Universidade Estadual de Campinas Instituto de Física "Gleb Wataghin" - IFGW

Elkin Jezzid Rugeles Vargas¹

Cálculo de Energias Cinéticas em Sistemas Formados por Átomos de ${}^{4}He$ na Fase Sólida

Dissertação de mestrado apresentada ao *Instituto de Física "Gleb Wataghin" - IFGW* da *Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP* para a obtenção do título de Mestre em Física

Orientador: Prof. Dr. Silvio Antonio Sachetto Vitiello

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno, e orientada

pelo Prof. Dr. two

Silvio Antonio Sachetto Vitiello





Campinas, 2012

¹elkjrv@ifi.unicamp.br

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR MARIA GRACIELE TREVISAN – CRB8/7450 - BIBLIOTECA DO IFGW UNICAMP

R841c	Rugeles Vargas, Elkin Jezzid, 1981- Cálculo de energias cinéticas em sistemas formados por átomos de 4He na fase sólida / Elkin Jezzid Rugeles Vargas Campinas, SP : [s.n.], 2011.
	Orientador: Silvio Antonio Sachetto Vitiello. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".
	 Método de Monte Carlo. 2. Supersólido. Hélio sólido. I. Vitiello, Silvio Antonio Sachetto, 1950- II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Calculation of kinetic energy in the systems consisting of 4He atoms in the solid phase Palavras-chave em inglês: Monte Carlo Method Supersolid Solid helium Titulação: Mestre em Física Banca Examinadora: Silvio Antonio Sachetto Vitiello [Orientador] Ladir Cândido da Silva Kleber Roberto Pirota Data da Defesa: 07-11-2011 Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **ELKIN** JEZZID RUGELES VARGAS – R.A. 098210 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 07/11/2011.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Silvio Antonio Sachetto Vitiello

Prof. Dr. Silvio Antonio Sachetto Vitiello Orientador do Candidato - DFMC/IFGW/UNICAMP

to to

Prof. Dr. Ladir Cândido da Silva - IF/UFG

KIL/CC.

Prof. Dr. Kleber Roberto Pirota – DFMC/IFGW/UNICAMP

Agradecimientos

Agradezco primero que todo a mi madre Mery Vargas, mi padre James Rugeles Betancurt y a mis hermanas Luz Dary y Carolina, que a pesar de la distancia y las dificultades para comunicarnos, se que tengo su apoyo y cariño.

Al profesor Silvio A. Vitiello, que con sus conocimientos, expericia, amabilidad y paciencia, me oriento en el transcurso de este trabajo de maestría.

A David Ceperley que nos proporciono el programa de Path Integral Monte Carlo utilizado en este trabajo.

Al apoyo finaciero por parte del Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Por supuesto, también a los amigos, tanto los que están cerca, como los que se encuentran lejos, que sin importar donde estén he sentido su apoyo e interés en mi bienestar y mis logros. De ellos guardo com mucho aprecio los recuerdos de diversos momentos compartidos, algunos alegres otros no tanto, pero en todos presentes la alegría de estar juntos.

E por último, a la trigueña, que a pesar del ir y venir, ha estado ahí apoyandome incondicionalmente con su alegría e efusividad.

Resumo

Neste trabalho estudamos o comportamento das energias do ${}^{4}He$ sólido a baixas temperaturas para diferentes densidades, utilizando-se os métodos complementares de *Difusão Monte Carlo (DMC)* para a temperatura de 0 K e *Integrais de Trajetória Pelo Método de Monte Carlo (PIMC)* para as temperaturas de 1 e 2 K. Como os operadores das energias cinética \hat{T} e potencial \hat{U} não comutam, utilizou-se o teorema de Hellman-Feymann no método *DMC* e propriedades termodinâmicas da energia no método *PIMC*, para estimar-se a energia cinética e potencial do sistema. Obtivemos resultados com um acordo muito bom com dados experimentais da literatura. O estudo da energia cinética é de interesse em sistemas que obedecem a simetria de Bose-Einstein, onde um decréscimo da energia cinética, abaixo de uma temperatura crítica T_c , pode ser considerado como uma evidência da condensação.

Abstract

In this work we have studied the behavior of the energies in solid ${}^{4}He$ at low temperatures for different densities, using two complementary methods, of *Diffusion Monte Carlo (DMC)* method for a temperature of 0 K and *Path Integrals by Monte Carlo (PIMC)* method at temperatures of 1 and 2 K. Due to the fact that the kinetic \hat{T} and potential \hat{U} operators do not commute, the Helman-Feynan theorem was used in the *DMC* method, and thermodynamic properties of the energy in *PIMC* method, to estimate the kinetic and potential energy of the system. We obtained results in a good agreement with experimental data. The study of the kinetic energy is interesting in systems that obey the Bose-Einstein symmetry, where a decrease in its value, below a critical temperature T_c , can be considered as an evidence of the existence of a condensate.

Sumário

1	Introdução		
	1.1	O ${}^{4}He$ sólido	
	1.2	Experimentos de Kim e Chan	
2	Mé	todo Variacional Monte Carlo 8	
	2.1	Aproximação da Função de Onda	
	2.2	Teorema de Ritz	
	2.3	Avaliação da Energia Media	
3	Mé	todo de Difusão de Monte Carlo 13	
	3.1	Algoritmo Básico	
		3.1.1 Implementação do Algoritmo Básico	
		3.1.2 Amostragem de Importância	
	3.2	Cálculo das Energias	
	3.3	Método DMC com Multi-Pesos	
		3.3.1 Ramificação e Combinação	
		3.3.2 Implementação do Algoritmo DMC com Multi-Pesos	
	3.4	Energia Trial	
	3.5	Função de Onda Guia	
4	Inte	egrais de Trajetória pelo Método de Monte Carlo 29	
	4.1	Matriz Densidade	
	4.2	Valores Esperados com Integrais de Trajetória	
		4.2.1 Observáveis Dependentes Apenas das Posições	
		4.2.2 Observáveis Dependentes Apenas do Momento	
	4.3	Construção da Matriz Densidade	
		4.3.1 Teorema de Trotter e a Aproximação Primitiva	

		4.3.2 Método de aproximação da Matriz Densidade "Square"	6
		4.3.2.1 Matriz Densidade de Duas Partículas	37
	4.4	Isomorfismo	\$9
	4.5	Relações Termodinâmicas	0
	4.6	Estatística	.1
5	Ana	lises de Resultados 4	3
	5.1	Resultados obtidos com o método VMC	3
		5.1.1 As funções tentativas, sua minimização e energias variacionais \ldots 4	4
	5.2	Resultados utilizando o método de <i>DMC</i>	5
		5.2.1 Estimativa dos parâmetros técnicos $\Delta \tau$, $\delta \lambda \in \omega_{thr}$	6
		5.2.2 Resultados	8
	5.3	Resultados obtidos com o método <i>PIMC</i>	52
		5.3.1 Resultados	52
6	Cor	clusões 5	7
	6.1	Comentários finais	57
	6.2	Perspectivas	8
R	eferê	ncias Bibliográficas 5	9

Lista de Figuras

1.1	Aparelho experimental de Kim e Chan, o pendulo de torção	3
1.2	Dados de $NCRIF$ em função da temperatura	5
1.3	Variação do período em função da temperatura para diferentes tipos de con-	
	centrações de impurezas (átomos de $^{3}He)$ na amostra de ^{4}He sólido	6
3.1	Ilustração das possíveis evoluções de uma configuração no método DMC básico	19
4.1	Esquema das interações dos polímeros, para duas partículas	39
5.1	Um exemplo para o ajuste dos parâmetros da função guia Ψ_T	44
5.2	Como influi o valor de $\delta\lambda$ na geração de configurações com pesos nulos	47
5.3	Gráficos dos resultados obtidos com DMC para a densidade $\rho=0.02940~{\rm \AA}^{-3}$.	49
5.4	Energias obtidas com os métodos VMC e DMC	50
5.5	Comparação dos resultados da energia cinética obtidos com o método DMC	
	com dados experimentais	51
5.6	Gráficas das energias, para 1 K considerando as partículas tanto como seguindo	
	a estatística de Boltzmann e bósons.	53
5.7	Resultados das energias obtidos com os métodos <i>PIMC</i> e <i>DMC</i>	54
5.8	Comparação dos resultados da energia cinética, obtidos como os métodos	
	<i>PIMC</i> e DMC, com dados experimentais	55

Lista de Tabelas

5.1	Valores dos parâmetros da função tentativa Ψ_T	45
5.2	Resultados obtidos com o método VMC	45
5.3	Resultados obtidos com o método DMC	51
5.4	Resultados obtidos com o método PIMC, considerando as partículas tanto	
	como bóson, como seguindo a estatística de Boltzmann	56

Capítulo 1 Introdução

Em um sistema de partículas que obedecem a simetria de Bose-Einstein, um decréscimo da energia cinética, a uma dada temperatura crítica T_c , pode ser considerada como uma evidência da condensação de Bose. Esta diminuição é devida aos átomos do condensado ocuparem o estado de momento zero, diminuindo a energia cinética do sistema. Experimentos e estudos teóricos revelaram este comportamento no He^4 líquido, em temperaturas menores que a temperatura crítica $T_c = 2.17$ K, onde há condensação. Nessa transição de fluido superfluido se observou que a energia cinética do sistema diminui.

Nosso objetivo é estudar o comportamento das energias no ${}^{4}He$ sólido a baixas temperaturas para diferentes densidades, utilizando os métodos complementares, o de *Difusão Monte Carlo (DMC)* e o de *Integrais de Trajetória pelo Método de Monte Carlo (PIMC, do inglês Path-Integral Monte Carlo)*. Como temos a dificuldade dos operadores das energias cinética \hat{T} e potencial \hat{U} não comutarem, a avaliação destas energias é mais delicada. Por isso nós utilizaremos o teorema de Hellman-Feymann no método *DMC* e propriedades termodinâmicas da energia no método *PIMC*, para estimar a energia potencial e cinética.

Já faz mais de 40 anos que Chester, a partir de uma análise de funções de onda capazes de descreverem um sistema formando por átomos de ${}^{4}He$, aponta que pode haver uma condensação de Bose-Einstein com os átomos do cristal [1]. Ele baseou seus argumentos na possível similaridade que existe entre descrições das funções de onda nas fases líquida e sólida. Posteriormente, nos anos 70 e 80 se realizaram diversos estudos tanto teóricos como experimentais deste fenômeno no He sólido. Mas este tema foi perdendo interesse, devido à falta de evidência experimental que fundamentasse sua existência. Somente em 2004 com os experimentos de Kim e Chan foram obtidas evidências experimentais de um comportamento anômalo no ${}^{4}He$ sólido [2, 3, 4], possivelmente o comportamento supersólido, que revivendo o interesse no tema, incentivou a sua pesquisa. No momento esta é uma área de grande interesse com uma grande produção científica.

Mas o que é um supersólido ? Este é um conceito pouco intuitivo, em um sólido normal esperamos que as partículas permaneçam em torno de certos sítios definidos, o que as torna de certa forma distinguíveis já que se espera que a troca de partículas seja pouco frequente. Sem dúvida, em um supersólido, apesar de ter esta caraterística, as partículas também apresentam um movimento sem dissipação, indicando uma indistinguibilidade e havendo um comportamento típico de uma condensação de Bose-Einstein. Então, há dois ordenamentos, um no espaço de coordenadas e outro no espaço de momento, onde as partículas condensadas formam uma função de onda macroscópica, movimentando-se através do sólido.

1.1 O ${}^{4}He$ sólido

Um candidato para exibir o fenômeno da supersolidez é o 4He sólido, isso devido as seguintes caraterísticas.

- Os átomos tem pequena massa. Isso faz que o comprimento de onda térmica $\Lambda = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2\pi m k T}}$ dos átomos seja maior que o parâmetro de rede do sólido. Isto motiva a pensar que existe uma sobreposição das funções de onda das partículas, possibilitando a troca frequente das mesmas.
- Os átomos são bósons. Esta simetria aumenta a possibilidade de apresentar uma condensação de Bose-Einstein (BEC).
- O ⁴He pode ser obtido com pequenas concentrações de impurezas. Amostras ultrapuras de sólidos compostos de ⁴He, são relativamente fáceis de serem obtidas.

A seguir, descreverei os experimentos de Kim e Chan, que mostram as primeiras evidências da existência do fenômeno da supersolidez.

1.2 Experimentos de Kim e Chan

Em 2004 Kim e Chan publicaram as primeiras evidências experimentais da existência da supersolidez, eles estudaram a dependência do período de um oscilador de torção, preenchido com ${}^{4}He$ sólido, em função da temperatura [2, 3, 4, 5]. Eles observaram um comportamento inusual do período, devido ao desacoplamento de uma certa quantidade de átomos que possivelmente sofreram uma condensação. Eles deixam de fazer parte do movimento de oscilação

do sistema, diminuindo o momento de inércia e com isto a frequência. Este comportamento do momento de inércia rotacional é conhecido como o momento de inércia rotacional não clássico (com as siglas em inglês NCRI).



Figura 1.1: Aparelho experimental de Kim e Chan, o pendulo de torção. Esta imagem foi tomada da referencia [2] e foi modificada incluindo as dimensões do cilindro.

Na Fig.1.1 apresento um esquema do pendulo de torção utilizado por Kim e Chan. Este era formado por um cilindro com um núcleo de Mg, um anel que se preenche com as amostras de He e uma casca de Al; o He era introduzido através de um orifício na barra de torção, feita de uma liga de Be-Cu (a liga garantia que sua constante de elasticidade fosse grande, para que à variação devida ao He nela retido não fosse significativo). O cilindro preenchido de He tinha duas placas metálicas, acopladas, uma a um oscilador e a outra a um detector, que indicava a frequência da oscilação do pendulo. Kim e Chan fizeram seus experimentos com amostras de ⁴He em Vycor glass, em ouro poroso e em bulk de ⁴He.

No pêndulo de torção, o período em função do momento de inércia do cilindro Iobedece a seguinte relação

$$\tau\left(T\right) = 2\pi\sqrt{\frac{I\left(T\right)}{K}}$$

onde K é a constante de elasticidade do oscilador, a qual no intervalo de temperaturas consideradas, praticamente não deveria variar. O momento de inércia I em um sistema clássico não deveria mudar na fase solida com a temperatura T. Entretanto, nos experimentos foi observado que para temperaturas maiores à $T_c \approx 200$ mK, I tem um comportamento usual, mas para temperaturas menores à T_c , I diminui, reduzindo o período de oscilação do sistema, fazendo evidente a NCRI e a supersolidez. Na Fig.1.2 apresento os resultados obtidos por Kim e Cham da fração de inércia rotacional não clássica (NCRIF), definida como

$$NCRIF = \frac{\rho_s(T)}{\rho} = \frac{\tau(T_0) - \tau(T)}{\tau(T_0) - \tau_{empy}},$$
(1.1)

onde τ_{empy} é a frequência do cilindro sem He. Esta grandeza nós dá a quantidade de massa de ⁴He desacoplada das paredes do cilindro. Kim e Cham obtiveram um NCRIF de 1.3% e uma $T_c \approx 200$ mK. Da Fig.1.2 também se pode ver que a mudança na inércia é maior no limite de pequenas amplitudes de estímulo, devido a existência de uma velocidade crítica na hidrodinâmica da superfluidez. Podemos verificar este fato examinando as curvas para as diversas velocidades máximas do sistema, avaliadas da forma

$$v_{max} = 2\pi A_0 R f, \tag{1.2}$$

onde A_0 é a amplitude da oscilação, R o raio do anel que contem o He e f a frequência de oscilação.

