{-3}$. Cálculo com $N = 256$ átomos.

O resultado para a fase sólida fornece sucessivos picos em $g(r)$ devido a ordem cristalina imposta pela função variacional de Nosanow-Jastrow. Para associar os máximos de $g(r)$ da fase sólida com as distâncias de um átomo à sua n -ésima camada de vizinhos, basta considerar o parâmetro de rede a de uma rede FCC perfeita

$$a = \left(\frac{4}{\rho}\right)^{1/3}, \quad (6.1)$$

e as distâncias interatômicas típicas na densidade utilizada pela simulação escritas como funções de a . Em uma rede perfeita com densidade $\rho = 0.550\sigma^{-3}$, os doze primeiros vizinhos de um átomo se localizariam a uma distância $d_1 = \frac{a}{\sqrt{2}} \approx 1.37\sigma$ dele. A segunda camada estaria a $d_2 = a \approx 1.94\sigma$. Os próximos vinte e quatro átomos da terceira camada estariam a uma distância $d_3 = \frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{2}} \approx 2.37\sigma$ assim por diante até a distância de sexto vizinho que distaria $d_6 = 2a = 3.87\sigma$ do átomo. Comparando esses resultados como os da Fig. (6.3), observa-se que o primeiro máximo de $g(r)$ corresponde a distância de primeiros vizinhos e o segundo corresponde à terceira camada.

A verificação da existência ou não de um condensado de Bose-Einstein nos sistemas descritos pela Função de Jastrow (líquido) e Função de Nosanow-Jastrow (sólido) é feita pela análise da cauda da curva $n(r)$ - a matriz densidade de partícula única. A Fig. (6.4) mostra os resultados do cálculo desta curva para a líquido e o sólido de ${}^4\text{He}$ utilizando a expressão da Eq. (5.27).

O curva $n(r)$ obtida com a Função de Jastrow para a fase líquida apresenta um patamar na região $r > 2\sigma$ indicando a existência de BEC com uma fração de condensado de $n_0 = 0.094 \pm 0.001$, isto significa que cerca de 9% dos átomos constituintes do sistema de helio líquido a $T = 0\text{K}$ e na densidade $\rho = 0.365\sigma^{-3}$ estão no estado de menor energia.

Por outro lado, a Função de Nosanow-Jastrow utilizada para descrever a fase sólida não apresenta um condensado de Bose-Einstein pois $n(r) \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow \infty$. Logo, o sólido descrito por esta função de onda não apresenta uma fase supersólida. Este resultado já era esperado, já que o cálculo de $n(r)$ a partir da Eq. (5.27) envolve avaliar $\psi_{NJ}(\mathbf{R}) = \psi_{NJ}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_N)$ e

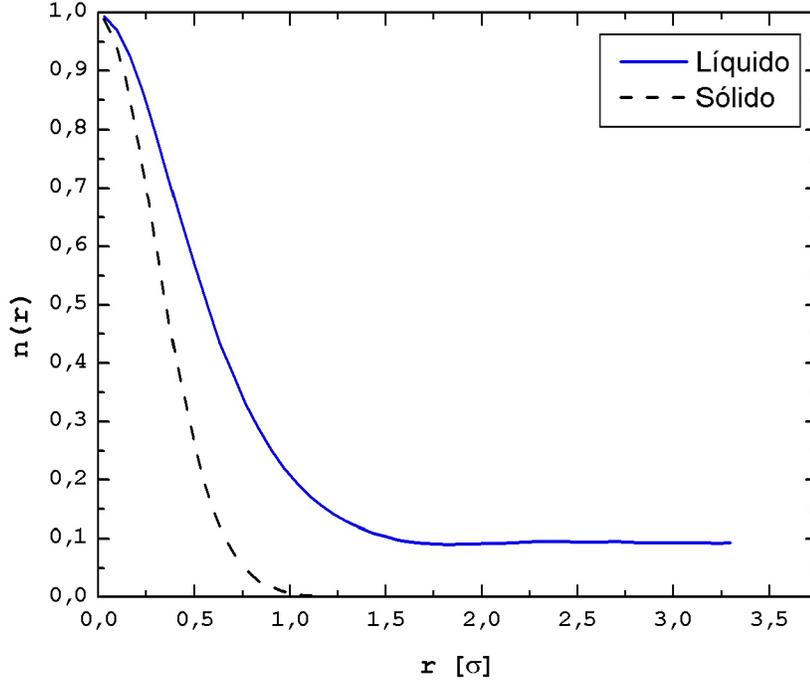


Figura 6.4: Matriz Densidade de Partícula Única. Líquido: Função de Jastrow, $\rho = 0.365\sigma^{-3}$. Sólido: Função de Nosanow-Jastrow, $\rho = 0.550\sigma^{-3}$. Cálculos com $N = 108$ átomos.

$\psi_{NJ}(\mathbf{R}') = \psi_{NJ}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}'_i, \dots, \mathbf{r}_N)$ e desse modo, quando se desloca o átomo i da posição \mathbf{r}_i para a posição \mathbf{r}'_i por uma grande distância r , a Função de Onda de Nosanow-Jastrow praticamente se anula pois cada átomo i está explicitamente preso em um sítio da rede \mathbf{l}_i por uma gaussiana.

A curvatura de $n(r)$ para $r \rightarrow 0$ está associada a energia cinética do sistema [37]. Quanto maior a curvatura, maior a energia cinética e vice-versa. Logo, sistemas mais localizados como os sólidos tendem a possuir uma curvatura maior em $n(r)$ que os análogos líquidos pois possuem em geral energia cinética mais elevada. Outro resultado interessante [28] mostra que a fração de condensado na fase líquida é maior na densidade de equilíbrio do que a

fração calculada na densidade de solidificação. Este comportamento que indica a diminuição da fração de condensado com o aumento da densidade, entre outros, é um dos motivos pelo qual ainda não se tem uma compreensão clara dos resultados experimentais da fase supersólida [13] que apresenta uma região em que há um crescimento dessa propriedade conforme a densidade de sólido aumenta.

6.3 Função de Onda Sombra Livre e Periódica

Foi apresentado no capítulo 3 uma forma de se estabelecer um vínculo das chamadas partículas sombra com os vetores recíprocos da rede cristalina. Naquele capítulo, os dois modelos propostos neste trabalho são discutidos. Um deles, apresentado na seção 3.1 é denominado de Função de Onda Sombra Livre e Periódica (ψ_{PFS}), onde não há uma interação explícita entre as partículas sombra. Os resultados a seguir foram obtidos usando a função de onda variacional dada pela Eq. (3.12) e Eq.(3.10) que em algumas vezes no texto será representada por $\psi_{PFS} \equiv \psi_{PFS}(b, C, t_1)$ para enfatizar seus três parâmetros variacionais.

6.3.1 Minimização da Energia

A minimização da energia variacional utilizando a função de onda $\psi_{PFS}(b, C, t_1)$ foi realizada em quatro densidades de sólido: $0.491\sigma^{-3}$, $0.526\sigma^{-3}$, $0.560\sigma^{-3}$ e $0.589\sigma^{-3}$. A Fig. (6.5) mostra os resultados obtidos para a menor e a maior densidade estudada. Como a energia depende de três parâmetros variacionais a Fig. (6.5) mostra uma região na qual são variados b e C com t_1 fixo, embora este último parâmetro foi variado na busca do mínimo de energia também. Para a densidade $0.491\sigma^{-3}$ por exemplo, o parâmetro t_1 foi variado na região $1.50 < t_1 < 3.50$ e a Fig. (6.5 (a)) indica que o valor $t_1 = 2.5$ já está otimizado. As energias e os parâmetros variacionais encontrados para cada uma das quatro densidades estão organizados na Tab. (6.2).

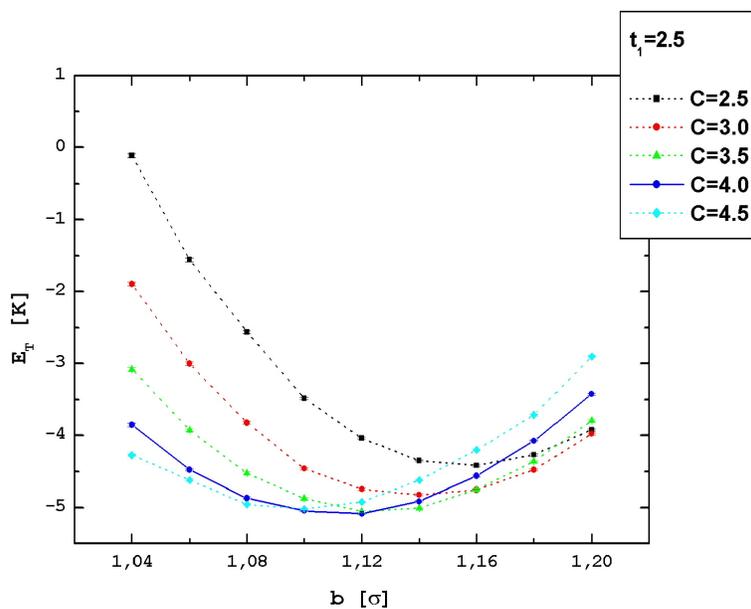
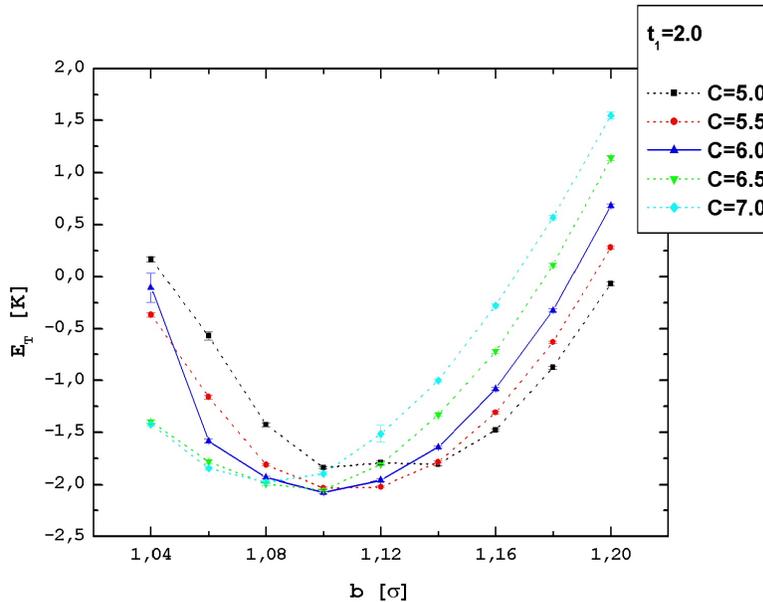
(a) $0.491\sigma^{-3}$ (b) $0.589\sigma^{-3}$

Figura 6.5: Minimização da Função de Onda $\psi_{PFS}(b, C, t_1)$ nas densidades (a) $0.491\sigma^{-3}$ e (b) $0.589\sigma^{-3}$. Os três parâmetros variacionais foram variados independentemente e a figura apenas mostra a região onde foi encontrado o mínimo de energia.

$\rho[\sigma^{-3}]$	$\mathbf{b}[\sigma]$	$\mathbf{C}[\sigma^{-2}]$	\mathbf{t}_1	$\mathbf{E}_T[K]$	$\mathbf{E}_K^{PB}[K]$	$\mathbf{E}_V[K]$
0.491	1.12	4.0	2.5	-5.082 ± 0.003	26.158 ± 0.007	-31.241 ± 0.007
0.526	1.12	4.5	3.5	-4.347 ± 0.003	29.560 ± 0.008	-33.907 ± 0.007
0.560	1.10	5.5	2.0	-3.280 ± 0.005	31.630 ± 0.014	-34.910 ± 0.015
0.589	1.10	6.0	2.0	-2.079 ± 0.004	34.938 ± 0.019	-37.017 ± 0.019

Tabela 6.2: Energia total, cinética e potencial para os parâmetros variacionais otimizados em algumas densidades de sólido com a Função de Onda $\psi_{PFS}(b, C, t_1)$. Cálculo com $N = 108$ átomos.

6.3.2 Efeitos de Tamanho

O que se espera das simulações de sistemas de muitas partículas é que a partir de um número reduzido de elementos os resultados obtidos sejam o tanto quanto possível próximos àqueles obtidos no limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$). Mais precisamente, é desejável que os efeitos de tamanho sejam menores que as incertezas de natureza estatística de nossos resultados. Caso se verifique que o valor de uma determinada propriedade para sistemas análogos, porém com tamanhos diferentes não varia significativamente se diz que o tamanho do sistema não é relevante para o cálculo dessa propriedade. Caso contrário é necessário estabelecer um número adequado de partículas para que os resultados gerados pelas simulações possam produzir interpretações razoáveis destes sistemas.