Kim e Chan também estudaram a dependência da mudança do período em função das impurezas de átomos de ³He presentes na amostra de ⁴He sólido [3]. Os resultados apresentados por eles se podem ser vistos na Fig.1.3, onde também podemos ver nas duas primeiras curvas (de acima para baixo) os resultados obtidos em dois experimentos de controle. A primeira são dados obtidos com o cilindro vazio e a segunda com um cilindro maciço. Os



Figura 1.2: Dados de *NCRIF* em função da temperatura, para temperaturas menores a $T_c = 200$ mK se observa um comportamento anômalo, apresentando uma *NCRI*, uma diminuição do momento de inércia rotacional. Isto é devido a um desacoplamento das partículas condensadas do sistema oscilante. As curvas correspondem a diferentes velocidades máximas v_{max} calculadas dela equação (1.2). Esta imagem foi tomada da referencia [2]

dados com o cilindro vazio são para constatar que o efeito observado não é devido ao aparelho experimental e com o cilindro maciço pretendia-se comprovar que o He que fica na haste de torção, não mudaria a constante de elasticidade do pendulo, gerando esta anomalia. A a terceira curva corresponde aos resultados obtidos com o cilindro preenchido com ³He, o qual tem o comportamento usual. Das outras curvas podemos observar que a medida que aumentamos as impurezas a *NCRIF* diminui até seu comportamento ser similar ao dados do cilindro com ³He. Estes experimentos mostraram que o comportamento inusual depende da natureza bosônica dos átomos de ⁴He.

Após de Kim e Chan apresentarem seus resultados, diferentes grupos repetiram os experimentos feitos por eles e cada grupo encontro diferentes valores de NCRIF. Situação que levou a ideia que a *NCRIF* depende da historia ou preparação da amostra, em outras palavras, dos defeitos que possam existir no cristal.



Figura 1.3: Resultados de Kim e Chan da variação no período em função da temperatura para diferentes tipos de concentrações de impurezas (átomos de ${}^{3}He$) na amostra de ${}^{4}He$ sólido. Os dois primeiros gráficos (de cima para abaixo), são de experimentos de controle, a primeira corresponde ao cilindro vazio e a segunda ao cilindro maciço. O terceiro gráfico corresponde a uma amostra de ${}^{3}He$ onde não há um comportamento anômalo. Esta imagem foi tomada da referencia [3]

Apesar das diferenças no valor de *NCRIF* entre os dados apresentados por diferentes grupos, todos eles mostram alguns aspectos em comum. Em todos eles a temperatura crítica achada é $T_c \approx 200$ mK, apresentando a *NCRIF* para v_{max} menores a 10 $\mu m/s$; as concentrações de impurezas de ³He diminuem a condensação no ⁴He sólido; e quanto maior é a qualidade do cristal, menor é a fração de condensação com uma transição entre sólido e

supersólido mais abrupta.

Nos capítulos 3 e 4 explicamos os métodos de *Difusão Monte Carlo (DMC)* e *Integrais de Trajetória pelo Método de Monte Carlo (PIMC)*, respetivamente. Mas, antes de explicar estes dois métodos, no capítulo 2, é mencionado o método *Variacional Monte Carlo (VMC)*. Esta é a abordagem mais simples dos chamados métodos de *Monte Carlo Quântico*, e temos que o método de *DMC* tecnicamente pode depender de algumas de suas ideias para ser implementado de maneira eficiente. No capítulo 5 apresentamos os resultados obtidos com cada um dos métodos, com suas respetivas análises e no capítulo 6 as conclusões e perspectivas deste trabalho.

Capítulo 2 Método Variacional Monte Carlo

Poucos sistemas físicos possuem soluções analíticas da equação de Schrödinger, desconhecendose as funções de onda que os descrevem. Para estudar estes sistemas, e obter uma aproximação dos estados estacionários e dos níveis de energia, fazemos uma aproximação das funções de onda a partir das informações físicas que se tenha do sistema. No método variacional se propõe uma função de onda tentativa Ψ_T para o estado fundamental, contendo a maior quantidade de informação física que se conhece do sistema e dependente dos seus graus de liberdade e também de um grupo de parâmetros $\{C_i\}$. Neste capítulo apresentamos como implementar este método com técnicas de Monte Carlo.

2.1 Aproximação da Função de Onda

Apesar de não saber como é a forma analítica da função de onda, em geral, conhecemos algumas propriedades que esta deve ter. Por exemplo, a partir do tipo de partículas (férmions ou bósons) e do Hamiltoniano podemos conhecer as simetrias que esta deve ter; em casos simples do potencial podemos determinar possíveis nós, máximos e mínimos. Das possíveis estruturas que pode o sistema apresentar podemos determinar certos comportamentos e igualmente inclui-los. No método variacional gostaríamos se possível construir uma função de onda tentativa Ψ_T que satisfaz o maior número destas propriedades.

A função de onda tentativa dependera dos graus de liberdade do sistema e de um grupo de constantes $\{C_i\}$. Para calcular a energia a partir da função de onda de prova, calculamos

o valor médio

$$E_T\left(\{C_i\}\right) = \left\langle \hat{H} \right\rangle = \frac{\int \Psi_T^*\left(\vec{R}; \{C_i\}\right) H \Psi_T\left(\vec{R}; \{C_i\}\right) \mathrm{d}^{3N} R}{\int \left|\Psi_T\left(\vec{R}; \{C_i\}\right)\right|^2 \mathrm{d}^{3N} R}$$
(2.1)

onde \vec{R} é um vetor de 3N dimensões, que contem as coordenadas das N partículas que compõem os sistema¹, e o denominador é incluído para garantir a normalização da função de onda. Esta energia é maior que a energia E_0 do estado fundamental Ψ_0 , isto se pode mostrar, ao escrever Ψ_T como uma soma linear de auto-estados do hamiltoniano $\{\phi_i\}$ e ao avaliar

$$\left\langle \Psi_T \left| \hat{H} \right| \Psi_T \right\rangle = \sum_{i,j=1}^{i} C_i C_j^* \left\langle \phi_j \left| \hat{H} \right| \phi_i \right\rangle^* E_i \delta_{i,j}$$
$$= \sum_{i=1}^{i} |C_i|^2 E_i \ge E_0.$$

Para obter o minimo de energia E_T ajustamos os parâmetros $\{C_i\}$. Quanto mais próxima Ψ_T seja ao Ψ_0 , menor será a diferença entre as energia E_T e a energia do estado estado fundamental E_0 . Portanto as condições que utilizamos para a escolha dos valores dos parâmetros $\{C_i\}$ são

$$\frac{\partial \left\langle \hat{H} \right\rangle}{\partial C_i} = 0 \quad \text{com} \quad \frac{\partial^2 \left\langle \hat{H} \right\rangle}{\partial C_i^2} > 0, \tag{2.2}$$

as quais miniminizam a energia. A dificuldade deste método é que não se tem um procedimento para a escolha da forma da função Ψ_T , isto dependera de nossas habilidades e intuições.

2.2 Teorema de Ritz

Uma propriedade importante do método variacional é o conhecido teorema de Ritz, que diz ser o valor médio da energia $\langle \hat{H} \rangle$ estacionário ante uma pequena variação do estado do sistema, quando o mesmo coincide com um estado estacionário ou auto estado do Hamiltoniano. Para

 $^{^1{\}rm Aqui}$ só inclui como graus de liberdade as coordenadas, mas se incluímos outros graus precisamos calcular também o valor médio sobre eles.

demostrar este teorema consideramos um estado $|\Psi>$. O valor médio da energia será

$$\left\langle \hat{H} \right\rangle = \frac{\left\langle \Psi \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle}{\left\langle \Psi \left| \Psi \right\rangle}.$$
 (2.3)

Fazemos uma pequena variação (denotada por δ) do estado, onde $\delta(|\Psi\rangle) = |\delta\Psi\rangle$ e observamos como muda o valor médio da energia.

$$\begin{split} \delta \left\langle \hat{H} \right\rangle &= \delta \left(\frac{\left\langle \Psi \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle}{\left\langle \Psi \left| \Psi \right\rangle} \right) \\ &= \frac{\left\langle \delta \Psi \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \hat{H} \right| \delta \Psi \right\rangle}{\left\langle \Psi \left| \Psi \right\rangle} - \frac{\left\langle \Psi \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle \left(\left\langle \delta \Psi \left| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \delta \Psi \right\rangle \right) \right)}{\left(\left\langle \Psi \right| \Psi \right\rangle \right)^2} \\ &= \frac{1}{\left\langle \Psi \left| \Psi \right\rangle} \left[\left\langle \delta \Psi \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \left| \hat{H} \right| \delta \Psi \right\rangle - \left\langle \hat{H} \right\rangle \left(\left\langle \delta \Psi \left| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \right| \delta \Psi \right\rangle \right) \right] \\ &= \frac{1}{\left\langle \Psi \left| \Psi \right\rangle} \left[\left(\left\langle \delta \Psi \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \hat{H} \right\rangle \left\langle \delta \Psi \left| \Psi \right\rangle \right) + \left(\left\langle \delta \Psi \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \hat{H} \right\rangle \left\langle \delta \Psi \left| \Psi \right\rangle \right)^* \right] \\ &= \frac{2}{\left\langle \Psi \left| \Psi \right\rangle} \Re \epsilon \left[\left\langle \delta \Psi \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \hat{H} \right\rangle \left\langle \delta \Psi \left| \Psi \right\rangle \right] \\ &= \frac{2 \Re \epsilon \left[\left\langle \delta \Psi \left| \left(\hat{H} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \hat{H} \right\rangle \left| \Psi \right\rangle \right) \right]}{\left\langle \Psi \left| \Psi \right\rangle}. \end{split}$$
(2.4)

Podemos ver que se $|\Psi\rangle$ é um auto estado de \hat{H} , $\hat{H}|\Psi\rangle = \langle \hat{H}\rangle |\Psi\rangle$ e $\delta \langle \hat{H}\rangle = 0$ sem importar o tipo de variação δ . Portanto o valor médio $\langle \hat{H} \rangle$ é estacionário quando o estado do sistema coincide com um auto estado do sistema. Este teorema nos da a fundamentação para resolver de foma aproximada o problema de auto funções e auto energias do Hamiltoniano. Ao propor uma função de onda tentativa Ψ_T , que seja uma aproximação ao estado Ψ_0 , o valor médio de E_T vai oscilar ao redor de um valor estacionário, e quanto mais próximo a função de onda Ψ_T esteja do estado Ψ_0 , menor será a flutuação na estimativa de E_T e seu valor sera mais próximo a E_0 .

2.3 Avaliação da Energia Media

O mínimo de $\langle \hat{H} \rangle$ em função dos parâmetros variacionais pode ser determinado da seguinte forma. São testados diversos conjuntos de valores, aqueles que fornecem a menor energia são

os escolhidos. As propriedades de interesse são então calculadas com a função tentativa assim obtida.

A dificuldade do método esta em avaliar a integral multidimensional para obter $\langle \hat{H} \rangle$. Em geral não podemos calculá-la de forma analítica, mas para sua avaliação, podemos implementar o método de *Monte Carlo*. A Eq.(2.1) pode ser escrita como

$$\left\langle \hat{H} \right\rangle = \frac{\int \left| \Psi_T \left(\vec{R}; \{C_i\} \right) \right|^2 \frac{H \Psi_T \left(\vec{R}; \{C_i\} \right)}{\Psi_T \left(\vec{R}; \{C_i\} \right)} \mathrm{d}^{3N} R}{\int \left| \Psi_T \left(\vec{R}; \{C_i\} \right) \right|^2 \mathrm{d}^{3N} R}.$$
(2.5)

Com está expressão podemos identificar um peso para as configurações

$$f\left(\vec{R}; \{C_i\}\right) = \frac{\left|\Psi_T\left(\vec{R}; \{C_i\}\right)\right|^2}{\int \left|\Psi_T\left(\vec{R}'; \{C_i\}\right)\right|^2 d^{3N}R'},$$
(2.6)

que tem a propriedades

$$f\left(\vec{R}; \{C_i\}\right) > 0$$
 Para todo $\vec{R},$
 $\int f\left(\vec{R}; \{C_i\}\right) d^{3N}R = 1$ Esta normalizado.

Como visto acima, este peso é uma densidade de probabilidade. Assim, pelo método de Monte Carlo podemos fazer um amostragem do espaço de configurações com $f\left(\vec{R}; \{C_i\}\right)$, e avaliar $\left\langle \hat{H} \right\rangle$ da forma

$$\left\langle \hat{H} \right\rangle = \frac{1}{M} \sum_{j=0}^{M} \frac{H \Psi_T \left(\vec{R}_j; \{C_i\} \right)}{\Psi_T \left(\vec{R}_j; \{C_i\} \right)}, \tag{2.7}$$

onde M é o número de configurações amostras e $\{\vec{R}_j\}$ são as coordenadas das partículas em cada uma das configurações.

A sequencia de passos a serem seguidos para avaliar a integral (2.5) são:

- 1. Começamos com uma configuração de partículas, que pode ser aleatória, mas para maior eficiência para atingir o equilíbrio é melhor partir de uma estrutura cristalina.
- 2. Movimentamos as partículas aleatoriamente da forma $\Delta r_i^{(j)} = r_i^{(j)} + \delta \left(\xi_i \frac{1}{2}\right)$, onde $r_i^{(j)}$ é a componente *i* da partícula *j*, δ é um parâmetro e ξ_i é um número aleatório de uma

distribuição uniforme entre 0 e 1. Este movimento será aceito com uma probabilidade igual a $P_{acept}(\vec{R} \to \vec{R}') = \min\left(1, \frac{|\Psi_T(\vec{R}'; \{C_i\})|^2}{|\Psi_T(\vec{R}; \{C_i\})|^2}\right)$. Aqui podemos escolher movimentar uma partícula ou um grupo de partículas antes de avaliar P_{acept} . Nós movimentamos todas as partículas e avaliamos P_{acept} . O parâmetro δ se ajusta para obter um $P_{acept} \approx 0.5$, que na pratica garantirá uma boa amostragem do espaço de fase.

3. Depois de obter o equilibro, avaliamos as quantidade de interesse.

Iniciamos os cálculos de difusão de Monte Carlo com configurações obtidas a partir do procedimento que acabamos de descrever.

Capítulo 3 Método de Difusão de Monte Carlo

Neste capítulo apresentamos o método de *Difusão de Monte Carlo (DMC)* $[6, 7]^1$. Começamos explicando o algoritmo básico *DMC*. Introduze-se o método de *Amostragem Importância* que melhora o método básico, evitando por exemplo, possíveis singularidades do potencial, pela incorporação de informações físicas do sistema na simulação. Após, introduzimos o método *DMC com multi-pesos*, o qual permite calcular as energias cinética e potencial do sistema com ajuda do teorema de Hellmann-Feynman.

Para entender em que consiste o algoritmo, partimos da equação de Schrödinger e trocamos o tempo real por um tempo imaginário $t \to \tau = \frac{i}{\hbar}t$. Com isso obtemos:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \tau} = D\nabla^2 \Psi - U\Psi, \qquad (3.1)$$

esta é a equação clássica de difusão onde a constante de difusão é dada por $D = \frac{\hbar^2}{2m}$ e há um termo de fonte/absorção da forma $-U\Psi$. Vamos ver como a solução desta equação se relaciona com a equação de Schrödinger. Para isso partimos da solução formal da equação de Schrödinger, dada pela combinação linear dos auto-estados estacionários $\{\phi_j\}$ multiplicado pelo propagador temporal,

$$\Psi\left(\vec{R},t\right) = \sum_{j} A_{j}\phi_{j}\left(\vec{R}\right) e^{-\frac{it}{\hbar}E_{j}},\tag{3.2}$$

onde $\vec{R} = (\vec{r_1}, \vec{r_2}, \cdots, \vec{r_N})$ contém o conjunto de coordenadas $\{\vec{r_i}\}$ das N partículas, $\{E_j\}$ são as auto-energias dos auto-estados $\{\phi_j\}$ e $\{A_j\}$ são constantes. Se Ψ está normalizada,

¹Na forma que explicamos este método, ele é aplicável para partículas Bose. Nos estudamos partículas de He^4 , que são bósons. Para férmions se veja a referência [8].

a condição $\sum_i |A_j|^2 = 1$ é satisfeita. Então, em tempos imaginários longos os termos de energias maiores serão filtrados.