Um número N de átomos no formalismo das Funções de Onda Sombra representa na verdade um conjunto de $3N$ partículas que devem ser amostradas pelo Algoritmo de Metropolis pois, para cada átomo do sistema, duas partículas sombra independentes estão associadas a ele constituindo trímeros, conforme descrito na subseção 2.4.3. Portanto, para essa classe de funções o número por

exemplo, igual a $N = 256$ átomos de ${}^4\text{He}$ representa 256 trímeros, constituindo um sistema de 768 partículas no total.

A Fig. (6.6 (a)) mostra a dependência da energia variacional obtida com a função tentativa ψ_{PFS} para diferentes tamanhos de sistema. É observado que há uma diminuição praticamente linear da energia total conforme o número de átomos N aumenta, exceção feita ao sistema formado por 32 átomos que como já sabemos, apresenta efeitos de tamanho acentuados. Já a Fig. (6.6 (b)) mostra o que ocorre com o valor da energia cinética. Analisando a Fig. (6.6 (b)), verifica-se que há um razoável acordo entre os valores obtidos para $N \geq 108$ e que o uso de um sistema de $N = 32$ átomos não é suficiente para se obter um valor adequado da energia cinética.

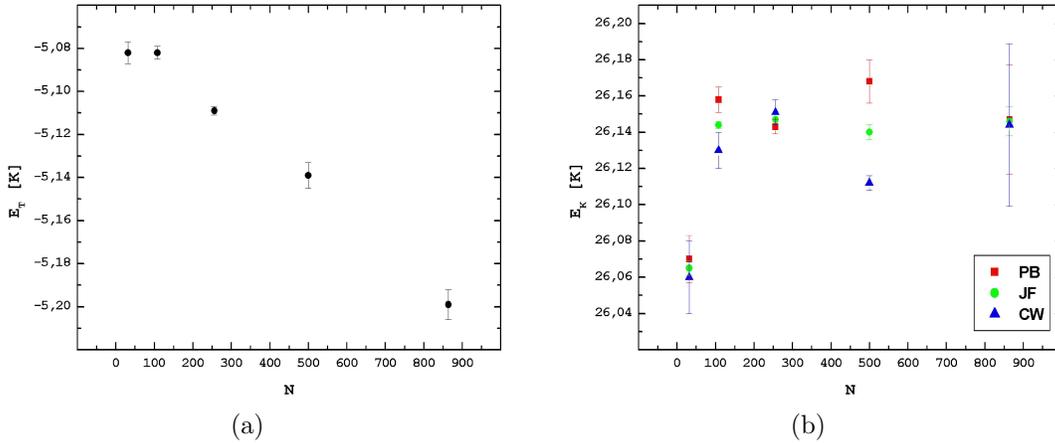


Figura 6.6: Efeitos do tamanho do sistema no valor da energia para a função de onda ψ_{PFS} para um sólido de hélio na densidade $\rho = 0.491\sigma^3$ e parâmetros variacionais da Tab. (6.2). (a) Energia Total. (b) Energia Cinética por três métodos diferentes. Cálculos foram efetuados com $N = 32, 108, 256, 500$ e 864 átomos.

O declínio da energia total indicado pela Fig. (6.6 (a)) deve-se apenas ao termo de energia potencial. Foi mencionado na seção 5.5, que a aproximação $g(r > r_C) = 1$ no cálculo do termo de correção de cauda do potencial é menos eficiente para sólidos que para líquidos pois sistemas cristalinos possuem uma correlação de longo alcance produzindo máximos e mínimos em $g(r)$ que

decaem mais lentamente. Valores mais acurados para a correção de cauda podem ser obtidos ajustando-se senóides com um decaimento exponencial na cauda de $g(r)$ [41].

Se o propósito é apenas inferir qual é o limite mínimo de átomos na caixa de simulação no qual o valor das propriedades que dependam explicitamente da função de onda não seja significativamente dependente do tamanho do sistema, o comportamento da energia cinética (depende do laplaciano de ψ_T) pode dar essa informação. Em nosso trabalho verificamos que a energia cinética para sistemas com o número de átomos N igual ou maior a 108 estão em bom acordo entre si. Portanto, sistemas com $N = 108$ podem ser usados com segurança para os nossos propósitos.

6.3.3 Momentos de $\rho(r)$

A distribuição $\rho(r)$ dos átomos em torno dos sítios da rede é de especial interesse pois, através de seu segundo momento pode-se ter uma medida da razão de Lindemann que indica a amplitude do movimento atômico relativamente a distância dos primeiros vizinhos; grandeza que ainda está relacionada ao fator de Debye-Waller. Além do segundo momento de $\rho(r)$, o uso do quarto e sexto momento dão uma indicação de quão gaussiana esta distribuição é através da razão destes coeficientes.

Os resultados do segundo $\langle r^2 \rangle$, do quarto $\langle r^4 \rangle$ e do sexto $\langle r^6 \rangle$ momento da distribuição $\rho(r)$ estão organizados na Tab. (6.3) em função da densidade. Nas duas últimas colunas estão apresentadas as razões dos coeficientes que são iguais a 1 para uma distribuição Gaussiana.

Os resultados da Tab. (6.3) mostram que os momentos de $\rho(r)$ são menores para sistemas mais densos. O desvio quadrático médio dos átomos em torno dos sítios da rede em altas densidades é menor devido justamente ao volume disponível para os átomos vibrarem ser reduzido. Na densidade $\rho = 0.491\sigma^{-3}$, a raiz do desvio quadrático médio é $(0.86 \pm 0.04)\text{Å}$, onde usou-se $1\sigma = 2.556\text{Å}$. Uma medida experimental dessa grandeza para o sólido HCP ao longo do eixo c é $(0.96 \pm 0.02)\text{Å}$ [8]. Pode-se verificar também a partir da penúltima

$\rho[\sigma^{-3}]$	$\langle r^2 \rangle [10^{-3} \cdot \sigma^2]$	$\langle r^4 \rangle [10^{-3} \cdot \sigma^4]$	$\langle r^6 \rangle [10^{-3} \cdot \sigma^6]$	$\frac{3}{5} \frac{\langle r^4 \rangle}{\langle r^2 \rangle^2}$	$\frac{9}{35} \frac{\langle r^6 \rangle}{\langle r^2 \rangle^3}$
0.491	113.9 ± 0.2	21.8 ± 0.1	5.82 ± 0.01	1.008 ± 0.006	1.013 ± 0.007
0.526	99.1 ± 0.2	16.5 ± 0.1	3.87 ± 0.01	1.008 ± 0.007	1.022 ± 0.007
0.560	90.2 ± 0.2	14.1 ± 0.1	3.17 ± 0.01	1.040 ± 0.009	1.111 ± 0.008
0.589	80.2 ± 0.1	11.0 ± 0.1	2.15 ± 0.01	1.026 ± 0.010	1.072 ± 0.006

Tabela 6.3: Momentos da Distribuição de Partícula Única usando a Função de Onda ψ_{PFS} . Nas duas últimas colunas as razões dos coeficientes seriam 1 para uma distribuição Gaussiana. Cálculos usando 108 átomos.

coluna que a distribuição $\rho(r)$ é praticamente uma gaussiana dentro dos erros estatísticos, porém a última coluna revela que trata-se de uma distribuição com menor largura em relação a uma curva gaussiana já que $\langle r^2 \rangle$ menor implica um coeficiente gaussiano maior.

$\rho[\sigma^{-3}]$	$d_{pv}[\sigma]$	L.R. Átomos	L.R. Shadows
0.491	1.4228	0.2372 ± 0.0003	0.0894 ± 0.0004
0.526	1.3905	0.2264 ± 0.0003	0.0751 ± 0.0005
0.560	1.3618	0.2205 ± 0.0003	0.1004 ± 0.0004
0.589	1.3391	0.2079 ± 0.0002	0.1002 ± 0.0004

Tabela 6.4: Razão de Lindemann nas densidades indicadas. Cálculo usando a Função de Onda ψ_{PFS} e 108 átomos.

A Tab. (6.4) mostra os resultados do cálculo da Razão de Lindemann para os átomos e as partículas sombra. Uma característica marcante desses dados é que as partículas sombra se comportam como partículas de sólidos convencionais onde a Razão de Lindemann é da ordem de 0.1 [9]. Já os átomos possuem um comportamento de um sólido quântico, onde a L.R. é maior que 0.2.

6.3.4 Distribuição Radial de Pares

A Distribuição Radial de Pares $g(r)$ calculada tanto para os átomos de ${}^4\text{He}$ quanto para as partículas sombra para as quatro densidades estudadas é mostrada na Fig. (6.7).

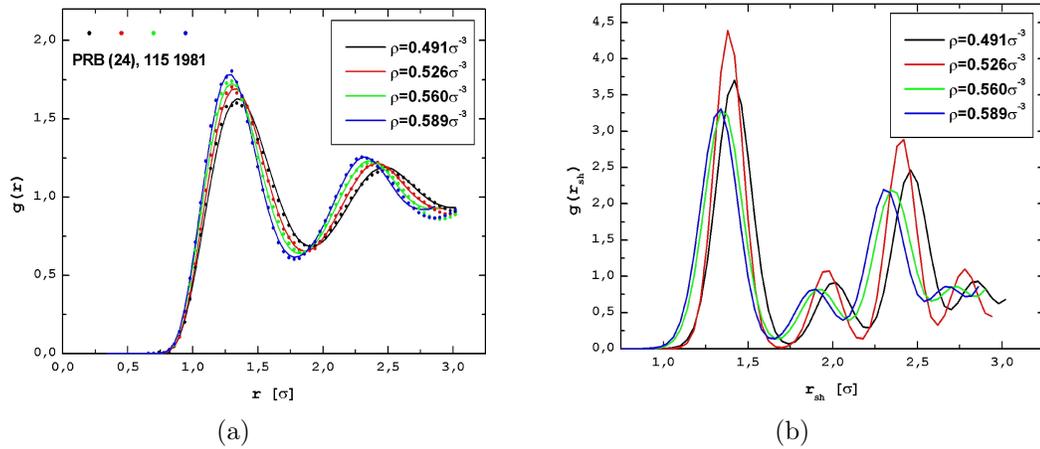


Figura 6.7: Distribuição Radial de Pares nas densidades dadas. (a) Átomos. Os pontos indicam resultados de GFMC da Ref. [18] (b) Partículas Sombra. Simulação usando $N = 108$ átomos e parâmetros variacionais dados na Tab. (6.2).

Um breve comparação entre as Fig. (6.7 (a)) e a Fig. (6.7 (b)) revela que ao contrário da distribuição atômica, a distribuição das partículas sombra no sistema é mais localizada, situação evidenciada pelos máximos acentuados da Fig. (6.7 (b)). Este fato corrobora com os resultados das L.R. observadas na Tab. (6.4) os quais indicam que esse tipo de partícula, para a função ψ_{PFS} , se

comporta aproximadamente como uma partícula em um cristal clássico com pequena amplitude vibracional em torno de sítios da rede. Os deslocamentos dos máximos de $g(r)$ para a esquerda conforme a densidade aumenta são esperados já que um aumento de ρ proporciona distâncias entre vizinhos menores.

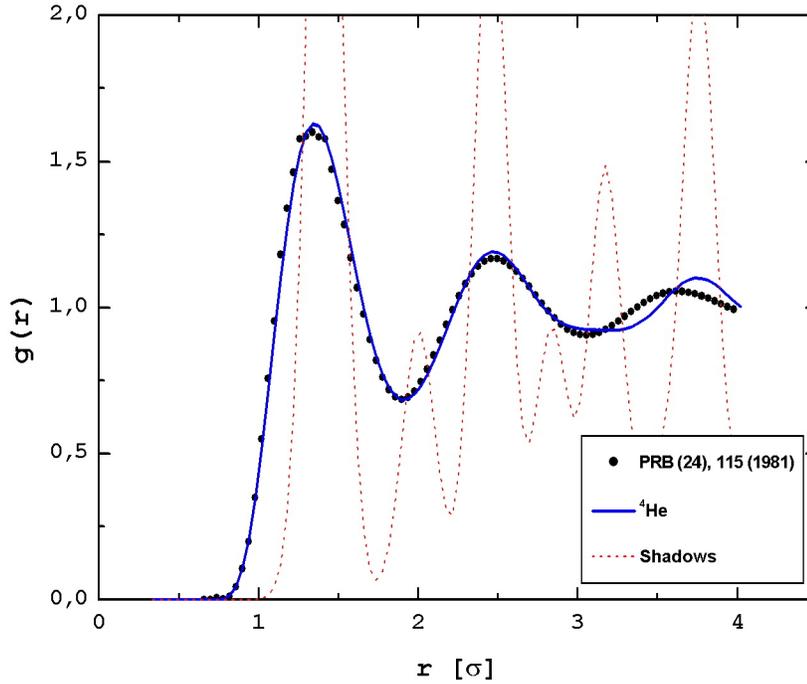


Figura 6.8: Distribuição Radial de Pares. Simulação realizada com 256 partículas na densidade $0.491\sigma^{-3}$ com ψ_{PFS} . Os pontos são resultados de cálculos “exatos” (GFMC) da Ref.[18].