Como os auto-estados $\{\phi_j\}$ são invariantes ante a soma de uma constante ao Hamiltoniano, nós podemos ajustar a zero a energia do estado fundamental (E_0) , com a intenção de que só sobreviva o estado fundamental em tempos maiores. Com este ajuste no hamiltoniano obtemos a equação

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \tau} = D\nabla^2 \Psi - \left(\hat{U} - E_0\right)\Psi,
= \left[-\hat{T} - \left(\hat{U} - E_0\right)\right]\Psi,
= -H\Psi,$$
(3.3)

onde utilizamos a definição do operador de energia cinética $\hat{T} = -D\nabla^2$. A ideia do método de difusão *DMC* é a de partir com configurações que possuam componentes de estados excitados e propagá-las no tempo imaginário, de tal forma que estas componentes, sejam filtradas e assim ficar só com a auto-função do estado fundamental (Ψ_0). Em seguida, explicaremos o algoritmo básico com base nessas ideias.

3.1 Algoritmo Básico

A ideia é trabalhar com a equação (3.3), mas como não conhecemos a energia do estado fundamental (E_0) introduzimos um parâmetro E_T , que vamos ajustando no transcurso da simulação, esperando que ao final da simulação E_T se aproxime do valor da energia do estado fundamental². A equação (3.3) (onde trocamos E_0 por E_T) tem um operador de Green associado \hat{G}

$$\hat{G}\left(\tau\right) = \mathrm{e}^{-\tau H},\tag{3.4}$$

que permite escrever

$$|\Psi(\tau)\rangle = \hat{G}(\tau) |\Psi(0)\rangle.$$
(3.5)

Com ajuda da relação de completeza $\int |\vec{R}\rangle \langle \vec{R}| d^{3N}R = 1$, obtemos na representação de

²Ressaltando entretanto que as estimativas de E_0 são feitas de forma robusta, sendo necessário apenas que $E_T \approx E_0$.

coordenadas a seguinte expressão

$$\left\langle \vec{R}' \middle| \Psi(\tau) \right\rangle = \int \left\langle \vec{R}' \middle| \hat{G}(\tau) \middle| \vec{R} \right\rangle \left\langle \vec{R} \middle| \Psi(0) \right\rangle d^{3N}R$$

$$\Psi\left(\vec{R}', \tau \right) = \int G\left(\vec{R} \to \vec{R}'; \tau \right) \Psi\left(\vec{R}, 0 \right) d^{3N}R,$$

$$(3.6)$$

onde a função de Green no espaço de coordenadas é

$$G\left(\vec{R} \to \vec{R}'; \tau\right) = \left\langle \vec{R}' \left| e^{-\tau \hat{H}} \right| \vec{R} \right\rangle.$$
(3.7)

Ela pode ser interpretada como a probabilidade de movimentar o sistema de \vec{R} a $\vec{R'}$ em um tempo τ . A dificuldade da avaliação desta função de Green é que os operadores de energia cinética (\hat{T}) e potencial (\hat{U}) , em general, não comutam. Para resolver esta dificuldade nós trabalhamos com uma aproximação de G, boa o suficiente para $\Delta \tau$ pequenos. Para isso fazemos uma expansão da exponencial para $\Delta \tau \ll 1$ e consideramos apenas o termo em $\mathcal{O}(\Delta \tau)$

$$G\left(\vec{R}, \vec{R}'; \Delta \tau\right) = \left\langle \vec{R}' \left| e^{-\frac{\Delta \tau}{2}\hat{U}} e^{-\Delta \tau \hat{T}} e^{-\frac{\Delta \tau}{2}\hat{U}} \right| \vec{R} \right\rangle e^{\Delta \tau E_T} + \mathcal{O}(\Delta \tau^2)$$
$$\approx \left\langle \vec{R}' \left| e^{-\frac{\Delta \tau}{2}\hat{U}} e^{-\Delta \tau \hat{T}} e^{-\frac{\Delta \tau}{2}\hat{U}} \right| \vec{R} \right\rangle e^{\Delta \tau E_T}.$$

O potencial $U\left(\vec{R}\right)$ é só função das coordenadas e por tanto, os kets $|\vec{R}'\rangle$ e $|\vec{R}\rangle$ são autovetores do operador $e^{-\frac{\Delta \tau}{2}\hat{U}}$, com auto-valores $e^{-\frac{\Delta \tau}{2}U\left(\vec{R}'\right)}$ e $e^{-\frac{\Delta \tau}{2}U\left(\vec{R}\right)}$, respectivamente. Com isto obtemos

$$G\left(\vec{R}, \vec{R}'; \Delta \tau\right) \approx e^{-\frac{\Delta \tau}{2}U\left(\vec{R}'\right)} \left\langle \vec{R}' \left| e^{-\Delta \tau \hat{T}} \right| \vec{R} \right\rangle e^{-\frac{\Delta \tau}{2}U\left(\vec{R}\right)} e^{\Delta \tau E_{T}}$$

$$= e^{-\frac{\Delta \tau}{2}\left[U\left(\vec{R}'\right) + U\left(\vec{R}\right)\right] + \Delta \tau E_{T}} \left\langle \vec{R}' \left| e^{-\Delta \tau \hat{T}} \right| \vec{R} \right\rangle$$

$$= G_{b}\left(\vec{R}', \vec{R}; \Delta \tau\right) G_{D}\left(\vec{R} \to \vec{R}'; \Delta \tau\right), \qquad (3.8)$$

onde definimos

$$G_b\left(\vec{R}',\vec{R};\Delta\tau\right) = \exp\left[-\frac{\Delta\tau}{2}\left(U\left(\vec{R}'\right) + U\left(\vec{R}\right)\right) + \Delta\tau E_T\right],\tag{3.9}$$

a taxa de ramificação das trajetórias³ e

 $^{^3\}mathrm{mais}$ tarde veremos o significado deste termo.

$$G_D\left(\vec{R} \to \vec{R}'; \Delta \tau\right) = \left\langle \vec{R}' \left| e^{-\Delta \tau \hat{T}} \right| \vec{R} \right\rangle, \qquad (3.10)$$

o termo cinético, que é função só do momento. Portanto, os kets $|\vec{P}\rangle$ são os auto-vetores do operador $e^{-\Delta \tau \hat{T}}$, com auto valores $e^{-\frac{\Delta \tau}{2m}P^2}$. Utilizando a relação de completeza $\int |\vec{P}\rangle \langle \vec{P}| d^{3N}P = 1$ avaliamos esta expressão,

$$G_{D}\left(\vec{R} \to \vec{R}'; \Delta \tau\right) = \int \left\langle \vec{R}' \left| e^{-\Delta \tau \hat{T}} \right| \vec{P} \right\rangle \left\langle \vec{P} \left| \vec{R} \right\rangle d^{3N} P$$

$$= \int \left\langle \vec{R}' \left| \vec{P} \right\rangle \left\langle \vec{P} \right| \vec{R} \right\rangle e^{-\frac{\Delta \tau}{2m} P^{2}} d^{3N} P$$

$$= \left(\frac{1}{2\pi\hbar}\right)^{3N} \int e^{\frac{i}{\hbar} \vec{P} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} e^{-\frac{\Delta \tau}{2m} P^{2}} d^{3N} P. \qquad (3.11)$$

Esta integral é gaussiana e pode ser avaliada facilmente,

$$G_D\left(\vec{R} \to \vec{R}'; \Delta \tau\right) = \left(\frac{1}{4\pi D \Delta \tau}\right)^{-\frac{3N}{2}} e^{\frac{\left(\vec{R}' - \vec{R}\right)^2}{4D \Delta \tau}},$$
(3.12)

isto tem a forma de um propagador de difusão ordinária de um gás de partículas livres. Ele possui uma forma gaussiana com valor médio 0 e $\sigma^2 = 2D\Delta\tau$.

Nesta aproximação é preciso ter um valor pequeno de $\Delta \tau$, para obter, dentro de erros estatísticos, uma estimativa correta das grandezas de interesse, fazendo-se a extrapolação $\Delta \tau \rightarrow 0$. Esta é a chamada aproximação de tempos pequenos [7].

Com a aproximação da função de Green (equações (3.8), (3.9) e (3.12)) podemos avaliar a integral (3.6) implementado o método de Monte Carlo. O termo $G_b(\vec{R'}, \vec{R}; \Delta \tau)$ será um peso que informa a importância da configuração e com $G_D\left(\vec{R} \to \vec{R'}; \Delta \tau\right)$ podemos fazer a difusão das partículas. Em seguida, apresenta-se as etapas necessárias para avaliar a integral (3.6), utilizando o método de *Monte Carlo*.

3.1.1 Implementação do Algoritmo Básico

Vamos avaliar a integral (3.6), levando em conta a aproximação de tempos pequenos da função de Green (3.8). No espaço de coordenadas temos a relação

$$\Psi\left(\vec{R}',\tau+\Delta\tau\right) = \int G_b\left(\vec{R}',\vec{R};\Delta\tau\right)G_D\left(\vec{R}\to\vec{R}';\Delta\tau\right)\Psi\left(\vec{R},\tau\right)d^{3N}R,\quad(3.13)$$

valida para $\Delta \tau \ll 1$. Cada vez que avaliamos esta integral, os estados excitados estão sendo filtrados. Portanto, avaliando-a varias vezes restarão somente configurações associadas à função de onda do estado fundamental Ψ_0 . Para fazer a integral numericamente utilizamos o método de Monte Carlo, através das seguintes etapas

- 1. Iniciamos com um ensamble de M configurações diferentes das coordenadas $\{\vec{R}\}$. Cada configuração é um conjunto de coordenadas das N partículas do sistema. Por uma questão de eficiência nós escolhemos configurações que possuam uma boa superposição com o estado fundamental, como aquelas obtidas amostrando uma boa função variacional. O valor de M depende do problema a ser enfrentado. Na literatura é sugerido que valores razoáveis estão em um intervalo de 400 até 1000 configurações. A elas atribuímos o tempo imaginário $\tau = 0$.
- 2. Para cada uma das M configurações,
 - (a) Movimentamos as coordenadas das partículas. Este movimento vai satisfazer a equação de difusão ordinária (3.12), que tem a forma de uma gaussiana com valor médio 0 e $\sigma^2 = 2D\Delta\tau$. Se escolhemos um valor de $\Delta\tau$ suficientemente pequeno, a aproximação (3.8) pode ser boa o suficiente para evitarmos a necessidade da extrapolação $\Delta\tau \to 0$, uma vez que as incertezas estatísticas do cálculo já conteriam está correção. Para tanto, usamos para a probabilidade de aceitação a forma [6]

$$p_{acept}\left(\vec{R} \to \vec{R}'\right) = \min\left[1, \frac{G_D\left(\vec{R}' \to \vec{R}\right) \left|\Psi_T\left(\vec{R}\right)\right|^2}{G_D\left(\vec{R} \to \vec{R}'\right) \left|\Psi_T\left(\vec{R}'\right)\right|^2}\right],\tag{3.14}$$

e impomos para a aceitação um valor da ordem de 99%. Esta forma da p_{acept} garante que o principio da balanço detalhado seja satisfeito ao propormos um movimento de $\vec{R} \rightarrow \vec{R'}$. Após movimentar as partículas nós atribuímos o tempo da nova configuração como $\tau = \tau + \Delta \tau$.

(b) Para completar a aplicação da função de Green (3.8) temos que pesar cada configuração com o peso $\omega = G_b \left(\vec{R'}, \vec{R}; \Delta \tau \right)$. Por questões de eficiência, é conveniente aplicarmos a chamada ramificação. Onde as configurações de pequeno peso são eliminadas. A fim de não gerarmos uma tendência nos resultados, uma forma de implementar a ramificação é gerar um número ξ de uma distribuição aleatória uniforme entre 0 e 1, tomar a parte inteira do número ($\omega + \xi$) e gerar esse número de cópias da configuração. O número de cópias pode ser inclusive zero, que corresponde ao descarte da configuração proposta. Em média o número de cópias geradas sera igual a ω . Nos passo seguintes, estas configurações irão evoluir de forma independente. Cada uma das cópias vai ter o mesmo tempo local. Na Fig.3.1 é apresentada uma representação esquemática das possíveis ramificações.

Isto gera um novo ensamble em um tempo maior, $\tau \to \tau + \Delta \tau$, com um número de configurações diferente M'. Cada uma das interações no ensamble é equivalente a avaliação da integral

$$\Psi\left(\vec{R}';\tau+\Delta\tau\right) = \int G\left(\vec{R}\to\vec{R}';\Delta\tau\right)\Psi\left(\vec{R};\tau\right)d^{3N}\vec{R}.$$
(3.15)

3. Independente do conjunto de configurações iniciais, $\Psi\left(\vec{R},\tau\right)$ tenderá para solução da equação (3.1). Mas é necessário iterar assintoticamente a expressão (3.15) para convergir a distribuição do estado fundamental. Então o passo 2 tem que ser repetido centenas de vezes, até chegar-se a uma situação de equilíbrio e a partir daí começar a formar as médias de interesse.

Durante a simulação temos que ajustar E_T para garantir que a população se mantenha estável, pois para valores de $E_T > E_0$ ($E_T < E_0$) a população pode aumentar (diminuir) drasticamente. Este ajuste pode ser feito empiricamente ou através de algoritmos adequados [7]. O ajuste tem que garantir a estabilidade da simulação e manter o número de configurações sobe controle.

Este é o método básico de difusão Monte Carlo, que nos permite obter o estado fundamental do sistema. Sem dúvida esta forma do algoritmo apresenta problemas na amostragem e no processo de ramificação. O número de configurações geradas pode aumentar excessivamente onde o potencial seja intenso e negativo, devido ao valor elevado de $\omega = G_b \left(\vec{R}', \vec{R}; \Delta \tau\right)$ (ver Eq.(3.9)) nessa regiões. Além disso, o fato de gerar $n = [\omega + \xi]$ cópias vai agregar uma flutuação não necessária ao número de configurações geradas devida à natureza aleatória do número ξ e ao fato de obviamente nossas simulações serem realizadas em um tempo finito. Para resolver estas dificuldades nos processos de ramificação e de amostragem do espaço de fase implementamos o método de Amostragem de Importância que modifica a forma como se faz o amostragem e a ramificação.



(c) São feitas duas cópias da configuração, que é a parte inteira de $(\omega+\xi)$ e ambas evoluirão independentemente

Figura 3.1: Ilustração de três possíveis evoluções de uma única configuração apresentada a esquerda. Na coluna seguinte é mostrada possíveis configurações que poderão ser obtidas utilizando-se o método de MC no cálculo de G_D levando em conta a equação de difusão ordinária (3.12). A parte inteira de $\omega + \xi$, onde ξ é um número aleatório entre 0 e 1, vai determinar quantas cópias da configuração são feitas.