A Fig. (6.7 (a)) mostra que os resultados deste trabalho possuem bom acordo com outro da literatura [18] onde se considerou um sistema de 108 átomos obtidos através do método de Monte Carlo da Função de Green (GFMC). Porém, a Fig. (6.8) para um sistema maior de 256 átomos, mostra que os resultados comparados são ligeiramente diferentes a partir de $r > 3\sigma$. A curva tracejada representa $g(r)$ para as partículas sombra e seus máximos estão loca-

lizados aproximadamente nas distâncias de vizinhos calculadas para uma rede FCC perfeita. Observa-se também que os máximos de $g(r)$ para os átomos estão centrados em máximos da distribuição das partículas sombra. Logo, como as partículas sombra possuem uma distribuição mais localizada em torno dos sítios da rede FCC perfeita e uma amplitude vibracional pequena, os átomos que estão presos à elas formam um sólido cristalino.

6.3.5 Matriz Densidade de Partícula Única

A primeira metodologia de cálculo da Matriz Densidade de Partícula Única abordada neste trabalho indica que em princípio $n(r)$ pode ser calculada a partir da amostragem de $\psi^2(\mathbf{R})$ e aplicação da Eq. (5.27) diretamente como foi feito para a fase líquida descrita pela função tentativa na forma de Jastrow. Uma metodologia alternativa para o cálculo desta grandeza foi explorada na subseção 5.7.2 onde $\psi(\mathbf{R})\psi(\mathbf{R}')$ é diretamente amostrado. A estrutura de uma função de onda tipo sombra que tem a forma $\psi(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{S} \Xi(\mathbf{R}, \mathbf{S})$, introduz dificuldades adicionais ao cálculo de $n(r)$ o que torna necessário o emprego da segunda metodologia.

A Fig. (6.9) mostra os resultados obtidos na fase sólida para a matriz densidade com o uso da função de onda ψ_{PFS} . Constata-se que $n(r) \rightarrow 0$ quando $r \rightarrow \infty$, logo o modelo variacional proposto ψ_{PFS} não descreve uma fase supersólida onde há uma Condensação de Bose-Einstein.

Os resultados apresentados na subseção 6.3.3 mostram que a raiz do desvio quadrático médio está cerca de 10% abaixo do valor experimental [8] indicando que o sólido formado com o uso da Função de Onda Variacional ψ_{PFS} não permite que as *meia*-partículas (átomos \mathbf{r}_i e \mathbf{r}'_i) difundam-se independentemente pelo sistema devido uma maior localização das configurações atômicas em torno dos sítios da rede. Devido a pequena amplitude vibracional dos átomos, o trímero inicial que dá origem as *meia*-partículas e suas sombras não tem a oportunidade de difundirem pelo sistema.

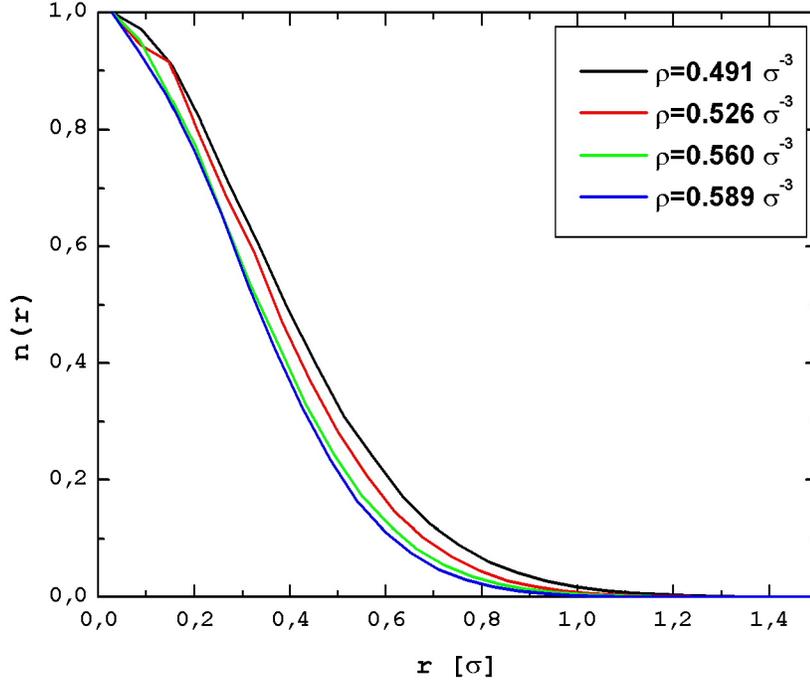


Figura 6.9: Matriz Densidade de Partícula Única para ψ_{PFS} nas densidades indicadas. Cálculo com $N = 108$ átomos.

6.3.6 Vacâncias

Na literatura é mencionado com frequência que um dos mecanismos que poderia dar origem a fase supersólida seria a presença de defeitos como vacâncias, por exemplo. O primeiro trabalho que abordou essa possibilidade é encontrado na Ref. [42]. Uma tentativa de contornar as dificuldades encontradas no modelo da função de onda ψ_{PFS} que não descreve uma fase supersólida para um sólido comensurável, é considerar portanto, a introdução de vacâncias no sistema pois, com alguns dos sítios vazios espera-se que no em torno do defeito o aumento da mobilidade atômica local propicie uma permutação das posições de um átomo com uma vacância. Em termos do nosso modelo variacional, poderíamos esperar que as *meia*-partículas pudessem difundir independentemente

por todo o sistema, dando origem a um Condensado de Bose-Einstein.

A metodologia de cálculo para a mobilidade atômica está descrita na subseção 5.8.1. Um histograma de desocupação de sítios ou equivalentemente, de Células de Wigner-Seitz (CWS) é construído para que possa se ter uma idéia da influência da introdução de vacâncias na contagem desocupação/sítio ao longo de uma simulação. Os resultados estão apresentados na Fig. (6.10). Verifica-se nas Figs. ((6.10) (a) e (c)) que há Pseudo Pares de Interstícios-Vacância (PIV) em sólidos perfeitos. Em algumas configurações amostradas foram encontrados pelo menos dois átomos ocupando uma CWS, já que o histograma mede a ocorrência de desocupações. Esse comportamento é uniforme em todo o sistema que está sendo simulado.

Nas Figs. ((6.10) (a) e (c)) pode ser observado que o aumento da densidade influi na diminuição da mobilidade atômica verificada por uma menor desocupação/sítio. Em 2000 configurações medidas, um sítio foi encontrado desocupado em média 4 vezes na densidade $\rho = 0.491\sigma^{-3}$ e menos de 2 vezes em $\rho = 0.526\sigma^{-3}$.

Pode ser visto nas Figs. ((6.10) (b) e (d)) que a introdução de uma vacância no sistema não permite uma maior mobilidade atômica, isto porque a vacância não consegue se propagar pelo cristal. Na densidade $\rho = 0.491\sigma^{-3}$ por exemplo, entre 2000 configurações analisadas uma CWS foi encontrada 1944 vezes desocupada, ou seja, praticamente durante toda a simulação o defeito criado naquela célula esteve presente na mesma região do sólido.

Os cálculos da Matriz Densidade de Partícula Única realizados para sistemas com uma vacância não permitiram que uma BEC fosse observada sendo os resultados muito semelhantes ao mostrado na Fig. (6.9) com o uso da Função de Onda Sombra Livre e Periódica obtidos para um sólido comensurado. Todos os resultados obtidos com a função ψ_{PFS} e discutidos nesta seção sugerem que neste modelo, os efeitos de troca não são favorecidos e mesmo com a introdução de vacâncias, as configurações amostradas não permitem que as *meia*-partículas difundam-se pelo cristal dando origem a fase supersólida. Os resultados obtidos são uma indicação que o valor encontrado para o parâmetro

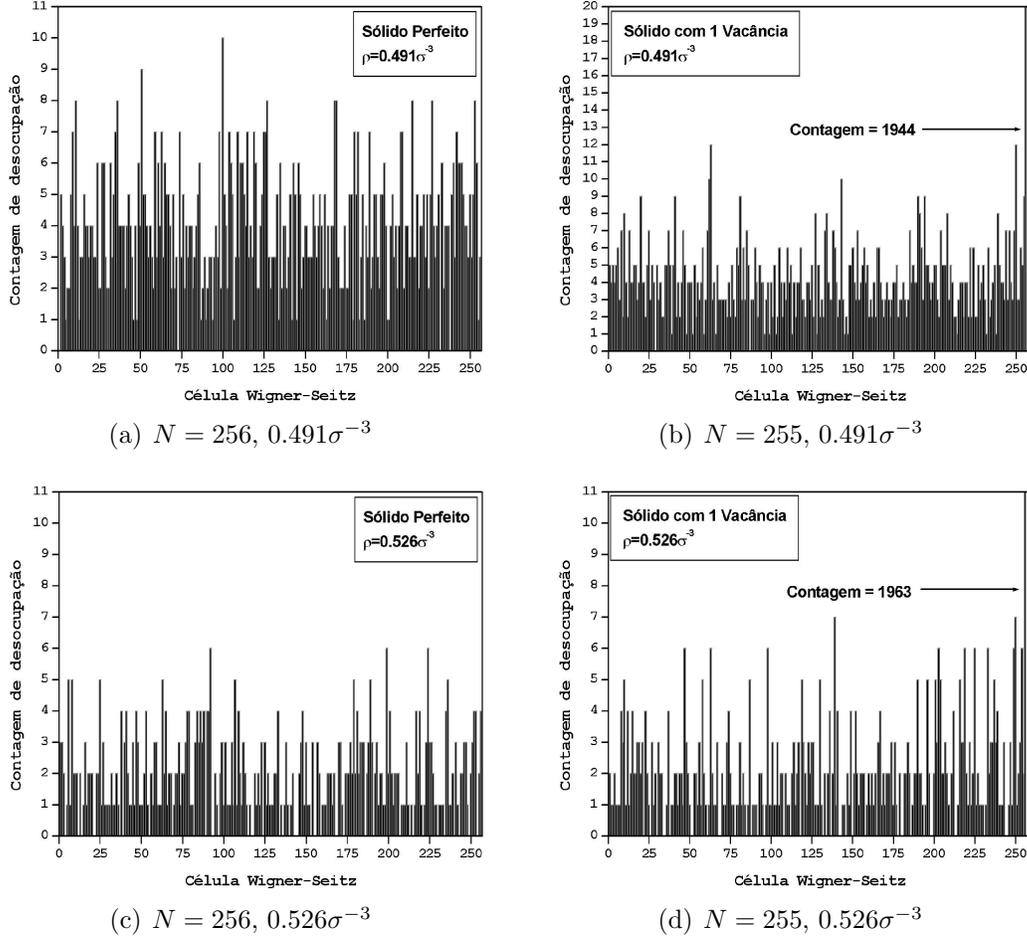


Figura 6.10: Histograma de desocupação das Células de Wigner-Seitz ao longo de uma simulação para ψ_{PFS} . Dados de 2000 configurações estatisticamente independentes de uma simulação com $1 \cdot 10^6$ sweeps Monte Carlo. Resultados para as densidade $\rho = 0.491\sigma^{-3}$ e $\rho = 0.526\sigma^{-3}$: (a) e (c) Sólido Perfeito com 256 átomos. (b) e (d) Sólido com uma vacância. Nota-se em (c) e (d) que há uma célula de Wigner-Seitz que esteve desocupada durante praticamente todo o cálculo, isto é, a vacância criada é estática.

t_1 é de uma magnitude suficiente para localizar demasiadamente as partículas sombra e consecutivamente os átomos em torno dos sítios. Com a intenção de relaxar essa interação, um outro modelo desenvolvido neste trabalho denominado Função de Onda Periódica ψ_{PS} foi proposto e discutido na seção 3.2. Os resultados obtidos com ele são apresentados na próxima seção.

Apesar do modelo ψ_{PFS} não descrever um comportamento superfluido na fase sólida, as outras propriedades calculadas indicam que este ainda é um bom modelo para a fase sólida dos sistemas formados por átomos de ^4He .