3.1.2 Amostragem de Importância

Como dito anteriormente, o número de cópias de uma configuração será excessivamente grande onde o potencial é intenso e negativo. Em geral, esta situação pode ser evitada introduzindo todas as informações disponíveis sobre sistema na simulação. Kalos e colaboradores seguindo este procedimento implementaram um esquema de amostragem [9] eficiente. Nele as informações são incorporadas na simulação por meio de uma função guia $\Psi_T(\vec{R})$, que não pode ser ortogonal á função de onda procurada Ψ_0 . Este método é chamado a *Amostragem de Importância*.

A ideia do método pode ser entendida multiplicando a equação de Schrödinger por Ψ_T , obtendo uma expressão para a função $f = \Psi_T \Psi_0$,

$$\Psi_{T} \frac{\partial \Psi_{0}}{\partial \tau} = D\Psi_{T} \nabla^{2} \Psi_{0} - \Psi_{T} \left(\hat{U} - E_{T} \right) \Psi_{0}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial f}{\partial \tau} - \frac{\partial \Psi_{T}}{\partial \tau} \Psi_{0} = D \left[\nabla^{2} f - 2 \vec{\nabla} \Psi_{T} \vec{\nabla} \Psi_{0} - \left(\nabla^{2} \Psi_{T} \right) \Psi_{0} \right] - \Psi_{T} \hat{U} \Psi_{0} + \Psi_{T} E_{T} \Psi$$

$$\Rightarrow \frac{\partial f}{\partial \tau} = D \nabla^{2} f - 2 D \vec{\nabla} \cdot \left[\vec{\nabla} \Psi_{T} \Psi_{T} \Psi_{0} \right]^{f} + \left[D \frac{\left(\vec{\nabla}^{2} \Psi_{T} \right)}{\Psi_{T}} - \frac{\hat{U} \Psi_{T}}{\Psi_{T}} + E_{T} \right] \Psi_{T} \Psi_{0}^{\bullet f}$$

$$= D \nabla^{2} f - 2 D \vec{\nabla} \cdot \left[\vec{\nabla} \ln \left(\Psi_{T} \right) f \right] + \frac{\left[D \vec{\nabla}^{2} - \hat{U} \right]^{\bullet} \Psi_{T}^{H}}{\Psi_{T}} f + E_{T} f$$

$$= D \nabla^{2} f - 2 D \vec{\nabla} \cdot \left[\vec{F} \left(\vec{R} \right) f \right] - \frac{\hat{H} \Psi_{T}}{\Psi_{T}} f + E_{T} f$$

$$= D \nabla^{2} f - 2 D \vec{\nabla} \cdot \left[\vec{F} \left(\vec{R} \right) f \right] + (E_{T} - E_{L}) f, \qquad (3.16)$$

onde $E_L = -\frac{[D\nabla^2 + \hat{U}]}{\Psi_T} \Psi_T$ é a energia "local" e $\vec{F} = 2\vec{\nabla} \ln \Psi_T$ um termo de "força" quântica⁴. O termo $D\vec{\nabla} \cdot \left[f\vec{F}\left(\vec{R}\right)\right]$ leva as configurações ás regiões onde a função de onda guia é grande. Além disso, dado que E_L (que leva em conta U) terá valores mais uniformes, o processo de ramificação será menos intenso. Este procedimento como um todo, faz com que as configurações evitem as singularidades do potencial o que torna o fator de ramificação sempre finito.

A solução da Eq.(3.16) também pode ser escrita em uma forma similar à equação de Schrödinger com tempo imaginário (Eq.(3.3))

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = -\hat{\tilde{H}}f = -\left(\hat{\tilde{T}} + \hat{\tilde{U}}\right)f,\tag{3.17}$$

com a parte cinética

$$\hat{\tilde{T}} = -D\nabla^2 + D\vec{\nabla}\cdot\vec{F} + D\vec{F}\cdot\vec{\nabla}$$
(3.18)

e a potencial

$$\tilde{\tilde{U}} = E_L - E_T. \tag{3.19}$$

A Eq.(3.17) também tem uma função de Green associada \tilde{G} . Nós podemos fazer uma aproximação desta função de Green em ordem de $\Delta \tau^2$ como fizemos antes para G (ver Eq.(3.8)).

 $^{{}^{4}}$ Este termo é chamado de "força" ao comparamos a Eq.(3.16) com a equação de difusão de partículas clássicas, ele é o análogo da força.

Assim nós obtemos

$$\tilde{G}\left(\vec{R} \to \vec{R}'; \Delta \tau\right) = \left\langle \vec{R}' \left| e^{-\frac{\Delta \tau}{2} \hat{\vec{U}}} e^{-\Delta \tau \hat{\vec{T}}} e^{-\frac{\Delta \tau}{2} \hat{\vec{U}}} \right| \vec{R} \right\rangle,
= \tilde{G}_b\left(\vec{R}, \vec{R}'; \Delta \tau\right) \tilde{G}_D\left(\vec{R} \to \vec{R}'; \Delta \tau\right),$$
(3.20)

com

$$\tilde{G}_b\left(\vec{R}, \vec{R}'; \Delta \tau\right) = e^{\left\{-\frac{\Delta \tau}{2} \left[E_L\left(\vec{R}\right) + E_L\left(\vec{R}'\right)\right] + \Delta \tau E_T\right\}}$$
(3.21)

e o propagador

$$\tilde{G}_D\left(\vec{R}\to\vec{R}';\Delta\tau\right) = \left(\frac{1}{4\pi D\Delta\tau}\right) e^{\frac{\left[\vec{R}-\vec{R}'-D\Delta\tau\vec{F}(\vec{R})\right]^2}{4D\Delta\tau}}.$$
(3.22)

Nós podemos ver em $\tilde{G}_b\left(\vec{R}, \vec{R}'; \Delta \tau\right)$ que E_L vai controlar a ramificação na simulação. Quanto mais próximo E_L estiver de E_0 (Ψ_T melhor aproximar Ψ_0), menor vai ser a ramificação ($\tilde{G}_b\left(\vec{R}, \vec{R}'; \Delta \tau\right) \approx 1$). O termo $D\Delta \tau \vec{F}\left(\vec{R}\right)$ em $\tilde{G}_D\left(\vec{R} \to \vec{R}'; \Delta \tau\right)$ faz que as configurações tendam para as regiões onde $|\Psi_T|^2$ é maior.

Com o método de *amostragem de importância* vamos obter uma solução para $f = \Psi_T \Psi_0$, avaliando a integral

$$f\left(\vec{R}';\tau+\Delta\tau\right) = \int G\left(\vec{R}\to\vec{R}';\Delta\tau\right)f\left(\vec{R};\tau\right)d^{3N}\vec{R},\tag{3.23}$$

e evitando as regiões com singularidades no potencial. Diminuiremos assim flutuações na população, o tempo de convergência e o tamanho da própria população de configurações necessárias aos cálculos. Como vamos trabalhar somente com *amostragem de importância*, vamos a chamar \tilde{G}_b e \tilde{G}_D como G_b e G_D respectivamente, sem confundir com as definições anteriores. O algoritmo é semelhante ao anterior, mas agora nós temos na difusão um novo termo que vai controlar a ramificação. Embora E_L e \vec{F} devam ser calculados para avaliar G_b e G_D o ganho em eficiência da simulação mais do que compensa este maior esforço computacional.

3.2 Cálculo das Energias

Inicialmente mostramos como a energia total do sistema é usualmente calculada. É preferível realizar o processo de ramificação somente em algumas e utilizar os pesos como descrito a seguir. Se $\omega \geq 2$ é feita uma cópia da configuração e a cada uma associamos $\omega/2$. Se $\omega_{thr} \leq \omega < 2$ a configuração é mantida com seu peso, ω_{thr} é um parâmetro do cálculo. E as configurações com $\omega < \omega_{thr}$ são combinadas, este processo que será explicado mais adiante na subseção (3.3.1). A energia é calculada em uma dada geração como uma média ponderada com os pesos de cada configuração $\omega \left(\vec{R}_i\right)$, sobre o ensamble ou conjunto de configurações,

$$E = \left\langle \hat{H} \right\rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N_R} \omega\left(\vec{R}_i\right) E_L\left(\vec{R}_i\right)}{\sum_{i=1}^{N_R} \omega\left(\vec{R}_i\right)}.$$
(3.24)

como antes $E_L = -\frac{[D\nabla^2 - \hat{U}]}{\Psi_T} \Psi_T$ é a energia "local" de uma configuração e N_R é o número de configurações na geração.

3.3 Método DMC com Multi-Pesos

Como em geral os operadores de energia cinética (\hat{T}) e potencial (\hat{U}) não comutam com o Hamiltoniano, não há uma forma imediata para obter estas energias. Para determinar estas, utilizamos o teorema de Hellmann-Feynman e implementamos uma simulação de *DMC com multi-pesos*.

Primeiro assumimos um Hamiltoniano dependente de um parâmetro λ

$$\hat{H}(\lambda) = \hat{T} + \lambda \hat{U}, \qquad (3.25)$$

com este Hamiltoniano podemos obter uma expressão para $\langle \hat{U} \rangle$ e $\langle \hat{T} \rangle$, a partir de $\langle \hat{H}(\lambda) \rangle$, isso graças ao teorema de Hellmann-Feynman, onde se tem que.

$$\left\langle \hat{U} \right\rangle = \frac{\mathrm{d}\left\langle \hat{H}\left(\lambda\right) \right\rangle}{\mathrm{d}\lambda} \Big|_{\lambda=1}, \qquad \left\langle \hat{T} \right\rangle = \left\langle \hat{H}\left(1\right) \right\rangle - \left\langle \hat{U} \right\rangle.$$
 (3.26)

Desta forma podemos fazer uma estimativa da derivada numérica de $\langle \hat{H}(\lambda) \rangle$ para obter $\langle \hat{U} \rangle$ e $\langle \hat{T} \rangle$. Para isso, consideramos três valores de $\lambda = \{1 - \delta\lambda, 1, 1 + \delta\lambda\}$, e a aproximação da primeira derivada de $\langle \hat{H}(\lambda) \rangle$,

$$\left\langle \hat{U} \right\rangle = \frac{\left\langle \hat{H}\left(1+\delta\lambda\right) \right\rangle - \left\langle \hat{H}\left(1-\delta\lambda\right) \right\rangle}{2\delta\lambda} + \mathcal{O}\left(\frac{\left(\delta\lambda\right)^2}{6}\right). \tag{3.27}$$

Portanto, precisaremos calcular o valor esperado de três Hamiltonianos, com os valores de lambda $1 - \delta \lambda$, 1 e $1 + \delta \lambda$. Em um cálculo ingênuo, onde são realizadas três simulações

independentes teremos dificuldades no cálculo de $\langle \hat{T} \rangle$ e $\langle \hat{U} \rangle$, devido as flutuações no valor de $\langle \hat{H}(\lambda) \rangle$, principalmente para sistemas grandes, onde a incerteza estatística pode levar a uma completa perda de precisão. A solução desta dificuldade em principio é simples. A ideia consiste em realizar uma única simulação e extrair as energias associadas aos três valores de λ simultaneamente. Quando as amostras associadas aos λ estão correlacionadas é possível realizar as derivadas numéricas sem perda da significância.

Para ter amostras correlacionadas implementamos um algoritmo, onde consideramos três pesos diferentes para cada configuração. Definimos o vector de pesos $\vec{\omega} = (\omega^{(-)}, \omega^{(0)}, \omega^{(+)})$, um peso para cada λ . Os super-índices indicam o valor de λ de cada um dos pesos associado a uma dada configuração. Em cada geração, o conjunto de configurações utilizadas nos cálculos das energias são as mesmas independentemente dos valores de λ . Este método é chamado de *DMC com multi-pesos*. Para este método a energia para cada valor de λ será dada por

$$E^{l} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{R}} \omega^{l} \left(\vec{R}_{i}\right) E_{L}^{l} \left(\vec{R}_{i}\right)}{\sum_{i=1}^{N_{R}} \omega^{l} \left(\vec{R}_{i}\right)},$$
(3.28)

onde $l=\{-,0,+\}\equiv\{1-\delta\lambda,1,1+\delta\lambda\}$.

Em seguida apresentaremos a implementação do Método *DMC com Multi-Pesos*, definiremos os pesos associados a cada configuração $\vec{\omega} = (\omega^{(-)}, \omega^{(0)}, \omega^{(+)})$ e mostraremos como estes evoluem na simulação. Veremos ainda como a equivalência deste método com aquele padrão é garantida.

Como disse antes, neste método fazemos uma simulação simultânea para os três valores de $\lambda = \{1 - \delta\lambda, 1, 1 + \delta\lambda\}$. Cada uma das três simulações são equivalentes ao algoritmo de *DMC* padrão. Por simplicidade definiremos o vetor

$$\vec{G}_b\left(\vec{R}_i, \vec{R}_i'; \Delta\tau\right) = \left(G_b^{(-)}\left(\vec{R}, \vec{R}'; \Delta\tau\right), G_b^{(0)}\left(\vec{R}, \vec{R}'; \Delta\tau\right), G_b^{(+)}\left(\vec{R}, \vec{R}'; \Delta\tau\right)\right)$$
(3.29)

com $l = \{-, 0, +\} \equiv \{1 - \delta\lambda, 1, 1 + \delta\lambda\}$, cada componente é a taxa de ramificação, para cada valor de lambda. De forma análoga definimos os vetores de energias local, tentativas e dos

valores estimados, respectivamente como

$$\vec{E}_L = \left(E_L^{(-)}, E_L^{(0)}, E_L^{(+)} \right)$$
(3.30)

$$\vec{E}_T = \left(E_T^{(-)}, E_T^{(0)}, E_T^{(+)} \right)$$
(3.31)

$$\vec{E} = (E^{(-)}, E^{(0)}, E^{(+)})$$
(3.32)

Aqui podemos ver que para cada valor λ a E_T é ajustada independentemente, uma vez que elas correspondem a três valores diferentes de λ . Este método garante a correlação entre cada uma das energias estimadas, para obter uma boa estimativa de $\langle \hat{U} \rangle$ e $\langle \hat{T} \rangle$.

3.3.1 Ramificação e Combinação

Vamos começar lembrando que para a cada configuração *i*, de coordenadas $\vec{R_i}'$, no tempo τ , associamos um vetor de pesos da forma

$$\vec{\omega}_i\left(\vec{R}'_i;\tau\right) = \left(\omega_i^{(-)}\left(\vec{R}'_i;\tau\right),\omega_i^{(0)}\left(\vec{R}'_i;\tau\right),\omega_i^{(+)}\left(\vec{R}'_i;\tau\right)\right),\tag{3.33}$$

onde as componentes são os pesos associados a cada valor de λ . Cada componente $k = \{+, 0, -\}$ deste vetor vai mudar em cada iteração da forma

$$\vec{\omega}^{(k)}\left(\vec{R}';\tau+\Delta\tau\right) = \vec{\omega}^{(k)}\left(\vec{R};\tau\right)\vec{G}_{b}^{(k)}\left(\vec{R}\to\vec{R}';\Delta\tau\right),\tag{3.34}$$

Após a atualização dos pesos poderá ou não haver ramificação de acordo com os seguintes critérios.

- 1. Se para um configuração \vec{R}_i , no tempo τ , cada um dos pesos de $\vec{\omega}_i$ são maiores ou iguais que 2, se gera duas cópias da configuração e cada uma terá um vector de pesos $\vec{\omega}_i/2$. Este processo é repetido se necessário.
- 2. Se um dos pesos de $\vec{\omega}_i$ está entre o valor de controle ω_{thr} e 2, esta configuração é mantida sem nenhuma modificação.
- 3. Se todos os pesos de $\vec{\omega}_i$ são menores ou igual que ω_{thr} , esta configuração é guardada até achar outra configuração \vec{R}_j com a mesma condição e as combinamos. No processo de combinação comparamos os pesos das configurações $\vec{R}_i \in \vec{R}_j$ da seguinte forma

(a) Se calcula a soma dos vetores de pesos
$$\vec{\omega}_{sum} = \vec{\omega}_i + \vec{\omega}_j$$
.

(b) Avaliamos para cada componente de $\vec{\omega}$, ou seja para cada um dos pesos correspondentes a um valor de λ , a razão $\omega_i^l / \omega_{sum}^l$ $(l = \{-, 0, +\})$. Se $\omega_i^l / \omega_{sum}^l$ é maior que um número aleatório $\xi \in (0, 1)$, atribuímos à configuração \vec{R}_i o peso $\omega_i^l = \omega_{sum}^l$ e à configuração \vec{R}_j o peso $\omega_j^l = 0$. Caso a razão seja menor, atribuímos à configuração \vec{R}_i o peso $\omega_i^l = 0$ e à configuração \vec{R}_j o peso $\omega_j^l = \omega_{sum}^l$. Se todos os pesos de uma configuração são iguais a zero ela é descartada.

Pode acontecer que em certas gerações, temos vetores de pesos $\vec{\omega}$ com algumas de suas componentes iguais a zero, isso pode degradar a estimativa do valor médio da energia potencial $\langle \hat{U} \rangle$. Isso porque no cálculo de $\langle \hat{H}(\lambda) \rangle$ (ver equação (3.28)) o número de configurações (N_R) é diferente para cada λ , o que gera incertezas no cálculo da derivada e portanto no valor de $\langle \hat{U} \rangle$. Para evitar isso, temos que ter precaução na escolha no valor de ω_{thr} e no ajuste da energia trial E_T , o valor de cada um destes parâmetros dependerá do sistema que se simula. No caso de ω_{thr} , este parâmetro não pode ser muito grande porque aumentaria o número de pesos com valor igual a zero. Na secção 3.4, falaremos sobre a escolha feita para ajustar E_T .

3.3.2 Implementação do Algoritmo DMC com Multi-Pesos

O algoritmo DMC com multi-pesos tem a seguinte sequência de passos.

- 1. O cálculo inicia-se com M configurações. Usualmente elas são obtidas utilizando a função de onda guia Ψ_T . Através do método de Metropolis onde é amostrada $|\Psi_T|^2$. A cada configuração será associado os pesos iniciais $\vec{\omega} (\vec{R}, 0) = (1, 1, 1)$ e o tempo $\tau = 0$.
- 2. Para cada uma das M configurações:
 - (a) Evoluímos as configurações $\vec{R}_i \to \vec{R}'_i$. O deslocamento vai obedecer a difusão da Eq.(3.22). Para isso nós escolhemos um deslocamento, que satisfaz a distribuição gaussiana com $\sigma^2 = 2D\Delta\tau$, centrada em 0, e agregamos o deslocamento $D\Delta\tau \vec{F}(\vec{R}_i)$. Este termo, como mencionado, vai evitar que o sistema vá para regiões onde Ψ_T é pequeno, onde temos singularidades no potencial. Como foi mencionado anteriormente no algoritmo básico, aceitaremos o movimento proposto com uma probabilidade da forma [7]

$$p_{acept}\left(\vec{R} \to \vec{R}'\right) = \min\left[1, \frac{G_D\left(\vec{R}' \to \vec{R}\right) \left|\Psi_T\left(\vec{R}\right)\right|^2}{G_D\left(\vec{R} \to \vec{R}'\right) \left|\Psi_T\left(\vec{R}'\right)\right|^2}\right].$$
(3.35)

Que garante que o principio do balance detalhado seja satisfeito. Igualmente, é mantida uma aceitação superior a 99%, para garantir uma apropriada aproximação da função de Green, os deslocamentos são proporcionais a $\Delta \tau$. A está nova configuração vamos atribuir o tempo local $\tau = \tau + \Delta \tau$.

(b) Agora pesamos a nova configuração \vec{R}_i' com

$$\vec{\omega}\left(\vec{R}_{i}';\tau+\Delta\tau\right)=\vec{\omega}\left(\vec{R}_{i};\tau\right)\vec{G}_{b}\left(\vec{R}_{i},\vec{R}_{i}';\Delta\tau\right).$$

(c) Fazemos o processo de ramificação e combinação (ver subsecção 3.3.1).

Este procedimento irá gerar um novo ensamble de configurações no tempo $\tau = \tau + \Delta \tau$, com um número diferente M' de configurações. Uma iteração deste ensamble é equivalente a fazer a integral

$$f\left(\vec{R}';\tau+\Delta\tau\right) = \int G\left(\vec{R}\to\vec{R}';\Delta\tau\right)f\left(\vec{R};\tau\right)d^{3N}R.$$
(3.36)

- 3. Repetimos o passo 2 o número de vezes necessárias para chegar ao equilíbrio.
- 4. Uma vez atingido o equilíbrio o passo 2 é repetido e as quantidades de interesse armazenadas até que a precisão desejada seja atingida.

3.4 Energia Trial

A energia trial é apenas um parâmetro do cálculo. Os resultados não dependem do seu valor em sua escolha devemos ter em conta, que ela deve ser atualizada sempre que seja necessário, para evitar o aumento ou diminuição exagerado do número de configurações. O ajuste pode ser feito empiricamente ou de forma automática. Muitas formas já foram propostas e não existe um padrão para qualquer tipo de simulação. O objetivo é manter o número de configurações estável e evitar zeros no vector de pesos $\vec{\omega}$ (idealmente que não os tivéssemos).

Fazemos um ajuste para cada uma das E_T correspondentes a cada valor de λ . Neste trabalho utilizamos a seguinte função para atualizar os valores de \vec{E}_T

$$E_T^l = \left\langle H^l \right\rangle_g - \frac{C_0}{\Delta \tau g} \ln \frac{\sum_{i=1}^{N_R} \omega_i^l(\tau)}{W}, \quad l = \{-, 0, +\}, \quad (3.37)$$

onde g é o tamanho dos blocos onde E_T^l é mantida constante, $\langle H^l \rangle_g$ é a energia media do bloco, N_R o número de configurações, W o valor no qual se deseja manter a soma dos pesos $(\sum_{i=1}^{N_R} \omega_i^l)$ e C_0 uma constante que nos permite controlar as flutuações na soma dos pesos. Como idealmente E_T^l , no equilíbrio deve ser igual a E_0^l , se incluiu o primeiro termo $\langle H^l \rangle_g$ na função, que no equilibro vai flutuar em torno de E_0^l ; o segundo termo leva em conta as flutuações na soma dos pesos, o objetivo deste, é diminuir estas flutuações, para evitar um aumento ou diminuição exagerada no número de configurações; a constante C_o permite fazer um ajuste mais forte o débil para controlar a população no ensamble. O valor de g definirá a frequência com a qual se ajusta E_T^l e dependerá de cada sistema (sua densidade e número de partículas). Na fase de equilibro g tem um valor pequeno, devido a uma maior incerteza no valor da energia E_0^l e à rápida mudança da energia em cada geração. Mas no equilíbrio, é possível fazê-lo maior, para diminuir os erros estatísticos.

No inicio da simulação a soma dos pesos é igual ao número de configurações N_R . Nos começamos com um valor maior que W. O objetivo disso, é acelerar a convergência para a situações de equilíbrio. Isto ainda ajudará a evitar a geração de configurações com alguns de seus pesos iguais a zero, obtendo no equilíbrio configurações mais correlacionadas. Para que ocorra a diminuição do número de configurações, E_T^l deve ser suficientemente menor que a energia local E_L^l .

3.5 Função de Onda Guia

O principal objetivo de introduzirmos a função de onda de prova Ψ_T como uma função guia é proporcionar a maior informação possível do sistema à simulação. Quanto maior a informação contida em Ψ_T sobre o sistema, menos flutuações teremos e menor será o tempo de convergência e o intervalo necessário para acumular as quantidades de interesse. Isso pode ser visto no termo que controla a ramificação

$$G_b\left(\vec{R}, \vec{R}'; \Delta \tau\right) = e^{\left\{-\frac{\Delta \tau}{2}\left[E_L\left(\vec{R}\right) + E_L\left(\vec{R}'\right)\right] + \Delta \tau E_T\right\}},\tag{3.38}$$

se Ψ_T se aproxima a Ψ_0 a função de onda exata, do sistema, E_L se aproximará a E_0 a energia do estado fundamental, o que levará a $G_b \to 1$, não gerando mais ramificações, quanto mais $\Psi_T \to \Psi_0$ melhor será a *amostragem de importância*. De fato se $\Psi_T = \Psi_0$, a simulação dará o resultado exato sem flutuações estatísticas.

Apesar de não conhecer com exatidão a função de onda do estado fundamental Ψ_0 do 4He , existem boas descrições aproximados para o sistema e se conhece bem o potencial de
interação entre átomos de He.

Para o ${}^{4}He$ na fase líquida empregamos a função de onda da forma de Jastrow

$$\Psi_J = \prod_{i$$

onde o parâmetro b é um parâmetro do cálculo, r_{ij} é a distância entre os átomos $i \in j$. Ela correlaciona explicitamente pares de partículas sob o chamado pseudopotencial na forma de McMillan $((-b/r_{ij})^5)$; tem simetria bosônica e é invariante sob traslações. Apesar da função de onda (3.39) ser capaz de descrever a fase solida, apenas ajustando o parâmetro b [10], os resultados não são bons. Na fase solida a função de onda de Nosanov-Jastrow

$$\Psi_{NJ} = \Psi_J \prod_{i}^{N} e^{-\frac{C}{2} \left(\vec{r}_i - \vec{l}_i\right)^2}$$
(3.40)

é a mais simples que apresenta resultados satisfatórios, C é também um parâmetro, os vetores $\{\vec{l}_i\}$ são as posições dos átomos na rede cristalina escolhida. No caso do He^4 solido, a estrutura experimental é a hcp.

Capítulo 4

Integrais de Trajetória pelo Método de Monte Carlo

Aqui apresentamos o conceito de Integrais de Trajetória pelo Método de Monte Carlo (PIMC), para muitas partículas. Para isso definimos primeiro a Matriz Densidade (MD) e algumas de suas propriedades, e a partir dela introduzimos a ideia de Integrais de Trajetória (IT). Após discutimos a implementação do método para potenciais centrais, mais especificamente para o potencial de interação entre dois átomos de ${}^{4}He$.

4.1 Matriz Densidade

Nos estamos interessados no estudo de um sistema de N átomos de ⁴He. Em nossos cálculos trataremos os átomos de ⁴He, como partículas bosônicas com spin zero. Isso implica que temos que levar em conta a simetria bosônica para obter a MD deste sistema.

O Hamiltoniano de um sistema de N partículas interagentes é dado por

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{U},$$

onde $\hat{T} = \frac{\hat{P}^2}{2m}$ é o termo cinético e \hat{U} o potencial de interação entre as partículas.

A matriz densidade (MD) é definida como [11, 12]

$$\rho\left(\vec{R}, \vec{R}'; \beta\right) = \left\langle \vec{R}' \left| e^{-\beta \hat{H}} \right| \vec{R} \right\rangle,$$
(4.1)

a partir do conjunto de auto-estados de energia $\{|\psi_s\rangle\}$ e de sua relação de completeza $(\sum |\Psi_s\rangle\langle \Psi_s| = 1)$, podemos expressar esta em termos das auto-funções de energia, obtendo

a seguinte expressão

$$\rho\left(\vec{R},\vec{R}';\beta\right) = \sum_{s} \left\langle \vec{R}' \left| e^{-\beta\hat{H}} \right| \psi_{s} \right\rangle \left\langle \psi_{s} \right| \vec{R} \right\rangle = \sum_{s} e^{-\beta E_{s}} \psi_{s}\left(\vec{R}'\right) \psi_{s}^{*}\left(\vec{R}\right), \quad (4.2)$$

onde $\vec{R} = \{\vec{r_1}, \vec{r_2}, \cdots, \vec{r_{N-1}}, \vec{r_N}\}$ é um vetor de dimensão 3N, contendo as coordenadas das N partículas, E_s a energia do estado $|\psi_s\rangle \in \beta = 1/K_BT \mod K_B$ a constate de Boltzmann e T a temperatura. Nesta expressão temos o fator de Gibs $e^{-\beta E_s}$, que nos dá a probabilidade que tem o sistema de estar no estado $|\psi_s\rangle$. A matriz densidade contém toda a informação física do sistema, sendo o ingrediente principal do método *PIMC*.

Uma propriedade importante da MD é a propriedade de convolução,

$$\rho\left(\vec{R}_{0},\vec{R}_{2};\beta\right) = \left\langle \vec{R}_{2}\left|e^{-\beta\hat{H}}\right|\vec{R}_{0}\right\rangle = \left\langle \vec{R}_{2}\left|e^{-(\beta+\beta'-\beta')\hat{H}}\right|\vec{R}_{0}\right\rangle \\
= \int \left\langle \vec{R}_{2}\left|e^{-(\beta-\beta')\hat{H}}\right|\vec{R}_{1}\right\rangle \left\langle \vec{R}_{1}\left|e^{-\beta'\hat{H}}\right|\vec{R}_{0}\right\rangle d^{3N}R_{1} \\
= \int \rho\left(\vec{R}_{1},\vec{R}_{2};\beta-\beta'\right)\rho\left(\vec{R}_{0},\vec{R}_{1};\beta'\right) d^{3N}R_{1},$$
(4.3)

a qual pode ser estendida a M posições [12]

$$\rho\left(\vec{R}_{0}, \vec{R}_{M}; \beta\right) = \int \rho\left(\vec{R}_{M-1}, \vec{R}_{M}; \tau\right) \prod_{t=M-1}^{1} \int \rho\left(\vec{R}_{t-1}, \vec{R}_{t}; \tau\right) \mathrm{d}^{3N} R_{t},$$
(4.4)

 $\operatorname{com} \tau = \beta/M$. Esta expressão nos diz que: podemos chegar a matriz densidade em uma temperatura T, com M convoluções da matriz densidade em temperatura MT. Esta formulação da matriz densidade é adequada a cálculos de integrais de trajetórias.

Vendo a matriz densidade como um operador, se pode escrever a propriedade de convolução na forma:

$$e^{-\beta \hat{H}} = \left(e^{-\tau \hat{H}}\right)^M. \tag{4.5}$$

Na integral (4.4) temos uma soma sobre trajetórias, as trajetórias são discretas $\{R_t\}$ quando M é finito e continuas quando $M \to \infty$. Uma interpretação desta propriedade é que a matriz densidade em uma temperatura T é o valor médio do produto de M matrizes densidade na temperatura $\tau = \beta/M$ sobre as possíveis configurações $\{\vec{R}_t\}$. Este valor será um valor médio sobre todas as possíveis trajetórias que possa fazer o sistema.