6.4 Função de Onda Sombra Periódica

Nesta seção apresentamos os resultados obtidos com a Função de Onda Sombra Periódica ψ_{PS} . Neste modelo, ao contrário do anterior, o termo de interação entre as partículas sombra é mantido como na formulação original da Função de Onda Sombra [1]. Este termo correlaciona diretamente as partículas sombra entre si e depende de um parâmetro variacional b_{sh} . Esta correlação permite que a interação das partículas sombra com os vetores recíprocos da rede sejam tomadas com menor intensidade e que portanto haja uma menor localização das mesmas no volume em torno dos sítios da rede. A diminuição do parâmetro t_1 ajudam na delocalização dos átomos, permitindo que os efeitos de troca sejam favorecidos como veremos a seguir.

6.4.1 Minimização da Energia

Os parâmetros variacionais b e C encontrados no processo de minimização da energia com o uso da Função de Onda Sombra Periódica ψ_{PS} são praticamente os mesmos encontrados para o modelo ψ_{PFS} devido a similaridade entre essas funções de onda. A Fig. (6.11) mostra que há uma região de convergência para o resultado da energia variacional obtida com o modelo ψ_{PFS} , aproximadamente -5K na densidade $\rho = 0.491\sigma^{-3}$ e -2K em $\rho = 0.589\sigma^{-3}$, para diversas combinações dos parâmetros b_{sh} (interação entre sombras) e t_1 (interação das sombras com a rede recíproca).

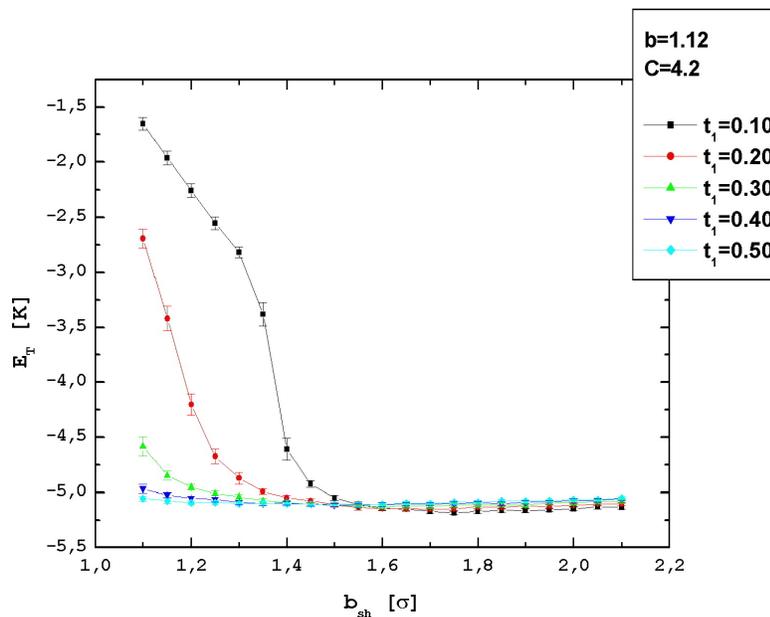
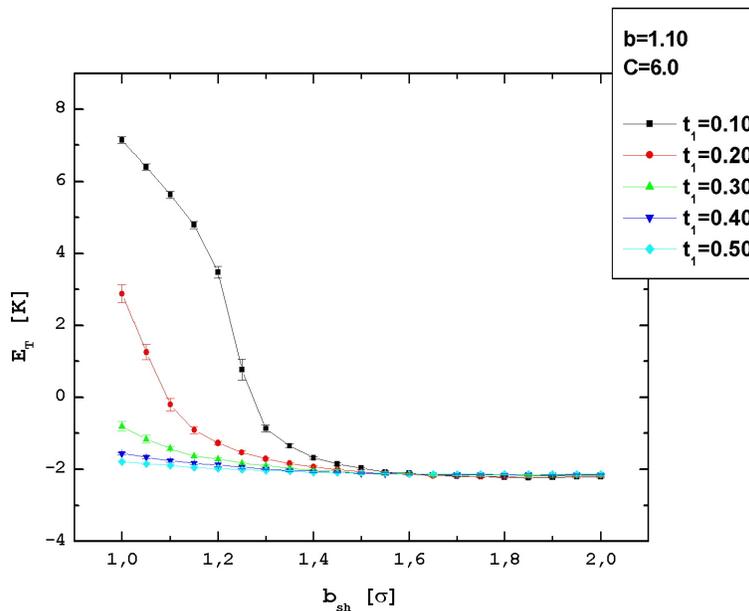
(a) $0.491\sigma^{-3}$ (b) $0.589\sigma^{-3}$

Figura 6.11: Minimização da Função de Onda $\psi_{PS}(b, C, b_{sh}, t_1)$ nas densidades (a) $0.491\sigma^{-3}$ e (b) $0.589\sigma^{-3}$ com 108 átomos. As duas figuras mostram que há uma região de convergência da energia para o valor minimizado no modelo ψ_{PFS} .

Uma análise da influência dos parâmetros b_{sh} e t_1 na energia cinética e potencial pode ser realizada a partir da Fig. (6.12). O comportamento da energia cinética na Fig. (6.12 (a)) é basicamente crescente com o aumento dos valores deste parâmetros. Como foi dito anteriormente, uma maior localização atômica é promovida pelo aumento do parâmetro t_1 e este excesso de localização gera um aumento da energia cinética. Esse mesmo comportamento é percebido com o aumento de b_{sh} que representa a intensidade das interações entre partículas sombra. Quanto maior for a interação entre partículas sombra (maior b_{sh}), maior o “caroço” repulsivo entre elas restringindo o volume no qual o átomo habita já que este está acoplado a elas. A Fig. (6.12 (b)) mostra que o aumento nos valores dos parâmetros variacionais b_{sh} e t_1 promove uma energia potencial cada vez menor indicando que nesta situação a distribuição dos átomos tende àquela de uma rede perfeita no mínimo do potencial.

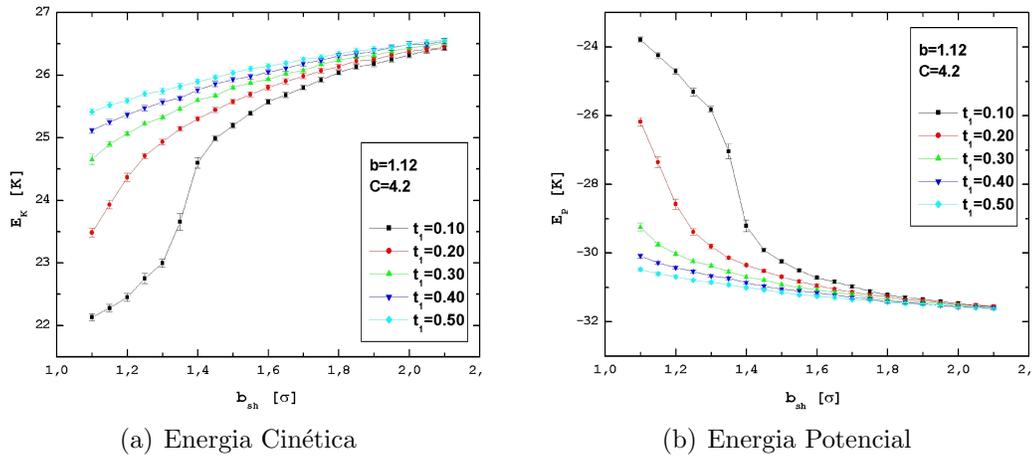


Figura 6.12: (a) Energia Cinética e (b) Potencial por átomo para a densidade $0.491\sigma^{-3}$ em função dos parâmetros variacionais b_{sh} e t_1 .

Com o propósito de obter a mínima energia total possível e ainda favorecer uma maior mobilidade atômica, os parâmetros variacionais encontrados estão organizados na Tab. (6.5), que mostra nas densidades indicadas as energias total, cinética e potencial por átomo de hélio.

$\rho[\sigma^{-3}]$	$\mathbf{b}[\sigma]$	$\mathbf{C}[\sigma^{-2}]$	$\mathbf{b}_{sh}[\sigma]$	\mathbf{t}_1	$\mathbf{E}_T[K]$	$\mathbf{E}_K^{PB}[K]$	$\mathbf{E}_V[K]$
0.491	1.12	4.2	1.30	0.2	-4.916 ± 0.003	24.938 ± 0.005	-29.854 ± 0.006
0.526	1.12	4.5	1.30	0.2	-4.077 ± 0.003	27.865 ± 0.005	-31.943 ± 0.006
0.560	1.10	5.5	1.30	0.2	-3.036 ± 0.004	30.354 ± 0.006	-33.391 ± 0.007
0.589	1.10	6.0	1.30	0.2	-1.764 ± 0.004	33.210 ± 0.006	-34.973 ± 0.007

Tabela 6.5: Energias e Parâmetros Variacionais otimizados para algumas densidades de sólido usando a função de onda $\psi_{PS} = \psi_{PS}(b, C, b_{sh}, t_1)$. Cálculo usando 256 partículas.

6.4.2 Momentos da Distribuição de Partícula Única

O cálculo dos momentos da distribuição $\rho(r)$ foi efetuado para a Função de Onda Sombra Periódica ψ_{PS} e os resultados estão apresentados na Tab. (6.6). Comparando esses resultados com os obtidos para a função variacional ψ_{PFS} (Tab. (6.3)), verifica-se que a distribuição dos átomos em torno dos sítios da rede calculada para o modelo ψ_{PS} é mais larga que a obtida com o uso da função de onda ψ_{PFS} devido aos desvios quadráticos médios calculados com ψ_{PS} serem maiores. Razões dos momentos apresentados na última coluna mostram também que as distribuições $\rho(r)$ para as duas densidades mais baixas são mais largas (menores que 1) do que em uma distribuição gaussiana. A raiz do desvio quadrático médio na densidade $\rho = 0.491\sigma^{-3}$ é $(0.97 \pm 0.04)\text{Å}$ e encontra-se em excelente acordo com o resultado experimental [8] que é de $(0.96 \pm 0.02)\text{Å}$.

A partir dos desvios quadráticos médios da Distribuição de Partícula Única foi calculada a Razão de Lindemann (L.R.) que consiste, como já mencionado, numa medida de quão espalhada essa distribuição é em relação a distância entre primeiros vizinhos do cristal perfeito. Os resultados do cálculo da L. R. para

$\rho[\sigma^{-3}]$	$\langle r^2 \rangle [10^{-3} \cdot \sigma^2]$	$\langle r^4 \rangle [10^{-3} \cdot \sigma^4]$	$\langle r^6 \rangle [10^{-3} \cdot \sigma^6]$	$\frac{3}{5} \frac{\langle r^4 \rangle}{\langle r^2 \rangle^2}$	$\frac{9}{35} \frac{\langle r^6 \rangle}{\langle r^2 \rangle^3}$
0.491	142.9 ± 0.2	34.1 ± 0.1	11.06 ± 0.04	1.002 ± 0.003	0.978 ± 0.003
0.526	127.1 ± 0.1	27.1 ± 0.1	7.92 ± 0.01	1.006 ± 0.004	0.992 ± 0.003
0.560	108.8 ± 0.1	19.9 ± 0.1	5.09 ± 0.02	1.009 ± 0.005	1.016 ± 0.005
0.589	98.2 ± 0.1	16.3 ± 0.1	3.77 ± 0.02	1.014 ± 0.006	1.024 ± 0.006

Tabela 6.6: Momentos da Distribuição de Partícula Única usando a Função de Onda ψ_{PS} . As duas últimas colunas seriam iguais a 1 para uma distribuição Gaussiana. Cálculos usando 256 partículas.

$\rho[\sigma^{-3}]$	$d_{pv}[\sigma]$	L.R. Átomos	L.R. Shadows
0.491	1.4228	0.2656 ± 0.0003	0.2191 ± 0.0002
0.526	1.3905	0.2564 ± 0.0001	0.2098 ± 0.0002
0.560	1.3618	0.2422 ± 0.0001	0.1989 ± 0.0002
0.589	1.3391	0.2340 ± 0.0002	0.1923 ± 0.0002

Tabela 6.7: Razão de Lindemann (L.R.) nas densidades indicadas, d_{pv} é a distância entre primeiros vizinhos. Cálculos usando a Função de Onda ψ_{PS} para 256 partículas.

os átomos e partículas sombra nas quatro densidades de sólido estudadas estão organizados na Tab. (6.7). Diferentemente dos resultados obtidos com o uso da função ψ_{PFS} as partículas sombra possuem um comportamento altamente quântico (L.R. ≈ 0.2) quando é usado o modelo da Função de Onda Sombra

Periódica ψ_{PS} .