4.2 Valores Esperados com Integrais de Trajetória

Uma expressão para os valores esperados de um sistema a temperatura T, pode ser obtida da expressão do valor esperado de um operador hermitiano \hat{O}

$$\left\langle \hat{O} \right\rangle = \frac{1}{Z(N,V,T)} \operatorname{tr} \left(\hat{O} e^{-\beta \hat{H}} \right)$$

$$= \frac{1}{Z(N,V,T)} \int_{\mathbf{D}(V)} \left\langle \vec{R} \left| \hat{O} e^{-\beta \hat{H}} \right| \vec{R} \right\rangle d^{3N}R,$$

$$(4.6)$$

onde D (V) indica que o domínio da integral é o volume do sistema (V) e Z(N, V, T) é a função de partição, que é dada por

$$Z(N, V, T) = \operatorname{tr} \left(e^{-\beta \hat{H}} \right)$$

= $\int_{D(V)} \left\langle \vec{R} \left| e^{-\beta \hat{H}} \right| \vec{R} \right\rangle d^{3N} R$
= $\int_{D(V)} \rho \left(\vec{R}_0, \vec{R}_M; \beta \right) d^{3N} R_M \Big|_{\vec{R}_M = \vec{R}_0}$
= $\int_{D(V)} \int \rho \left(\vec{R}_{M-1}, \vec{R}_M; \tau \right) \prod_{t=M-1}^1 \int_{D(V)} \rho \left(\vec{R}_{t-1}, \vec{R}_t; \tau \right) d^{3N} R_t d^{3N} R_M \Big|_{\vec{R}_M = \vec{R}_0}$
= $\int_{D(V)} \prod_{t=M}^1 \rho \left(\vec{R}_{t-1}, \vec{R}_t; \tau \right) d^{3N} R_t \Big|_{\vec{R}_M = \vec{R}_0}.$ (4.7)

Como se pode ver, o calculo da função de partição se faz com os termos diagonais da MD $(\vec{R}_0 = \vec{R}_M)$. Em termos de trajetórias, os caminhos são fechados.

A seguir, apresentamos as formas da expressão (4.6) para os casos especiais onde o operador \hat{O} depende apenas das posições ou momentos.

4.2.1 Observáveis Dependentes Apenas das Posições

Seja \hat{O} um operador associado a um observável. Se \hat{O} é apenas função das coordenadas, os kets $|\vec{R}\rangle$ vão ser os auto-vetores de \hat{O} , onde notaremos seus correspondentes auto-valores da forma $o(\vec{R})$. Utilizando a equação (4.6) vamos obter a seguinte expressão paro o valor

esperado de \hat{O}

$$\left\langle \hat{O} \right\rangle = \frac{1}{Z(N,V,T)} \int_{\mathbf{D}(V)} \left\langle \vec{R} \left| \hat{O} e^{-\beta \hat{H}} \right| \vec{R} \right\rangle d^{3N} R$$

$$= \frac{1}{Z(N,V,T)} \int_{\mathbf{D}(V)} o\left(\vec{R} \right) \left\langle \vec{R} \left| e^{-\beta \hat{H}} \right| \vec{R} \right\rangle d^{3N} R$$

$$= \frac{1}{Z(N,V,T)} \int_{\mathbf{D}(V)} o\left(\vec{R} \right) \rho\left(\vec{R}, \vec{R}, \beta \right) d^{3N} R,$$

$$(4.8)$$

podemos observar que só precisamos dos termos diagonais da MD ($\vec{R}_0 = \vec{R}_M$) para fazer sua avaliação. Se utilizamos a propriedade de convolução, para expandir $\rho(\vec{R}, \vec{R}, \beta)$, podemos calcular o valor esperado de \hat{O} da forma

$$\left\langle \hat{O} \right\rangle = \frac{1}{Z(N,V,T)} \int_{\mathcal{D}(V)} o\left(\vec{R}_{0}\right) \rho\left(\vec{R}_{M-1},\vec{R}_{M};\tau\right) \prod_{t=M-1}^{1} \rho\left(\vec{R}_{t-1},\vec{R}_{t};\tau\right) \mathrm{d}^{3N} R_{t} \mathrm{d}^{3N} R_{M} \bigg|_{\vec{R}_{M}=\vec{R}_{0}}$$

$$= \frac{1}{Z(N,V,T)} \int_{\mathcal{D}(V)} o\left(\vec{R}_{0}\right) \prod_{t=M}^{1} \rho\left(\vec{R}_{t-1},\vec{R}_{t};\tau\right) \mathrm{d}^{3N} R_{t} \bigg|_{\vec{R}_{M}=\vec{R}_{0}}.$$

$$(4.9)$$

Uma vez que para fazer o cálculo só é preciso termos diagonais, só temos trajetórias fechadas que partem e terminam em \vec{R}_0 . Podemos ver que na expressão anterior se fez a avaliação de $o\left(\vec{R}_0\right)$ só em \vec{R}_0 , mas esta pode ser feita em qualquer $\left\{\vec{R}_t\right\}$ sem mudar o resultado, o valor de $\left\langle \hat{O} \right\rangle$ não depende das etiquetas dos $\left\{\vec{R}_t\right\}$. Portanto, todas as avaliações de $o\left(\vec{R}\right)$ em cada um dos $\left\{\vec{R}_t\right\}$ são equivalentes. Assim é possível fazer uma média de cada um dos valores calculados em cada etiqueta e obter a seguinte expressão

$$\left\langle \hat{O} \right\rangle = \frac{1}{Z\left(N,V,T\right)} \int_{\mathcal{D}(V)} \left[\frac{1}{M} \sum_{j=1}^{M} o\left(\vec{R}_{j}\right) \right] \prod_{t=M}^{1} \rho\left(\vec{R}_{t-1},\vec{R}_{t};\tau\right) \mathrm{d}^{3N} R_{t} \bigg|_{\vec{R}_{M}=\vec{R}_{o}}, \tag{4.10}$$

que nos permite definir un estimador $\tilde{o}\left(\left\{\vec{R}_t\right\}\right)$ e uma função densidade de probabilidade $f\left(\left\{\vec{R}_t\right\}\right)$

$$\widetilde{o}\left(\left\{\vec{R}_{t}\right\}\right) = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^{M} o\left(\vec{R}_{j}\right) \qquad e \qquad (4.11)$$

$$f\left(\left\{\vec{R}_{t}\right\}\right) = \frac{1}{Z(N,V,T)} \prod_{t=M}^{1} \rho\left(\vec{R}_{t-1},\vec{R}_{t};\tau\right), \qquad (4.12)$$

onde $f\left(\left\{\vec{R_t}\right\}\right)$ esta normalizada pela função de partição

$$\int_{\mathbf{D}(V)} f\left(\left\{\vec{R}_t\right\}\right) \mathrm{d}^{3N} R_1 \cdots \mathrm{d}^{3N} R_M = 1,$$

o que permitirá realizar a integral pelo método de *Monte Carlo* (MC). Adiante veremos como fazer um amostragem do espaço de trajetórias por meio desta função.

4.2.2 Observáveis Dependentes Apenas do Momento

Quando o observável \hat{O} depende apenas do momento, os vetores $|\vec{R}\rangle$ em geral, não são auto-funções de \hat{O} . Neste caso nós temos que o valor esperado é

$$\left\langle \hat{O} \right\rangle = \frac{1}{Z(N,V,T)} \int_{\mathcal{D}(V)} \left\langle \vec{R} \left| o\left(\vec{P}\right) e^{-\beta \hat{H}} \right| \vec{R} \right\rangle d^{3N}R$$

$$= \frac{1}{Z(N,V,T)} \int_{\mathcal{D}(V)} \left\langle \vec{R} \left| o\left(\vec{P}\right) \right| \vec{R}' \right\rangle \left\langle \vec{R}' \left| e^{-\beta \hat{H}} \right| \vec{R} \right\rangle d^{3N}R d^{3N}R'$$

$$= \frac{1}{Z(N,V,T)} \int_{\mathcal{D}(V)} \left\langle \vec{R} \left| o\left(\vec{P}\right) \right| \vec{R}' \right\rangle \rho\left(\vec{R},\vec{R}',\beta\right) d^{3N}R d^{3N}R',$$

$$(4.13)$$

onde utilizamos a relação de completeza $\int_{D(V)} |\vec{R}\rangle \langle \vec{R}| d^{3N}R$. Como antes, utilizamos a expressão (4.2) para expandir $\rho(\vec{R}, \vec{R}', \beta)$ e aplicar o conceito de *IT*

$$\left\langle \hat{O} \right\rangle = \frac{1}{Z(N,V,T)} \int_{\mathcal{D}(V)} \left\langle \vec{R}_0 \left| o\left(\vec{P}\right) \right| \vec{R}_M \right\rangle \rho\left(\vec{R}_{M-1},\vec{R}_M;\tau\right) \times \prod_{t=M-1}^1 \int \rho\left(\vec{R}_{t-1},\vec{R}_t;\tau\right) \mathrm{d}^{3N} R_t \mathrm{d}^{3N} R \mathrm{d}^{3N} R' = \frac{1}{Z(N,V,T)} \int_{\mathcal{D}(V)} \left\langle \vec{R}_0 \left| o\left(\vec{P}\right) \right| \vec{R}_M \right\rangle \prod_{t=M}^1 \rho\left(\vec{R}_{t-1},\vec{R}_t;\tau\right) \mathrm{d}^{3N} R_t \mathrm{d}^{3N} R_0$$

Nesta expressão os valores esperados possui termos fora da diagonal $\left(\vec{R}_0 \neq \vec{R}_M\right)$. Isso gera trajetórias abertas. Diferentemente das trajetórias fechadas, contas com trajetórias abertas são mais complicadas, devido as grandes flutuações nos pontos finais das trajetórias e dos termos $\left\langle \vec{R}_M \left| o \left(\vec{P} \right) \right| \vec{R}'_0 \right\rangle$ que dependem deles.

Depois vamos ver (na secção 4.5) como as relações termodinâmicas podem ajudar a obter

expressões para os valores esperados dos operadores dependentes apenas do momento, que só precisarão apenas dos termos diagonais da MD.

4.3 Construção da Matriz Densidade

Como em geral o \hat{H} é dependente das posições e dos momentos, vamos a precisar expressar a MD em uma forma que nos permita separar os termos cinético e potencial, que em geral não comutam com \hat{H} . Para tanto, vamos usar a aproximação primitiva, a qual parte do teorema de Trotter, e em seguida obter a MD total, como um produto das matrizes densidade de duas partículas do sistema.

4.3.1 Teorema de Trotter e a Aproximação Primitiva

O teorema de Trotter nos diz [13, 14, 15] que

$$e^{-\beta\left(\hat{T}+\hat{U}\right)} = \lim_{M \to \infty} \left[e^{-\frac{\beta}{2M}\hat{U}} e^{-\frac{\beta}{M}\hat{T}} e^{-\frac{\beta}{2M}\hat{U}} \right]^M.$$
(4.14)

Esta é uma expressão exata, a partir da qual podemos fazer uma aproximação da MD. Com este teorema na representação de posições obtemos que a MD tem a forma

$$\rho\left(\vec{R},\vec{R}';\beta\right) = \lim_{M \to \infty} \left\langle \vec{R}' \left| \left[e^{-\frac{\beta}{2M}\hat{U}} e^{-\frac{\beta}{M}\hat{T}} e^{-\frac{\beta}{2M}\hat{U}} \right]^M \right| \vec{R} \right\rangle.$$
(4.15)

É útil definir o operador

$$\hat{\Omega} = e^{-\frac{\beta}{2M}\hat{U}} e^{-\frac{\beta}{M}\hat{T}} e^{-\frac{\beta}{2M}\hat{U}}, \qquad (4.16)$$

e assim escrever a MD como

$$\rho\left(\vec{R}_{M}, \vec{R}_{0}; \beta\right) = \lim_{M \to \infty} \left\langle \vec{R}_{M} \left| \hat{\Omega}^{M} \right| \vec{R}_{0} \right\rangle \\
= \lim_{M \to \infty} \int_{\mathcal{D}(V)} \left\langle \vec{R}_{M-1} \left| \hat{\Omega} \right| \vec{R}_{M} \right\rangle \prod_{t=1}^{M-1} \left\langle \vec{R}_{t-1} \left| \hat{\Omega} \right| \vec{R}_{t} \right\rangle d^{3N} R_{t}. \quad (4.17)$$

Com esta formulação da MD, podemos separar os termos cinéticos e potenciais. O bom é que nestes cálculos os termos são fechados. Para ver isso vamos a calcular o elemento de matriz

$$\left\langle \vec{R}_{t-1} \left| \hat{\Omega} \right| \vec{R}_t \right\rangle = \left\langle \vec{R}_{t-1} \left| e^{-\frac{\beta}{2M}\hat{U}} e^{-\frac{\beta}{M}\hat{T}} e^{-\frac{\beta}{2M}\hat{U}} \right| \vec{R}_t \right\rangle.$$

O termo potencial \hat{U} é só função das coordenadas. Portanto, os kets $|\vec{R}_t\rangle \in |\vec{R}_{t-1}\rangle$ são autovetores do operador $e^{-\frac{\beta}{2M}\hat{U}}$, com auto-valores $e^{-\frac{\beta}{2M}U(\vec{R}_t)}$ e $e^{-\frac{\beta}{2M}U(\vec{R}_{t-1})}$, respectivamente. Com isto temos que o elemento de matriz é

$$\left\langle \vec{R}_{t-1} \left| \hat{\Omega} \right| \vec{R}_t \right\rangle = e^{-\frac{\beta}{2M}U\left(\vec{R}_{t-1}\right)} \left\langle \vec{R}_{t-1} \left| e^{-\frac{\beta}{M}\hat{T}} \right| \vec{R}_t \right\rangle e^{-\frac{\beta}{2M}U\left(\vec{R}_t\right)}.$$
(4.18)

Temos ainda de avaliar o termo cinético $\left\langle \vec{R}_{t-1} \left| e^{-\frac{\beta}{M}\hat{T}} \right| \vec{R}_t \right\rangle$. Este termo cinético é função só do momento. Portanto, os kets $\left| \vec{P} \right\rangle$ são os auto-vetores do operador $e^{-\frac{\beta}{M}\hat{T}}$, com auto valores $e^{-\frac{\beta P^2}{2mM}}$. Usando a completeza do espaço de momentos $I = \int \left| \vec{P} \right\rangle \langle \vec{P} \left| d^{3N} P \right\rangle$, obtemos

$$\left\langle \vec{R}_{t-1} \left| e^{-\frac{\beta}{M}\hat{T}} \right| \vec{R}_{t} \right\rangle = \int \left\langle \vec{R}_{t-1} \left| e^{-\frac{\beta}{M}\hat{T}} \right| \vec{P} \right\rangle \left\langle \vec{P} \right| \vec{R}_{t} \right\rangle d^{3N} P$$
$$= \int \left\langle \vec{R}_{t-1} \left| \vec{P} \right\rangle \left\langle \vec{P} \right| \vec{R}_{t} \right\rangle e^{-\frac{\beta P^{2}}{2mM}} d^{3N} P$$
$$= \left(\frac{1}{2\pi\hbar} \right)^{3N} \int e^{\frac{i}{\hbar}\vec{P} \cdot \left(\vec{R}_{t-1} - \vec{R}_{t} \right)} e^{-\frac{\beta P^{2}}{2mM}} d^{3N} P, \qquad (4.19)$$

esta integral é gaussiana e pode ser avaliada facilmente.

$$\left\langle \vec{R}_{t-1} \left| e^{-\frac{\beta}{M}\hat{K}} \right| \vec{R}_t \right\rangle = \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} \exp\left[-\frac{mM}{2\beta\hbar^2} \left(\vec{R}_{t-1} - \vec{R}_t \right)^2 \right].$$
(4.20)

Incluindo a expressão acima na equação (4.18) temos

$$\left\langle \vec{R}_{t-1} \left| \hat{\Omega} \right| \vec{R}_t \right\rangle = \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3N}{2}} e^{-\left[\frac{\beta}{2M} \left(U(\vec{R}_t) + U(\vec{R}_{t-1}) \right) + \frac{mM}{2\beta\hbar^2} \left(\vec{R}_{t-1} - \vec{R}_t \right)^2 \right]}.$$
 (4.21)

E finalmente a expressão da MD fica na forma

$$\rho\left(\vec{R}_{M},\vec{R}_{0};\beta\right) = \lim_{M \to \infty} \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^{2}}\right)^{\frac{3NM}{2}} \int_{\mathcal{D}(V)} \prod_{t=1}^{M-1} e^{-\left[\frac{\beta}{2M}\left(U(\vec{R}_{t})+U(\vec{R}_{t-1})\right)+\frac{mM}{2\beta\hbar^{2}}\left(\vec{R}_{t-1}-\vec{R}_{t}\right)^{2}\right]} d^{3N}R_{t} \\
= \lim_{M \to \infty} \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^{2}}\right)^{\frac{3NM}{2}} \int_{\mathcal{D}(V)} e^{-\sum_{i=1}^{M-1}\left[\frac{\beta}{2M}\left(U(\vec{R}_{t})+U(\vec{R}_{t-1})\right)+\frac{mM}{2\beta\hbar^{2}}\left(\vec{R}_{t-1}-\vec{R}_{t}\right)^{2}\right]} \prod_{t=1}^{M-1} d^{3N}R_{t}$$

Esta aproximação é conhecida como a *aproximação primitiva*, nela quanto maior é M menor o erro nos resultados. Na literaturá se sugerem que para obter bons resultados com esta aproximação é necessário um M da ordem de 100 [15].