6.4.3 Distribuição Radial de Pares

A Fig. (6.13) mostra os resultados de $g(r)$ para os átomos e para as partículas sombra obtidos com a função de onda ψ_{PS} . O comportamento observado é similar entre as curvas apresentadas na figura, apenas uma maior localização das partículas sombra é notada devido as magnitudes dos máximos do gráfico presente na Fig. (6.13 (b)) serem maiores que as da Fig. (6.13 (a)).

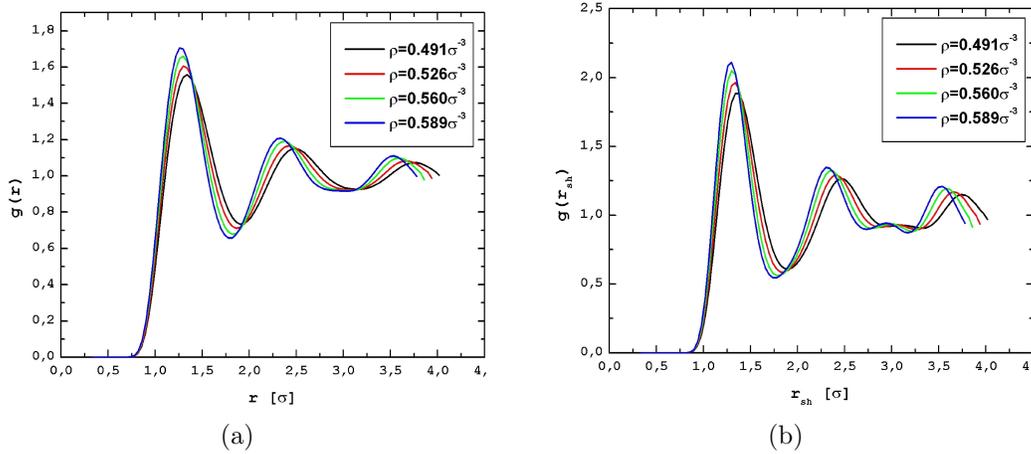


Figura 6.13: Distribuição Radial de Pares nas densidades indicadas. (a) Átomos. (b) Partículas Sombra. Simulação usando $N = 256$ átomos e parâmetros variacionais dados na Tab. (6.5).

Na função de onda variacional $\psi_{PS}(b, C, b_{sh}, t_1)$, as interações das partículas sombra com os vetores recíprocos da rede foram atenuadas em relação aquelas presentes no modelo $\psi_{PFS}(b, C, t_1)$ no qual as partículas sombra estão excessivamente confinadas em torno de sítios da rede. Esta atenuação seguida da introdução de correlações entre partículas sombra, permitem ao modelo $\psi_{PS}(b, C, b_{sh}, t_1)$ exprimir em $g(r)$ as mesmas características estruturais experimentais dos átomos no sólido conforme podemos ver na Fig. (6.14).

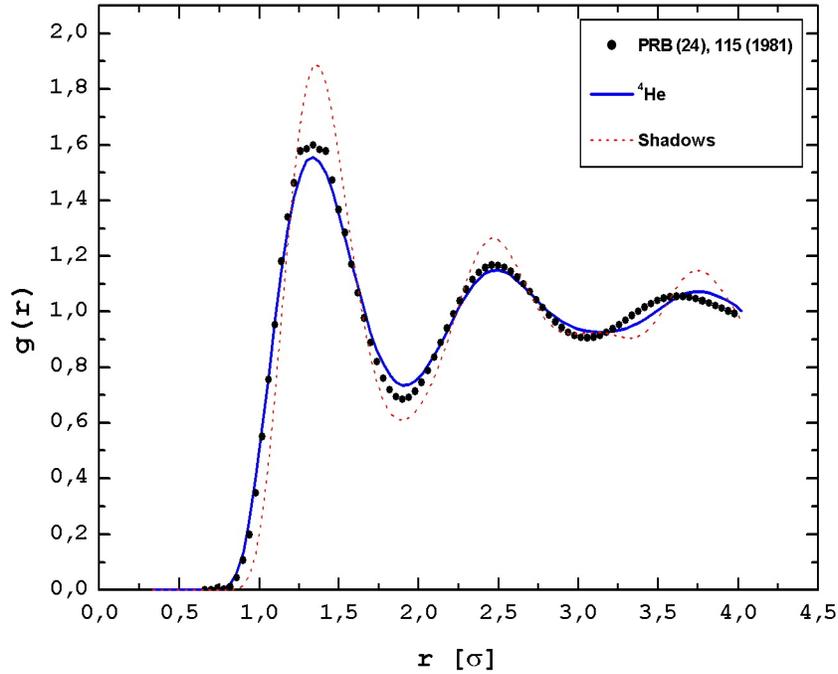


Figura 6.14: Distribuição Radial de Pares. Simulação realizada com 256 partículas na densidade $0.491\sigma^{-3}$ com ψ_{PS} . Os pontos são resultados de cálculos exatos (GFMC) da Ref.[18].

6.4.4 Vacâncias

A Função de Onda Sombra Periódica foi construída com a preocupação de que os mecanismos de troca fossem favorecidos. Nossos resultados mostram uma maior distribuição em torno dos sítios da rede e em princípio isso pode facilitar a permutação entre partículas vizinhas. A contagem de desocupação por Célula de Wigner-Seitz feita como já descrito anteriormente é apresentada na Fig. (6.15).

Comparando os resultados obtidos com a Função de Onda Sombra Livre e Periódica na Fig. (6.10 (a)) com os da Função de Onda Sombra Periódica na Fig. (6.15(a)), claramente nota-se um grande aumento na contagem de

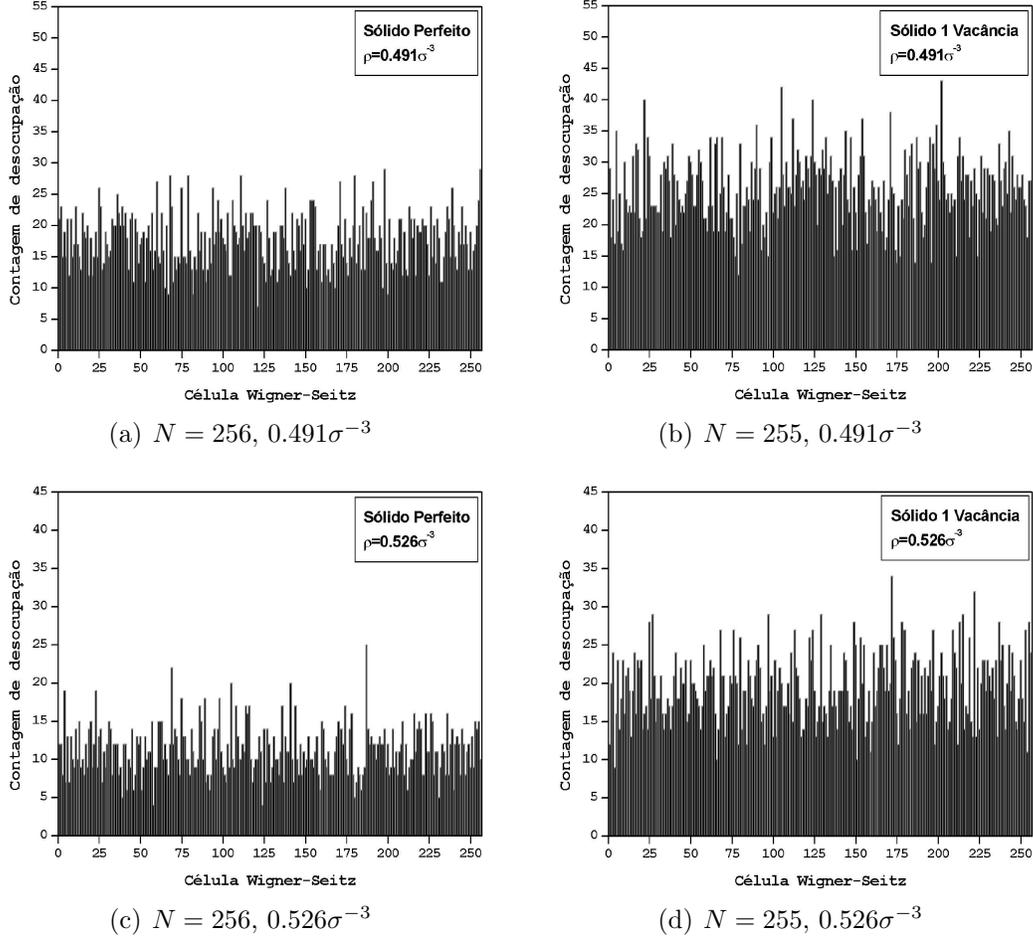


Figura 6.15: Histograma de desocupação das Células de Wigner-Seitz ao longo de uma simulação utilizando ψ_{PS} . Dados de 2000 configurações estatisticamente independentes de uma simulação com $1 \cdot 10^6$ sweeps Monte Carlo. Resultados para as densidade $\rho = 0.491\sigma^{-3}$ e $\rho = 0.526\sigma^{-3}$: (a) e (c) Sólido Perfeito com 256 átomos. (b) e (d) Sólido com uma vacância. Nota-se em (c) e (d) que a contagem de desocupação é maior em todas as células na presença de vacâncias em relação a um sólido perfeito, significando que a vacância é móvel.

desocupação em cada CWS usando-se a função variacional ψ_{PS} que registrou dezoito vezes em média uma CWS desocupada em relação aos quatro obtidos usando-se a função ψ_{PFS} . Este aumento deve-se a uma maior delocalização dos átomos permitida no modelo ψ_{PS} com a relaxação do termo estrutural das partículas sombra que as acopla em torno de sítios da rede. Essa relaxação tem grande influência na mobilidade de vacâncias como pode ser visto nas Figs. (6.15(b) e (d)) onde, ao contrário dos resultados obtidos com a função ψ_{PFS} , os resultados com o uso da função ψ_{PS} mostram uma maior contagem de desocupação em todas as CWS permitindo concluir que a vacância introduzida pode se propagar pelo cristal.

Os histogramas de desocupação obtidos com a Função de Onda Sombra Periódica indicam que freqüentemente uma CWS abriga ao menos dois átomos durante a simulação, logo os Pseudo Pares de Interstício-Vacância (PIV) induzidos por esta função de onda tem uma grande contribuição no surgimento da fase supersólida como será visto na seção 6.6.

6.5 Equações de Estado para ψ_{PFS} e ψ_{PS}

As equações de estado obtidas a partir dos dois modelos propostos neste trabalho permitem determinar a qualidade das funções de onda tentativas com respeito as energias e outras grandezas como, por exemplo, a pressão estimada em função da densidade.

As curvas que representam as Equações de Estado para os modelos ψ_{PFS} e ψ_{PS} estão na Fig. (6.16 (a)) juntamente com os dados experimentais. Como era de se esperar, a energia variacional calculada para ambos modelos estão acima da energia medida experimentalmente. Embora o modelo ψ_{PS} produza energias um pouco maiores que as obtidas com a função ψ_{PFS} , as curvaturas da equação de estado são praticamente iguais entre si e aproximadamente a mesma da curva experimental. A curvatura é importante pois está associada a pressão do sistema conforme discussão presente na seção 5.4.

Os coeficientes do ajuste polinomial realizado utilizando a Eq. (5.16) para

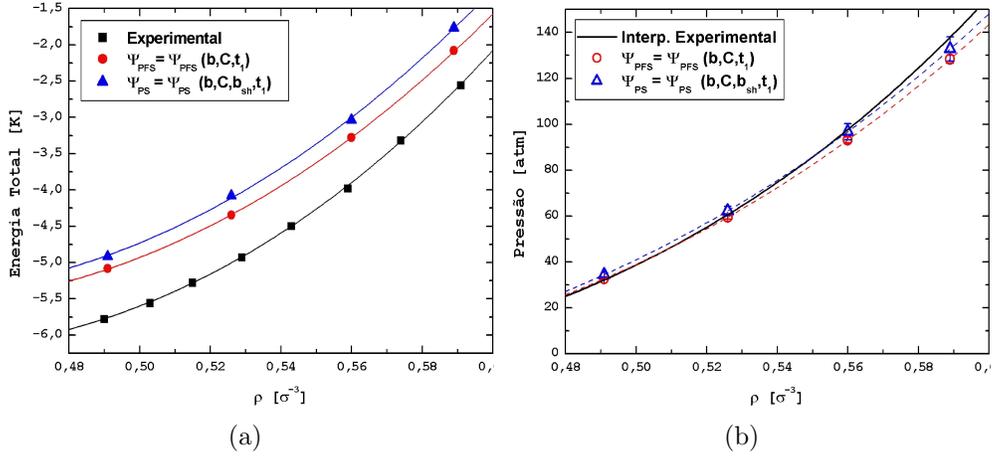


Figura 6.16: (a) Equação de Estado para os modelos ψ_{PFS} e ψ_{PS} . (b) Pressão calculada usando as funções ψ_{PFS} e ψ_{PS} . Os dados experimentais são dados na Ref. [26].

as equações de estado encontram-se na Tab. (6.8). A partir desses dados, a curva de pressão em função da densidade é construída e exibida na Fig. (6.16 (b)). As pressões calculadas para os dois modelos concordam muito bem com os resultados experimentais. Como mencionado na introdução deste trabalho, os sistemas formados por átomos de ^4He mesmo a uma temperatura próxima

Modelo	A [K]	ρ_0 [σ^{-3}]	B [K]	C [K]
Exp.	-6.27 ± 0.01	0.4262 ± 0.001	20.7 ± 0.07	12.4 ± 0.2
$\psi_{PFS} = \psi_{PFS}(b, C, t_1)$	-5.62 ± 0.01	0.426	21.8 ± 0.1	6.0 ± 0.1
$\psi_{PS} = \psi_{PS}(b, C, b_{sh}, t_1)$	-5.46 ± 0.02	0.426	23.3 ± 0.2	4.9 ± 0.5

Tabela 6.8: Coeficientes do ajuste polinomial das Equações de Estado da Eq. (5.16). A primeira linha refere-se a um ajuste feito utilizando os dados experimentais.

ao zero absoluto não se solidificam a menos que uma pressão externa de cerca de vinte e cinco atmosferas seja aplicada a eles.