Vamos definir aproximações $M - \acute{esimas}$ de ρ como $\rho_M\left(\vec{R}_M, \vec{R}_0; \beta\right)$ e da função de partição como $Z_M(N, V, T)$. Quando $M \to \infty$, elas tendem a serem exatas. Definindo

$$H_{M}^{(rel)}\left(\vec{R}_{t-1}, \vec{R}_{t}; \beta\right) = \frac{1}{2M} \left(U\left(\vec{R}_{t}\right) + U\left(\vec{R}_{t-1}\right) \right) + \frac{mM}{2\beta^{2}\hbar^{2}} \left(\vec{R}_{t-1} - \vec{R}_{t}\right)^{2}, \qquad (4.22)$$

temos

$$\rho_M\left(\vec{R}_M, \vec{R}_0; \beta\right) = \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{\frac{3NM}{2}} \int_{D(V)} e^{-\sum_{i=1}^{M-1} \left[\beta H_M^{(rel)}\left(\vec{R}_{t-1}, \vec{R}_t; \beta\right)\right]} \prod_{t=1}^{M-1} d^{3N} R_t, \qquad (4.23)$$

$$Z_M(N,V,T) = \int_{D(V)} \prod_{t=M}^{1} \rho_M\left(\vec{R}_{t-1}, \vec{R}_t; \tau\right) d^{3N} R_t \bigg|_{\vec{R}_M = \vec{R}_0}.$$
(4.24)

O problema que a aproximação primitiva apresenta é que esta precisa de valores de τ pequenos (um número M grande). Isso provoca tempos de simulação longos. Por isso, introduziremos uma melhor aproximação de $\rho\left(\vec{R}_0, \vec{R}_M; \tau\right)$. Iremos considerar a MD em uma temperatura elevada, τ pequeno, e através de integrais de trajetória avaliamos a MDem temperaturas menores. Esta é uma parte essencial do método de IT, pois como foi dito antes, $\rho\left(\vec{R}_0, \vec{R}_M; \tau\right)$ contém toda a informação física do sistema. Então boas aproximações nós garantirão ter cálculos em tempos de convergência curtos, com erros menores e mais estáveis.

Na literatura podemos encontrar muitos tipos de aproximações da MD em temperaturas elevadas [16, 17, 15, 18]. O método que utilizamos é o chamado "squarer" [16], que tem um erro menor que $\mathcal{O}(\tau^3)$. Assim podemos trabalhar com τ maiores, um número M menor para descrever cada partícula e obter resultados aceitáveis.

4.3.2 Método de aproximação da Matriz Densidade "Square"

Este método constrói a *MD* como um produto de *MD* de duas partículas. Para calcular a *Ma-triz Densidade de Duas Partículas (MD-DP)*, vamos a considerar duas partículas, interagindo por um potencial central, que terá o seguinte Hamiltoniano

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} - \frac{\hbar^2}{2m_2}\frac{\partial^2}{\partial r_2^2} + \hat{V}$$

$$(4.25)$$

4.3.2.1 Matriz Densidade de Duas Partículas

O Hamiltoniano (4.25) pode ser dividido em duas partes, fazendo a troca de variáveis das coordenadas das partículas $(\vec{r_1}, \vec{r_2})$ à coordenada do centro de masa $(M\vec{r_{cm}} = m_1\vec{r_1} + m_2\vec{r_2}, com M = m_1 + m_2)$ e à coordenada relativa $(\vec{r_{rel}} = \vec{r_1} - \vec{r_2})$. O Hamiltoniano total é igual à soma do Hamiltoniano do centro de masa e daquele da coordenada relativa.

$$\hat{H} = \hat{H}_{cm} + \hat{H}_{rel}, \qquad (4.26)$$

$$\hat{H}_{cm} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial r_{cm}^2}, \qquad (4.27)$$

$$\hat{H}_{rel} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r_{rel}^2} + \hat{U}, \qquad (4.28)$$

onde $\mu = \frac{m_1 m_2}{M}$ é a masa reduzida. Os Hamiltonianos \hat{H}_{cm} e \hat{H}_{rel} comutam, isso nos permite separar a *Matriz densidade de duas partículas (MD-DP)* em uma parte de centro de masa $\rho_{cm}(\vec{r}_{cm}, \vec{r}'_{cm}; \beta)$ e outra das posições relativas $\rho_{rel}(\vec{r}_{rel}, \vec{r}'_{rel}; \beta)$.

Vamos ver isso em detalhe, utilizando os auto-vetores $|\vec{r}_{cm}, \vec{r}_{rel}\rangle$

$$\left\langle \vec{r}_{cm}, \vec{r}_{rel} \left| e^{-\beta \hat{H}} \right| \vec{r}'_{cm}, \vec{r}'_{rel} \right\rangle = \left\langle \vec{r}_{cm}, \vec{r}_{rel} \left| e^{-\beta \hat{H}_{cm}} e^{-\beta \hat{H}_{rel}} \right| \vec{r}'_{cm}, \vec{r}'_{rel} \right\rangle$$

$$= \left\langle \vec{r}_{cm} \left| e^{-\beta \hat{H}_{cm}} \right| \vec{r}'_{cm} \right\rangle \left\langle \vec{r}_{rel} \left| e^{-\beta \hat{H}_{rel}} \right| \vec{r}'_{rel} \right\rangle$$

$$= \rho_{cm} \left(\vec{r}_{cm}, \vec{r}'_{cm}; \beta \right) \rho_{rel} \left(\vec{r}_{rel}, \vec{r}'_{rel}; \beta \right),$$

$$(4.29)$$

onde podemos avaliar ρ_{cm} e ρ_{rel} independentemente. ρ_{cm} terá a forma de uma matriz densidade de uma partícula livre, e ρ_{rel} de uma partícula em um campo de potencial, como se pode ver em as seguintes expressões

$$\rho_{cm}\left(\vec{r}_{cm}, \vec{r}_{cm}'; \beta\right) = \left(\frac{M}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\beta \frac{2\hbar^2}{M}(\vec{r}_{cm} - \vec{r}_{cm}')^2}, \qquad (4.30)$$

$$\rho_{rel}\left(\vec{r}_{rel}, \vec{r}_{rel}'; \beta\right) = \left\langle \vec{r}_{rel} \left| e^{-\beta \hat{H}_{rel}} \right| \vec{r}_{rel}' \right\rangle.$$

$$(4.31)$$

Podemos aproveitar as simetrias de \hat{H}_{rel} , que depende somente da magnitude do vetor \vec{r}_{rel} , para isso transformamos para coordenadas esféricas a expressão (4.31), obtendo-se que

$$\rho_{rel}\left(\vec{r}_{rel}, \vec{r}'_{rel}; \beta\right) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{4\pi r_{rel}r'_{rel}} \rho_l\left(\vec{r}_{rel}, \vec{r}'_{rel}; \beta\right) P_l\left(\cos\left(\theta\right)\right), \tag{4.32}$$

onde θ é o angulo entre $\vec{r}_{rel} \in \vec{r}'_{rel}$. Nós podemos decompor \hat{H}_{rel} em dois termos, um cinético e outro potencial. $\hat{H}_{rel} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1$, com $\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r_{rel}^2} \in \hat{H}_1 = \hat{U}$, estes dois hamiltonianos não comutam. Podemos expandir a *MD-DP* da seguinte forma

$$\exp\left\{-\beta\left(\hat{H}_{1}+\hat{H}_{0}\right)\right\} \approx \exp\left(-\frac{\beta}{2}\hat{H}_{1}\right)\exp\left(-\beta\hat{H}_{0}\right)\exp\left(-\frac{\beta}{2}\hat{H}_{1}\right)$$
$$-2\beta^{2}\exp\left(-\frac{\beta}{2}\hat{H}_{1}\right)\exp\left(-\frac{\beta}{2}\hat{H}_{0}\right)$$
$$\times c_{3}\exp\left(-\frac{\beta}{2}\hat{H}_{0}\right)\exp\left(-\frac{\beta}{2}\hat{H}_{1}\right)+\cdots, \qquad (4.33)$$

com

$$c_3 = \frac{1}{48} \left[\hat{H}_1, \left[\hat{H}_1, \hat{H}_0 \right] \right] + \frac{1}{24} \left[\hat{H}_0, \left[\hat{H}_1, \hat{H}_0 \right] \right].$$
(4.34)

Como podemos ver o primeiro termo da expansão é o termo que vimos no teorema de Trotter (ver expressão (4.3.1)). Utilizando só este termo temos um erro de ordem $\mathcal{O}(\beta^2)$, ficando a aproximação, para valores de $\Delta \tau$ pequenos de $\hat{\rho}_{rel}$ da forma

$$\rho_{rel}\left(\vec{r}_{rel}, \vec{r}_{rel}'; \Delta \tau\right) \approx \exp\left(-\frac{\Delta \tau}{2}\hat{H}_1\right) \exp\left(-\Delta \tau \hat{H}_0\right) \exp\left(-\frac{\Delta \tau}{2}\hat{H}_1\right),\tag{4.35}$$

onde os termos $\rho_1 = \exp\left(-\frac{\Delta \tau}{2}\hat{H}_1\right) e \rho^{(0)} = \exp\left(-\Delta \tau \hat{H}_0\right)$ satisfazem as equações diferenciais

$$\frac{1}{2}\hat{H}_{1}\rho_{1} = -\frac{\partial}{\partial(\Delta\tau)}\rho_{1} \qquad e \qquad \hat{H}_{0}\rho^{(0)} = -\frac{\partial}{\partial(\Delta\tau)}\rho^{(0)}, \qquad (4.36)$$

e as condições

$$\lim_{\Delta \tau \to 0} \rho^{(0)} = \lim_{\Delta \tau \to 0} \rho_1 = 1.$$
(4.37)

Através das equações (4.32) e (4.35) obtemos uma expressão para

$$\rho_l\left(\vec{r}_{rel}, \vec{r}_{rel}'; \Delta \tau\right) \approx \exp\left(-\frac{\Delta \tau}{2} \hat{H}_1^l\left(\vec{r}_{rel}\right)\right) \rho_l^{(0)}\left(\vec{r}_{rel}, \vec{r}_{rel}'; \Delta \tau\right) \exp\left(-\frac{\Delta \tau}{2} \hat{H}_1^l\left(\vec{r}_{rel}'\right)\right) + \mathcal{O}\left(\Delta \tau^3\right),$$
(4.38)

onde $\hat{H}_{1}^{l} = (\hbar^{2}/2\mu) \left(-\partial^{2}/\partial r_{rel}^{2} + l \left(l+1\right)/r_{rel}^{2}\right)$ e

$$\rho_l^{(0)}\left(\vec{r}_{rel}, \vec{r}_{rel}'; \Delta \tau\right) = 4\pi r_{rel} r_{rel}' \left(\frac{1}{4\pi\Delta\tau}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left\{-\frac{(r_{rel}^2 + r_{rel}'^2)}{4\Delta\tau}\right\} i_l\left(\frac{r_{rel}r_{rel}'}{2\Delta\tau}\right), \quad (4.39)$$

 i_l é a função esférica de Bessel modificada, que é dada em termos da função de Bessel $I_{l+\frac{1}{2}}$

por $i_l(z) = (\pi/2z)^{\frac{1}{2}} I_{l+\frac{1}{2}}(z).$

Como vimos antes a MD tem a propriedade de convolução, $\rho_l(\vec{r}_{rel}, \vec{r}'_{rel}; \beta)$ também possui esta propriedade

$$\rho_l(\vec{r_0}, \vec{r_2}; 2\beta) = \int_0^\infty \rho_l(\vec{r_0}, \vec{r_2}; \beta) \rho_l(\vec{r_1}, \vec{r_2}; \beta) dr_1, \qquad (4.40)$$

a diferença que esta é uma integral em uma dimensão. Como os termos fora da diagonal diminuem da forma exp $(-r^2/2\beta)$, podemos truncar a integral a partir de um l onde o valor da matriz é insignificante. Podemos avaliar a integral com o método de integração do trapezoide, em uma rede no espaço (r_1, r_2) , que é equivalente ao cálculo do elemento de matriz $\rho_{i,j}(\beta) =$ $\rho_l (i\Delta r, j\Delta r; \beta)$, com Δr a divisão da rede, obtendo-se que um elemento de matriz será da forma

$$\left[\rho_l\left(2\beta\right)\right]_{i,j} = \sum_k \left[\rho_l\left(\beta\right)\right]_{i,k} \left[\rho_l\left(\beta\right)\right]_{k,j} \Delta r.$$
(4.41)

4.4 Isomorfismo



Figura 4.1: Esquema das interações dos polímeros, para duas partículas. As linhas em ziguezague são do termo cinético do Hamiltoniano, que tem a forma do potencial de uma mola. As linhas não continuas são as interações do potencial, as quais acontecem entre monômeros de um mesmo "tempo" $n\tau$ ($0 \le n \le M$).

Na equação (4.21) podemos ver que o termo cinético agora tem a forma do potencial de um oscilador harmônico, com frequência angular dada por $\omega^2 = \frac{mM}{2\beta\hbar^2}$. Assim, a cada partícula podemos associar um polímero com M pontos, a cada ponto um "tempo"¹ $n\tau$ ($0 \le n \le M$).

¹Nos colocamos o "tempo" entre aspas, por que este não é o tempo real, mas podemos dar uma interpretação de tempo utilizando o isomorfismo presente neste sistema. Este "tempo" corresponde a uma temperatura $T = 1/k_B n\tau$.

Chamamos estes pontos de monômeros. Portanto, um monômero de um polímero é a posição da partícula em um "tempo" $n\tau$.

O termo cinético nos diz que este monômero interage com seus vizinhos, correspondentes aos "tempos" $(n-1)\tau$ e $(n+1)\tau$, com um potencial de uma mola. Este é um isomorfismo, onde se faz um mapeamento de um sistema quântico para um sistema clássico de polímeros, com os monômeros de cada polímero conectados por molas com seus vizinhos. Além disso, os polímeros interagem entre eles por o potencial $U(\vec{R})$, esta interação acontece entre monômeros que estão em um mesmo "tempo" $n\tau$. Na figura 4.1, se pode ver um esquema das interações entre dois polímeros que representam dois partículas.