6.6 A Fase supersólida descrita por ψ_{PS}

Neste trabalho, uma fase supersólida dos sistemas formados por átomos de ^4He ou equivalentemente uma Condensação de Bose-Einstein é obtida quando usamos a Função Onda Sombra Periódica ψ_{PS} na descrição variacional do sistema. A Fig. (6.17) mostra os resultados obtidos para a $n(r)$ a partir da Eq. (5.32) na densidade $\rho = 0.491\sigma^{-3}$ com diversos valores do parâmetro variacional b_{sh} . Para $b_{sh} = 1.10\sigma$, uma fração de condensado cerca de 1% é encontrada, porém para $b_{sh} = 1.45\sigma$ verifica-se que a cauda da curva $n(r)$ não possui um limite definido quando $r \rightarrow \infty$ daí nesta situação não deve haver BEC.

Analisando o comportamento da cauda de $n(r)$ para todos os valores de b_{sh} da Fig. (6.17), nota-se que este parâmetro controla a magnitude da fração do condensado. Para $b_{sh} \leq 1.30\sigma$ notamos que para $r \rightarrow \infty$, $n(r)$ possui um limite não nulo. A medida que aumentamos b_{sh} as partículas sombra tornam-se cada vez mais localizadas. Logo, devido ao acoplamento gaussiano entre os átomos e as partículas sombra, um b_{sh} suficientemente grande não permite que os átomos tenham mobilidade suficiente para permutar suas posições com seus vizinhos e assim as *meia*-partículas não tem a possibilidade de se difundirem. Já para um b_{sh} suficientemente pequeno, a mobilidade dos átomos é mais intensa. Entretanto, como o parâmetro t_1 que acopla as partículas sombra a rede recíproca possui um valor pequeno, existe um limite para b_{sh} . Um valor suficientemente pequeno de b_{sh} levaria o sistema a comportar-se como um líquido. Um critério auxiliar para determinarmos o melhor parâmetro variacional b_{sh} que produz uma fração de condensado no sólido será discutido posteriormente considerando o desvio quadrático médio dos átomos com respeito aos sítios da rede.

Para entendermos a presença de um Condensado de Bose-Einstein no mo-

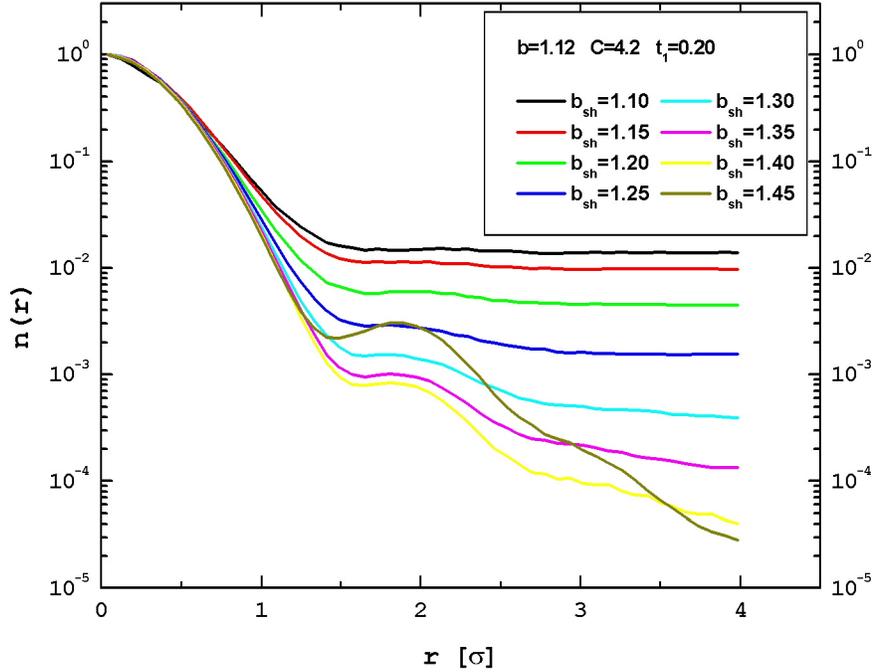


Figura 6.17: Fração do condensado para a densidade $0.491\sigma^{-3}$ e função de onda ψ_{PS} variando-se o parâmetro que representa a interação entre as partículas sombra na região $1.10\sigma < b_{sh} < 1.45\sigma$.

delo ψ_{PS} para o sólido de ${}^4\text{He}$ mostraremos que as *meia*-partículas tem a oportunidade de se difundirem pelo cristal. A Fig. (6.18) mostra a configuração inicial arbitrária de uma simulação onde os átomos estão dispostos em uma rede FCC perfeita. A localização inicial das *meia*-partículas encontra-se a dois planos abaixo do plano em destaque da figura.

Partindo da configuração inicial representada pela Fig. (6.18), a simulação passa pela etapa de equilíbrio. A seguir, após o sistema atingir o equilíbrio, algumas das configurações amostradas nessa etapa estão sobrepostas na Fig. (6.19). Nesta figura, uma projeção no plano XY é feita a partir das configurações atômicas presentes em um volume em torno do plano $z = 0$. Os pontos

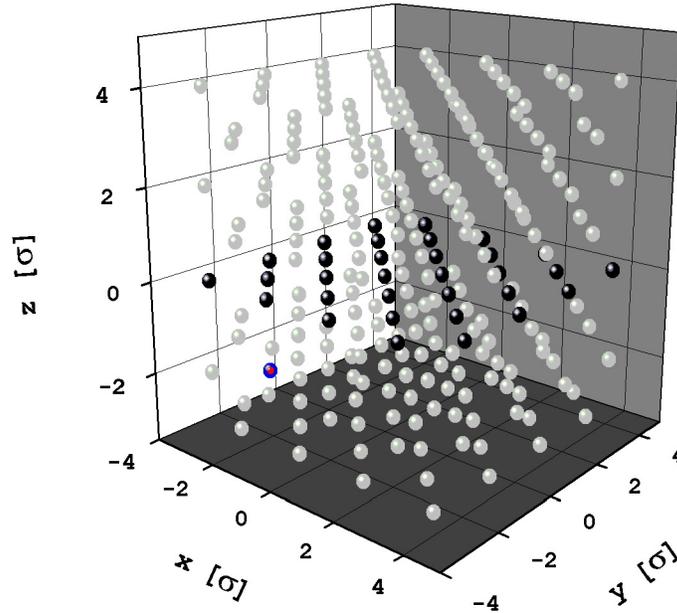


Figura 6.18: Caixa de simulação com 256 partículas arranjadas em uma rede FCC perfeita na densidade $\rho = 0.491\sigma^{-3}$. O plano $z = 0$ está em destaque assim como as posições iniciais das *meia*-partículas nas coordenadas aproximadamente iguais a $(-2, -2, -2)\sigma$.

vermelhos e azuis representam as projeções das posições das *meia*-partículas e os pontos escuros referem-se as projeções dos átomos. Claramente nota-se uma estrutura cristalina, mais especificamente um plano da rede FCC na direção $[001]$. A difusão das *meia*-partículas pelo cristal também é observada, já que nas diversas configurações registradas nesta figura, as posições dessas partículas estiveram associadas a diferentes sítios da rede ao longo da simulação. É importante lembrar que nada se pode dizer sobre a dinâmica desse processo já que as simulações de Monte Carlo permitem amostrar as configurações prováveis e não dizem nada a respeito sobre a ordem cronológica dos

eventos observados. Os átomos que constituem o sistema são indistinguíveis e desse modo, o rótulo de cores para as *meia*-partículas é feito apenas para o controle operacional dos eventos presentes na simulação.

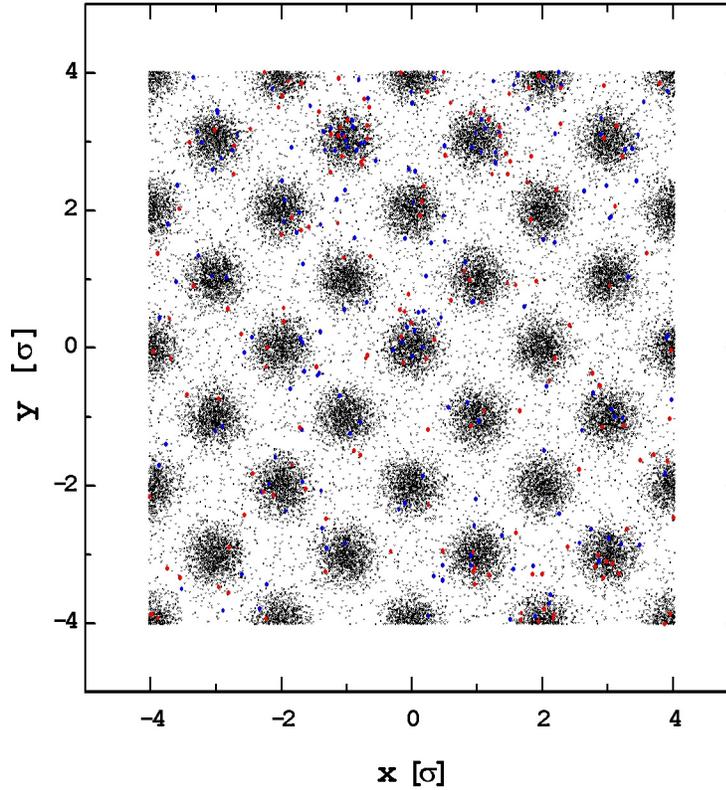


Figura 6.19: Configurações atômicas amostradas pela simulação. Projeção no plano XY do volume tal que $-\frac{a}{4} < z < +\frac{a}{4}$. Os pontos vermelhos e azuis correspondem as posições das *meia*-partículas. Simulação realizada com $7 \cdot 10^6$ *sweeps* e com os parâmetros variacionais $b = 1.12$, $C = 4.2$, $b_{sh} = 1.25$, $t_1 = 0.20$ com $N = 256$ átomos na densidade $\rho = 0.491\sigma^{-3}$.

O princípio variacional descrito na seção 2.3 é baseado na minimização do valor esperado da Hamiltoniana do sistema. Outros autores [38] elaboraram um outro princípio denominado *Maximum-overlap* que consiste basicamente em

otimizar os parâmetros variacionais para se obter uma superposição máxima com a função de onda exata do sistema conhecida numericamente apenas. Naquele trabalho, esses autores ajustaram o pseudo potencial da função de Jastrow para reproduzir a distribuição radial de pares que pode ser obtida através de experimentos de espalhamento (de nêutrons ou raios-X) e com esse procedimento obtiveram bons resultados tanto para $g(r)$ quanto para a energia propriamente.

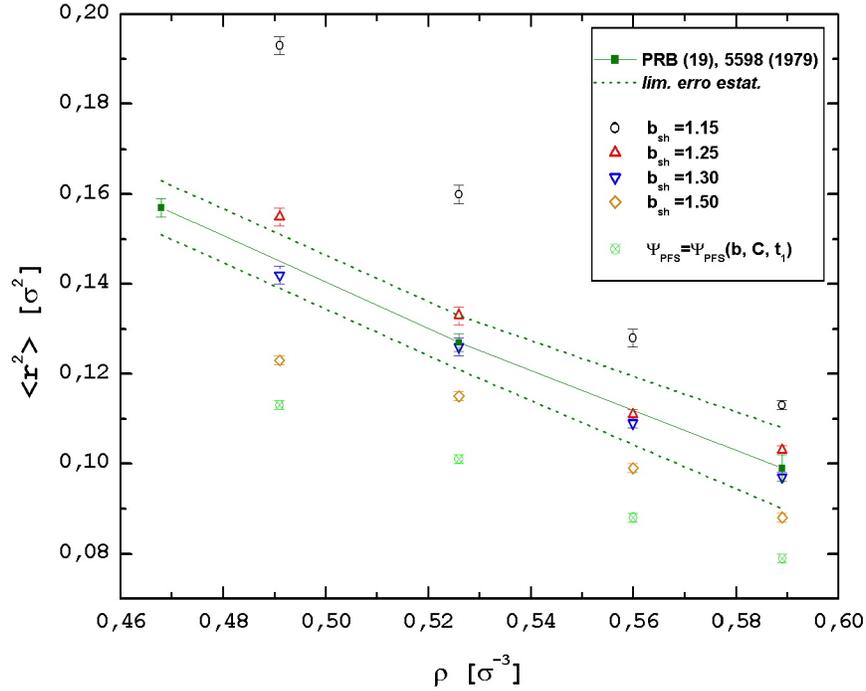


Figura 6.20: Desvio quadrático médio em função da densidade. A curva sólida liga os resultados de GFMC [40]. As linhas pontilhadas representam o limite do erro estatístico destes dados (três vezes o erro nominal). Os quatro pontos mais abaixo da figura são os resultados obtidos com o modelo $\psi_{PFS} = \psi_{PFS}(b, C, t_1)$ com os parâmetros da Tab. (6.2). Os pontos restantes são resultados obtidos com o modelo $\psi_{PS} = \psi_{PS}(b, C, b_{sh}, t_1)$ com b, C e t_1 dados na Tab. (6.5), $b_{sh} = 1.15, 1.25, 1.30, 1.50\sigma$.

A escolha do parâmetro b_{sh} que fornece a melhor fração de condensado será feita seguindo as idéias do princípio do *Maximum-overlap* em relação ao desvio quadrático médio que é obtido experimentalmente através de medidas do fator de Debye-Waller ou então de cálculos exatos dessa propriedade como os realizados pelo método de Monte Carlo da função de Green (GFMC). Os desvios quadráticos médios de referência escolhidos são resultados do método GFMC [40]. Além dos dados de GFMC, a Fig. (6.20) mostra os resultados obtidos com o modelo ψ_{PFS} e com o ψ_{PS} .

Já foi discutido que os resultados obtidos com a função de onda ψ_{PFS} localiza demasiadamente os átomos em torno de sítios da rede. Isto é mais uma vez confirmado quando se comparam aqueles resultados com os obtidos pelo GFMC, em todas as densidades estudadas os desvios estão abaixo do resultado considerado exato. Já para a Função de Onda Sombra Periódica, existem situações para valores de $b_{sh} \geq 1.50\sigma$ em que encontram-se pequenos desvios e outras como para $b_{sh} \leq 1.15$ em que os átomos estão excessivamente delocalizados, caracterizados pelo alto desvio quadrático médio calculado nesta região de parâmetros. Há dois valores para b_{sh} (1.25σ e 1.30σ) nos quais juntos com os outros parâmetros variacionais fazem os resultados para os desvios quadráticos calculados com a função ψ_{PS} se localizarem na região dos resultados GFMC dentro do limite de erro estatístico.

A Fig. (6.21) mostra resultados da fração do condensado para quatro densidades de um sólido perfeito e a Fig. (6.22) mostra que a presença de vacâncias aumentam a BEC. Tanto para sólidos perfeitos como para aqueles com defeitos, o limite de $n(r)$ quando $r \rightarrow \infty$ é mais bem definido quando se usa o valor $b_{sh} = 1.25\sigma$, logo acreditamos que esse valor seja adequado para caracterizar a fase supersólida dos sistemas formados por átomos de ${}^4\text{He}$ dentro do nosso modelo ψ_{PS} .

Os resultados obtidos para a fração do condensado com o uso a Função de Onda Sombra Periódica podem ser resumidos no gráfico da Fig. (6.23) onde um comportamento essencialmente decrescente é notado conforme a densidade do sistema aumenta. Para um sólido perfeito, por exemplo, a menor densidade

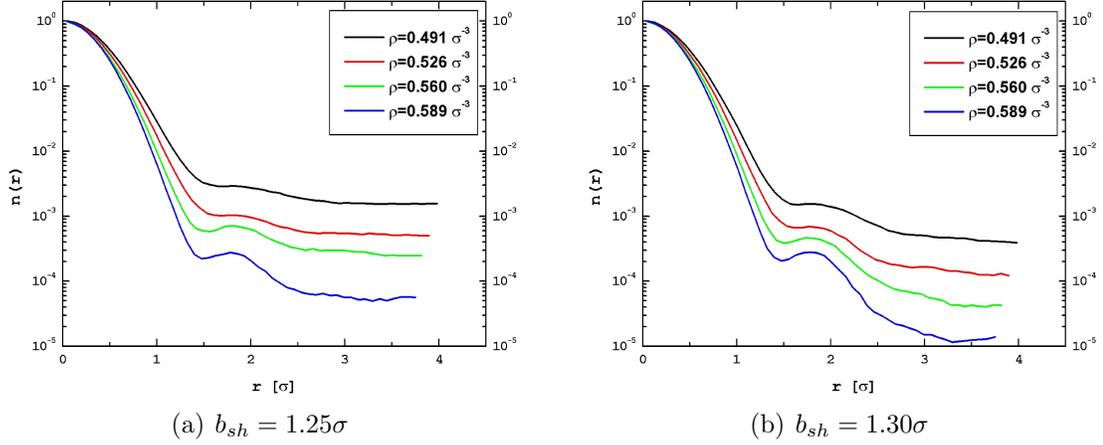


Figura 6.21: Matriz Densidade de Partícula Única nas densidades indicadas usando ψ_{PS} com $N = 256$ átomos e parâmetros variacionais b, C e t_1 da Tab. (6.5) e (a) $b_{sh} = 1.25\sigma$ e (b) $b_{sh} = 1.30\sigma$.

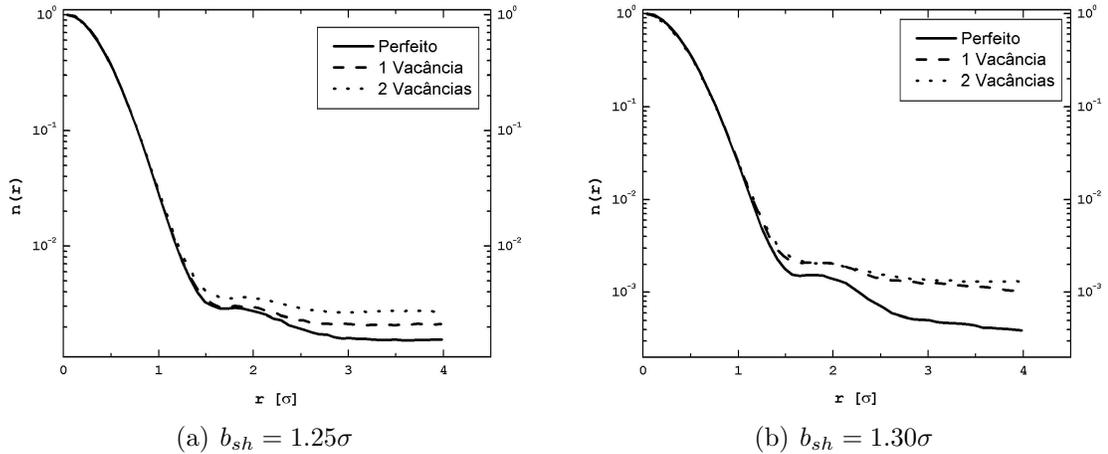


Figura 6.22: Influência de vacâncias na magnitude da fração do condensado. Cálculo para a densidade $\rho = 0.491\sigma^{-3}$ com parâmetros variacionais b, C e t_1 retirados da Tab. (6.5) e (a) $b_{sh} = 1.25\sigma$ (b) $b_{sh} = 1.30\sigma$.

apresenta uma fração da ordem de 0.15% que é substancialmente maior para um sistema com duas vacâncias onde são encontradas um pouco mais de 0.25% dos átomos no estado de momento igual a zero. Em geral, vacâncias aumentam a fração do condensado pois aumentam a mobilidade atômica presente no

modelo ψ_{PS} . As *meia*-partículas podem se difundirem pelo cristal de maneira mais livre que em um sistema perfeito.

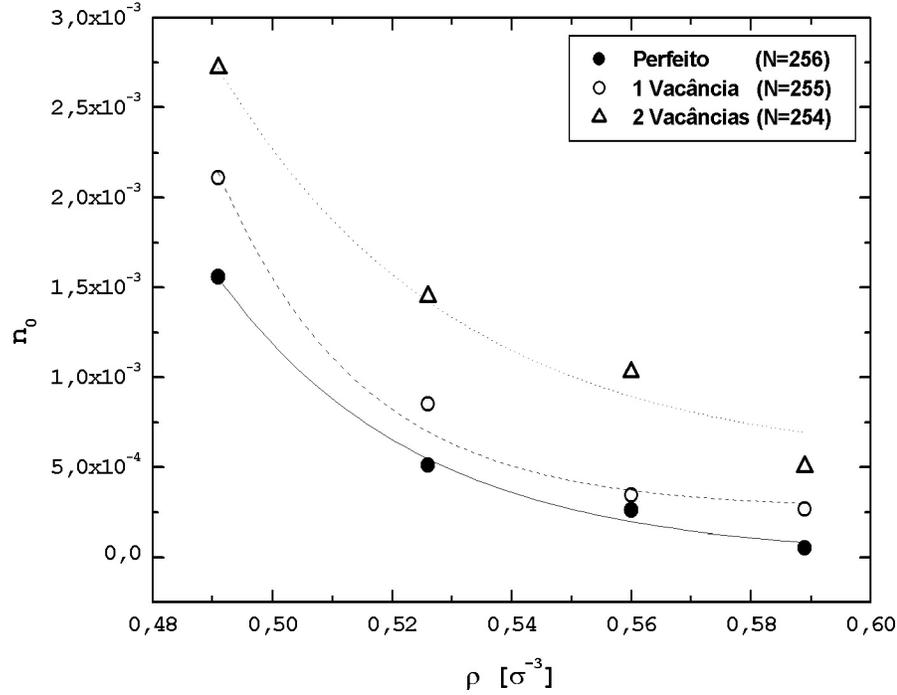


Figura 6.23: Fração do Condensado (n_0) em função da densidade usando o modelo $\psi_{PS} = \psi_{PS}(b, C, b_{sh}, t_1)$. Cálculo utilizando parâmetros b, C e t_1 da Tab. (6.5) e $b_{sh} = 1.25$.

Os resultados experimentais [13] da fase supersólida do ^4He indicam haver uma fração de condensado da ordem de 1.5%, isto é, uma ordem de grandeza dos resultados obtidos com a função ψ_{PS} . Vimos que a introdução de vacâncias aumentam a magnitude de n_0 levando a acreditar que bastaria introduzir um número maior desses defeitos para que os resultados obtidos por nosso modelo variacional entrassem em acordo com aqueles experimentais. Porém, duas vacâncias representam uma concentração de $X_v = 0.78\%$ de defeitos introduzidos para um sistema de $N = 256$ átomos e outros cálculos mostram [43]

que a concentração de vacâncias no sólido de ${}^4\text{He}$ em $T = 0\text{K}$ é muito menor que um por cento. Entretanto, ainda está em aberto qual é o verdadeiro valor dessa concentração mas há um consenso que este deve ser menor que 1%. Daí a introdução de um número arbitrário de vacâncias no sistema levaria cada vez mais a resultados duvidosos.

Em resumo a Função de Onda Sombra Periódica ψ_{PS} é capaz de descrever acuradamente diversas propriedades dos sistemas formados por átomos de hélio. Além disto, e mais importante, é capaz de dar origem a uma Condensação de Bose-Einstein, que como já mencionamos e discutiremos a seguir poderá fornecer uma fração de condensado em um acordo muito melhor com a experiência, isto através de idéias que já apresentamos e de uma generalização simples dos cálculos aqui realizados.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas Futuras

Neste trabalho de dissertação de mestrado, propusemos duas funções de onda tentativa baseadas no conceito de partículas sombra e que descrevem a fase sólida. Uma delas denominada Função de Onda Sombra Livre e Periódica (ψ_{PFS}) fornece bons resultados para esta fase aferidas pelas suas propriedades, entre elas as energias do sistema e a Distribuição Radial de Pares que mostrou-se em bom acordo com outros resultados teóricos da literatura. A outra, denominada Função de Onda Sombra Periódica (ψ_{PS}) além de fornecer bons resultados para as propriedades de interesse, se destaca por conseguir descrever a fase supersólida e desse modo prever uma Condensação de Bose-Einstein na fase sólida.

Adicionalmente, abordamos dois modelos variacionais da literatura, a Função de Jastrow que descreve a fase líquida e a Função de Nosanow-Jastrow para a fase sólida dos sistemas formados por átomos de ^4He com a finalidade de determinarmos algumas propriedades do estado fundamental quando o potencial SAPT2 é utilizado na descrição do sistema. Outro motivo para estudarmos estas funções variacionais foi testar a consistência da nossa metodologia empregada nos cálculos, já que todos os resultados que obtivemos foram decorrentes de nossas próprias implementações numéricas através do método Monte Carlo

Variacional.

No modelo ψ_{PFS} onde não são consideradas as correlações entre partículas sombra, as interações entre esse tipo de partícula e a rede recíproca são demasiadamente intensas que acabam produzindo uma distribuição de partícula única em torno dos sítios da rede estreita, isto é, o desvio quadrático médio desta distribuição é menor que o obtido experimentalmente. Observou-se um comportamento aproximadamente “clássico” das partículas sombra neste modelo pois, a Razão de Lindemann, que mede a amplitude vibracional dos átomos em relação a distância entre primeiros vizinhos da rede, obtida nas quatro densidades de estudo é da ordem de 0.1 na qual um sólido clássico se funde quando atinge esse valor. Dentre os mecanismos possíveis para o surgimento da fase supersólida, a permutação entre átomos podem em princípio favorecer o surgimento de uma fração de condensado. Porém como foi visto, o modelo ψ_{PFS} não permite esse mecanismo ocorrer. Nem mesmo a introdução de vacâncias favorece a mobilidade atômica na função ψ_{PFS} , isto porque esses defeitos tornam-se estáticos e assim os átomos não conseguem se difundirem entre os sítios da rede. Logo, nenhuma fração finita de partículas no estado de momento $\mathbf{k} = 0$ foi encontrada usando a Função de Onda Sombra Livre e Periódica.

Desenvolvemos também a Função de Onda Sombra Periódica ψ_{PS} que permitiu uma melhor descrição da distribuição de partícula única em torno dos sítios da rede e com isto, uma maior mobilidade atômica permitiu que os mecanismos de troca entre as partículas do sistema fossem favorecidos dando origem a fase supersólida do sólido de ^4He . Para atingir este objetivo, as interações das partículas sombra com a rede recíproca do cristal foram relaxadas porém as correlações entre esse tipo de partícula foram introduzidas no modelo ψ_{PS} . Para otimizar o parâmetro variacional do termo de correlação entre partículas sombra, nos valem de um princípio variacional auxiliar denominado *Maximum-Overlap* que consistiu em ajustar esse parâmetro para as nossas simulações reproduzirem os resultados para o desvio quadrático médio apresentados por um trabalho da literatura considerado um cálculo exato

(GFMC) dessa propriedade. Com este procedimento, observamos que a função tentativa ψ_{PS} além de fornecer bons resultados para as energias, distribuição radial de pares e Razão de Lindemann exhibe uma fase supersólida. A fração de condensado é decrescente com o aumento da densidade. A introdução de vacâncias permite um aumento dessa fração pois como foi possível observar, esses defeitos são móveis no modelo ψ_{PS} permitindo que os mecanismos de troca sejam favorecidos.

Uma descrição dos mecanismos que permitem o surgimento do comportamento superfluido da fase sólida dos sistemas de átomos de ^4He ainda não é um consenso na área. Como foi dito na introdução deste trabalho, existe até mesmo a intrigante possibilidade desse fenômeno não estar associado a um Condensado de Bose-Einstein.

Até o momento não tivemos a oportunidade de explorar toda a potencialidade de nossa teoria variacional, que mesmo assim se mostrou capaz de produzir uma fração de condensado para a fase sólida e indicar que vacâncias aumentam a Condensação de Bose-Einstein em nosso modelo. Apesar dos nossos resultados concordarem em boa aproximação com os trabalhos teóricos disponíveis na literatura, nenhum deles está em acordo com os dados experimentais.

Acreditamos que será possível aumentar em muito o acordo quantitativo dos nossos resultados da fração do condensado da fase supersólida com a experiência. Para tanto iremos considerar as informações estruturais da rede levando explicitamente em conta os primeiros vizinhos como feito até o momento, mas também aquelas devidas aos segundos vizinhos. Em particular, estamos interessados em estudar como efeitos estéricos do nosso modelo variacional estão afetando de forma negativa nossos resultados da fração do condensado na fase sólida e procurar os meios de atenuá-los.

Bibliografia

- [1] S. Vitiello, K. Runge and M. H. Kalos, Variational Calculations for Solid and Liquid ^4He with a 'Shadow' Wave Function, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1970 (1988)
- [2] G. V. Chester, Speculations on Bose-Einstein Condensation and Quantum Crystals, *Phys. Rev. A* **2**, 256 (1970)
- [3] A. J. Leggett, Can a Solid Be 'Superfluid'?, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1543 (1970)
- [4] E. Kim and M. H. Chan, Probable observation of a supersolid helium phase, *Nature* **427**, 225 (2004)
- [5] E. Kim and M. H. W. Chan, Observation of Superflow in Solid Helium, *Science* **305**, 1941 (2004)
- [6] D. E. Galli and L. Reatto, Vacancies in Solid ^4He and Bose-Einstein condensation, *Journal of Low Temperature Physics* **124**, 197 (2001)
- [7] N. W. Ascroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Saunders College, Philadelphia, 1976)
- [8] C. A. Burns and E. D. Isaacs, Debye-Waller factor in solid ^4He crystals, *Phys. Rev. B* **55**, 5767 (1997)
- [9] S. T. Chui, Solidification instability of quantum fluids, *Phys. Rev. B* **41**, 796 (1990)

- [10] R. A. Guyer, The Physics of Quantum Crystals in *Solid State Physics, Advances in Research and Applications*. edited by F. Seitz, D. Turnbull and H. Ehrenreich, **23**, (Academic Press, New York, 1969)
- [11] H. R. Glyde, Helium Solid in *Encyclopedia of Physics*, edited by R. G. Lerner and G.L. Trigg. Vol. 1, 1001. (Wiley, Berlin, 2005)
- [12] K. Huang, *Statistical Mechanics*, (Wiley, New York, 1987)
- [13] E. Kim and M. H. W. Chan, Supersolid Helium at High Pressure, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 115302-1 (2006)
- [14] T. Legget, Superfluidity in a Crystal?, *Science* **305** 1921, (2004)
- [15] B. K. Clark and D. M. Ceperley, Off-Diagonal Long-Range Order in Solid ^4He , *Phys. Rev. Lett.* **96**, 105302 (2006)
- [16] D. E. Galli and L. Reatto, Bose-Einstein Condensation of Incommensurate Solid ^4He , *Phys. Rev. Lett.* **96**, 165301 (2006)
- [17] S. Ujevic and S. A. Vitiello, Ab initio two-body potentials and the properties of condensed phases of helium atoms, *Phys. Rev. B* **71**, 224518 (2005)
- [18] M. H. Kalos, M. A. Lee, P. A. Whitlock and G. V. Chester, Modern potentials and the properties of condensed ^4He , *Phys. Rev. B* **24**, 115 (1981)
- [19] A. R. Janzen and R. A. Aziz, An accurate potential energy curve for helium based on *ab initio* calculations, *J. Chem. Phys.* **107**, 914 (1997)
- [20] M. J. Jamieson, G. W. F. Drake and A. Dalgarno, Retarded dipole-dipole dispersion interaction potential for helium, *Phys. Rev. A* **51**, 3358 (1995)
- [21] J. J. Sakurai, *Modern Quantum Mechanics - Revised Edition* (Addison-Wesley, 1994)

- [22] E. Feenberg, *Theory of Quantum Fluids* (Academic Press, New York, 1969)
- [23] R. Jastrow, Many-Body Problem with Strong Forces, *Phys. Rev.* **98**, 1479 (1955)
- [24] L. H. Nosanow, Theory of Quantum Crystals, *Phys. Rev.* **146**, 120 (1966)
- [25] W. L. McMillan, Ground State of Liquid ^4He , *Phys. Rev.* **138**, 442 (1965)
- [26] D. O. Edwards and R. C. Pandorf, Heat Capacity and Other Properties of Hexagonal Close-Packed Helim-4, *Phys. Rev. B* **140**, A816 (1965)
- [27] S. A. Vitiello, K. J. Runge, G. V. Chester and M. H. Kalos, Shadows wave-function variational calculations of crystalline and liquid phases of ^4He , *Phys. Rev. B* **42**, 228 (1990)
- [28] T. MacFarland, S. A. Vitiello, L. Reatto, G. V. Chester and M. H. Kalos, Trial shadow wave function for the ground state of ^4He , *Phys. Rev. B* **50**, 13577 (1994)
- [29] S. A. Vitiello and K. E. Schmidt, Variational methods for ^4He using a modern He-He potential, *Phys. Rev. B* **60**, 12342 (1999)
- [30] F. Pederiva, G.V. Chester, S. Fantoni and L. Reatto, Variational study of vacancies in solid ^4He with shadow wave functions, *Phys. Rev. B* **56**, 5909 (1997)
- [31] D. N. Lowy and Chia-Wei Woo, New variational treatment of the ground state of solid helium, *Phys. Rev. B* **13**, 3790 (1976)
- [32] D. M. Ceperley and M. H. Kalos, in *Monte Carlo Methods in Statistics Physics, Topics in Current Physics*, edited by K. Binder (Springer-Verlag, Berlin, 1979)
- [33] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, Oxford, 1996)

- [34] M. E. J. Newman and G. T. Barkema, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics* (Clarendon Press, Oxford, 2001)
- [35] M. A. Reis, S. A. Vitiello, Método Variacional com Monte Carlo aplicado ao Oscilador Harmônico Quântico, *Revista Brasileira de Ensino de Física* (São Paulo), v28, p.45-50 (2006)
- [36] N. Metropolis *et al*, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953)
- [37] P. Whitlock and R. M. Panoff, Accurate momentum distribution from computations on ^3He and ^4He , *Can. J. Phys.* **65**, 1409 (1987)
- [38] L. Reatto and G. L. Masserini, Solution of an inverse problem: Maximum-overlap Jastrow function of the Lennard-Jones Bose fluid, *Phys. Rev. B* **30**, 5367 (1984)
- [39] S. A. Vitiello, Relative stability of hcp and fcc crystalline structures of ^4He , *Phys. Rev. B* **65**, 214516 (2002)
- [40] P. A. Whitlock, D. M. Ceperley, G. V. Chester and M. H. Kalos, Properties of liquid and solid ^4He , *Phys. Rev. B* **19**, 5598 (1979)
- [41] D. M. Ceperley and G. V. Chester, Perturbation approach to the classical one-component plasma, *Phys. Rev. A* **15**, 755 (1977)
- [42] A. F. Andreev and I. M. Lifshitz, *Sov. Phys. JETP* **29**, 1107 (1969)
- [43] J. A. Hodgon and F. H. Stillinger, Equilibrium Concentration of Point Defects in Crystalline ^4He at 0K, *J. of Statis. Phys.* **78**, 117 (1994)
- [44] O. Penrose and L. Onsager, Bose-Einstein Condensation and Liquid Helium, *Phys. Rev.* **104**, 576 (1956)
- [45] F. Y. Wu and E. Feenberg, Ground State of Liquid Helium (mass 4), *Phys. Rev.* **122**, 739 (1961)
- [46] B. A. Fraass, P. R. Granfors and R. O. Simmons, X-ray measurements of thermal vacancies in hcp ^4He , *Phys. Rev. B* **39**, 124 (1989)

- [47] R. A. Aziz, A. R. Janzen and R. O. Simmons, Rare Gases, *Encyc. Appl. Phys.* **16**, 71 (1996)
- [48] D. A. Arms, R. S. Shah and R. O. Simmons, X-ray Debye-Waller factor measurements of solid ^3He and ^4He , *Phys. Rev. B* **67**, 094303 (2003)
- [49] J. P. Hansen and D. Levesque, Ground State of Solid Helium-4 and -3, *Phys. Rev.* **165**, 293 (1968)
- [50] D. E. Galli, M. Rossi and L. Reatto, Bose-Einstein condensation in solid ^4He , *Phys. Rev. B* **71**, 140506 (2005)