4.5 Relações Termodinâmicas

A representação da MD na expressão (4.21), nos permite aproveitar as relações termodinâmicas, para ter novos estimadores que nos permitam calcular os valores esperados dependentes apenas do momento, por meio de trajetórias fechadas, que só precisam termos diagonais da MD. Em um sistema termodinâmico canônico, os observáveis macroscópicos satisfazem certas relações termodinâmicas, por exemplo para a energia e a pressão temos

$$E = \left\langle \hat{H} \right\rangle = -\frac{\partial \ln Z \left(N, V, T \right)}{\partial \beta} = \frac{1}{Z \left(N, V, T \right)} \frac{\partial Z \left(N, V, T \right)}{\partial \beta}, \qquad (4.42)$$

$$P = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \ln Z(N, V, T)}{\partial V} = \frac{1}{Z(N, V, T)\beta} \frac{\partial Z(N, V, T)}{\partial V}, \qquad (4.43)$$

usando estas expressões com a definição da MD na aproximação primitiva (4.21), obteremos os respectivos estimadores para estes observáveis nesta aproximação

$$Z(N, V, T) = \lim_{M \to \infty} \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3NM}{2}} \int_{D(V)} e^{-\beta\sum_{t=1}^{M} H_M^{(rel)}(\vec{R}_t, \vec{R}_{t-1}; \beta)} \prod_{t=1}^{M-1} d^{3N} R_t \bigg|_{R_1 = R_M},$$
(4.44)

$$\epsilon_M\left(\left\{\vec{R}_t\right\}\right) = \sum_{i=M}^1 \left[\frac{mM}{2\hbar^2\beta} \left(\vec{R}_{i-1} - \vec{R}_i\right)^2 - \frac{1}{2M} \left(U\left(\vec{R}_{i-1}\right) - U\left(\vec{R}_i\right)\right)\right], \quad (4.45)$$

$$\Pi_M\left(\left\{\vec{R}_t\right\}\right) = \frac{6NM}{\beta V_{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{6V} \sum_{i=1}^1 \left[-\left(\frac{mM}{\beta^2\hbar^2}\right) \left(\vec{R}_{i-1} - \vec{R}_i\right) - \frac{1}{2M} \left(\vec{R}_{i-1} - \vec{R}_i\right)\right], \quad (4.45)$$

$$\beta V^{\frac{1}{3}} = 6V \sum_{i=M} \left[\left(\beta^{2} \hbar^{2} \right) \left(\overline{\beta}^{i-1} - \overline{\beta}^{i} \right) \right]$$
$$\frac{V^{\frac{1}{3}}}{4M} \left(\vec{R}_{i-1} \cdot \vec{\nabla}_{i-1} U \left(\vec{R}_{i-1} \right) - \vec{R}_{i} \cdot \vec{\nabla}_{i} U \left(\vec{R}_{i} \right) \right) \right], \qquad (4.46)$$

com

$$H_{M}^{(rel)}\left(\vec{R}_{t}, \vec{R}_{t-1}; \beta\right) = \frac{1}{2M} \left[U\left(\vec{R}_{t}\right) + U\left(\vec{R}_{t-1}\right) \right] + \frac{mM}{2\beta^{2}\hbar^{2}} \left(\vec{R}_{t-1} - \vec{R}_{t}\right)^{2}.$$
 (4.47)

Denotamos ϵ_M e Π_M como os estimadores de energia e pressão. Eles nos permitem estimar os valores esperados da energia, onde seus erros dependem da magnitude de M. Na forma exata temos

$$E = \lim_{M \to \infty} \left\langle \epsilon_M \left(\left\{ \vec{R}_t \right\} \right) \right\rangle_M, \qquad (4.48)$$

$$P = \lim_{M \to \infty} \left\langle \Pi_M \left(\left\{ \vec{R}_t \right\} \right) \right\rangle_M.$$
(4.49)

Isso nos ilustra como podemos utilizar as relações termodinâmicas para obter estimadores para observáveis que não dependem só das posições. Também podemos utilizar este método para outros tipos de aproximações, para obter estimadores de as outras variáveis termodinâmicas não dependentes das posições

4.6 Estatística

Até agora, não se levou em consideração se as partículas são clássicas, bósons ou férmions. Dependendo do tipo de partículas há uma estatística que estas obedecem. Por enquanto os cálculos foram feitos para partículas que obedecem a estatística de Boltzmann. Para bósons (férmions) temos que levar em conta que as funções de onda por troca de partículas são simétricas (antissimétricas). Precisamos construir a MD que leve em conta a estatística das partículas. Para fazer isso lembremos que as funções de onda das partículas satisfazem

$$\Psi_s\left(\left\{\vec{R}_i\right\}\right) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\left\{\vec{P}\right\}} \left(\pm 1\right)^{n_P} \psi_s\left(\left\{\vec{P}\vec{R}_i\right\}\right),\tag{4.50}$$

onde $\{\hat{P}\}\$ são os operadores de permutação; +1 para bósons e -1 para férmions; o exponente n_P é o número de partículas que são permutadas com um operador \hat{P} . Incluindo as funções de onda acima na expressão (4.2), todas as possíveis permutações devem ser consideradas. Para fazer isso, basta fazer as permutações sobre as posições \vec{R}_0 ou \vec{R}_M

$$\rho\left(\vec{R}_{0}, \vec{R}_{M}; \beta\right) = \frac{1}{N!} \sum_{\{\hat{P}\}} (\pm 1)^{n_{p}} \rho\left(\vec{R}_{0}, \hat{P}\vec{R}_{M}; \beta\right)$$
(4.51)

com +1 para bósons e -1 para férmions. Utilizando o formalismo de IT temos também que as permutações podem ser feitas sobre as partículas em \vec{R}_t em qualquer "tempo" $t = n\tau$. Definindo um operador $\hat{Q}_{i,j}$ como

$$\hat{Q}_{i,j} = \begin{cases}
\hat{P}, & \text{se } i = j \\
\hat{I}, & \text{se } i \neq j
\end{cases} \quad \text{com } 0 \leq i \leq M \text{ e } 0 \leq j \leq M$$

$$= \hat{P}\delta_{i,j} + \hat{I} (1 - \delta_{i,j}), \quad (4.52)$$

onde \hat{I} é o operador identidade, temos que a MD para bósons (férmions) será

$$\rho_{B,F}\left(\vec{R}_{0},\vec{R}_{M};\beta\right) = \frac{1}{N!} \sum_{\left\{\hat{P}\right\}} (\pm 1)^{n_{P}} \int \rho\left(\vec{R}_{M-1},\hat{Q}_{i,M}\vec{R}_{M};\tau\right) \prod_{t=M-1}^{1} \int \rho\left(\vec{R}_{t-1},\hat{Q}_{i,t}\vec{R}_{t};\tau\right) \mathrm{d}^{3N}R_{t}$$

$$(4.53)$$

onde escolhemos um i qualquer para fazer as permutações com o sinal + (-) para bósons (férmions). Nosso caso trabalhamos com bósons.

Para estimar a soma sobre as permutações, fazemos um amostragem das possíveis permutações, e avaliamos a matriz densidade com simetria de Bose. O caso de férmions é mais delicado, uma vez que podemos obter sinais negativas. Entretanto não abordamos estes caso neste trabalho.

Capítulo 5

Analises de Resultados

Aqui apresentaremos os resultados obtidos com os métodos Variacional de Monte Carlo (VMC), Difusão Monte Carlo (DMC) e Integrais de Trajetória com Monte Carlo (PIMC). Comparamos os resultados obtidos com diferentes dados experimentais e mostramos que o acordo dos resultados com dados experimentais da literatura é muito bom. Também, explicaremos algumas limitações dos algoritmos e algumas possíveis soluções.

O potencial de interação entre partículas de He foi estudada com grade detalhe, tanto a nível teórico, como experimental; é uma das interações entre átomos melhor conhecida. Nós utilizamos o potencial proposto por Aziz no ano 1995[19], chamado HFD-B3-FCI1, que atualmente é um dos mais utilizados.

5.1 Resultados obtidos com o método VMC

Através do método Variacional de Monte Carlo (VMC) determinamos a função tentativa Ψ_T que posteriormente será empregada como função guia no método de *DMC*. Nesta seção mostramos também que tipo de resultado é possível de ser obtido. Para tanto calculamos as energias variacionais e descrevemos como elas são obtidas.



Figura 5.1: Energia variacional para a densidade $\rho = 29.40 \ nm^{-3}$, em função do parâmetro C, para três valores diferentes do parâmetro b. Podemos ver que o minimo de energia ocorre para os valores $C = 4.0\sigma^{-2}$ e $b = 1.1\sigma$.

5.1.1 As funções tentativas, sua minimização e energias variacionais

Na subseção 3.5 apresentamos a função de onda utilizada nosso trabalho. Ela tem a seguinte expressão

$$\Psi_T = \Psi_{NJ} = \Psi_J \prod_i^N e^{-\frac{C}{2} \left(\vec{r_i} - \vec{l_i}\right)^2} = \left[\prod_{i(5.1)$$

e depende de dois parâmetro, $b \in C$, que de certa forma estão relacionados com a distancia média entre partículas e a estrutura cristalina do ⁴He sólido¹. Como é possível esperar, os valores destas constantes mudam com a densidade do sistema, sendo necessário estimaraas para cada uma das densidades consideradas. A função de onda guia, com os valores ótimos de $b \in C$, minimiza a energia do sistema e dá sua melhor descrição. Para determinar estas constantes, implementamos o método variacional, calculando as energias para diferentes valores das constantes $b \in C$, e determinamos quais deles minimizam a energia. Na Fig.5.1 podemos ver como exemplo os gráficos da energia em função de C, para três valores diferentes de b, para uma densidade do ⁴He sólido igual a 29.40 nm^{-3} . O minimo de energia é obtido

¹Temos que lembrar, que na faze líquida a constante C é igual 0 devido as partículas não possuírem estrutura cristalina.

com os valores b = 1.1 e c = 4.0. Na tabela 5.1 apresentamos os valores obtidos para estes parâmetros para cada densidade considerada neste trabalho.

Tabela 5.1: Valores ótimos dos parâmetros da função de onda tentativa (5.1), que minimizam a energia do sistema no método *VMC*. Os valores de *b* e *C* são dados em múltiplos de σ e σ^{-2} respetivamente, com $\sigma = 2.556$ Å.

$\rho (nm^{-3})$	$b(\sigma)$	$C(\sigma^{-2})$
	líquido	
21.85	1.20	0
	Sólido	
29.40	1.10	4.0
30.60	1.10	4.5
31.02	1.08	5.0
32.51	1.09	5.0

Na tabela 5.2 apresento os resultados das energias obtidas a partir do método variacional, os quais compararemos mais adiante com aqueles obtidos com outros métodos.

$\rho (nm^{-3})$	E_{total} (K)			E_{cine}	$E_{cinética}$ (K)			ncial	# De Part.		
líquido											
21.86	-5.8	±	0.02	15.15	±	0.03	-20.98	±	0.02	180	
Sólido											
29.40	-5.02	±	0.01	25.46	\pm	0.02	-30.48	±	0.03	288	
30.60	-4.631	\pm	0.008	27.73	\pm	0.02	-32.36	\pm	0.02	288	
31.02	-4.364	\pm	0.008	28.18	\pm	0.02	-32.55	\pm	0.02	288	
32.52	-3.778	\pm	0.009	30.28	\pm	0.03	-34.06	\pm	0.03	288	

Tabela 5.2: Resultados das energias obtidos com o método VMC.

5.2 Resultados utilizando o método de DMC

O método de *difusão de Monte Carlo (DMC)* é iniciado utilizando um conjunto de M configurações dos átomos do sistema. Estas configurações podem ser construídas gerando as coordenadas das partículas de forma conveniente, mas para diminuir o tempo de convergência e para otimizar a simulação, podemos aproveitar a função de onda tentativa com os valores ótimos de $b \in C$. Para tanto, utilizamos o método de *Metropolis* para amostrar $|\Psi|^2$, e no equilibro obter as configurações necessárias².

Com as M configurações já obtidas podemos iniciar o cálculo como o método DMC. Mas, antes disso, devemos estimar os valores dos parâmetros técnicos do cálculo $\Delta \tau$, $\delta \lambda \in \omega_{thr}$ (ver capitulo 3), que garantirão uma boa estimativa das energias cinética e potencial, e um processo ótimo de combinação das configurações.

5.2.1 Estimativa dos parâmetros técnicos $\Delta \tau$, $\delta \lambda \in \omega_{thr}$

Como foi dito na subseção 3.1, no processo de evolução das configurações, ao passar de uma geração para outra, temos o parâmetro técnico $\Delta \tau$, que determina a difusão das partículas e taxa de aceitação das configurações propostas. Utilizamos um valor para $\Delta \tau$ que gere uma probabilidade de aceitação do 99 %. O valor que satisfaz esta condição é $\Delta \tau = 10^{-4}$. Este procedimento evita a necessidade de realizar a extrapolação dos resultados para $\Delta \tau \to 0$. Isto porque com este nível de aceitação as incertezas associadas ao valor finito de $\Delta \tau$ estão dentro das flutuações estatísticas do cálculo.

Para estimar a energia potencial utilizamos a seguinte expressão

$$\left\langle \hat{U} \right\rangle = \frac{\left\langle \hat{H}\left(1+\delta\lambda\right) \right\rangle - \left\langle \hat{H}\left(1-\delta\lambda\right) \right\rangle}{2\delta\lambda} + \mathcal{O}((\delta\lambda)^2), \tag{5.2}$$

que é uma aproximação de primeira ordem da derivada de $\langle \hat{H}(\lambda) \rangle$ com respeito a λ , em $\lambda = 1$, onde calculamos $\langle \hat{H}(\lambda) \rangle$ como uma média sobre o ensamble de configurações

$$\left\langle \hat{H}\left(\lambda\right)\right\rangle = \frac{\sum_{i=1}^{N_R} \omega\left(\vec{R}_i;\lambda\right) E_L\left(\vec{R}_i;\lambda\right)}{\sum_{i=1}^{N_R} \omega\left(\vec{R}_i\lambda\right)},\tag{5.3}$$

e a energia cinética é estimada da forma

$$\left\langle \hat{T} \right\rangle = \left\langle \hat{H}(1) \right\rangle - \left\langle \hat{U} \right\rangle$$

$$= \left\langle \hat{H}(1) \right\rangle - \frac{\left\langle \hat{H}(1+\delta\lambda) \right\rangle - \left\langle \hat{H}(1-\delta\lambda) \right\rangle}{2\delta\lambda} - \mathcal{O}((\delta\lambda)^2)$$
(5.4)

²Temos que levar em conta, que no método variacional as configurações entre uma amostragem e a imediatamente posterior, estão correlacionadas. Esta correlação não beneficia a simulação, afetando negativamente a amostragem do espaço de configurações. Por isso, devemos descartar diversas das configurações entre as que serão utilizadas para que esta correlação não exista ou que seja no minimo pequena.

Para determinar o valor ótimo de $\delta\lambda$ que garantisse uma boa estimativa das energias potencial e cinética, analisei o comportamento da energia cinética estimada para diversos valores de $\delta\lambda$. Como exemplo apresento o analise feita para a densidade 28.68 nm^{-3} . Temos que escolher um valor suficientemente pequeno de $\delta\lambda$, para obter uma boa estimativa da primeira derivada de $\langle \hat{H}(\lambda) \rangle$, mas também, temos que levar em conta as flutuações próprias da quantidade $\langle \hat{H}(\lambda) \rangle$.



Figura 5.2: (a) O gráfico apresenta a razão entre o número de configurações com alguns de seus três pesos iguais a zero e o número total de configurações, em função do número de gerações, para quatro valores de $\delta\lambda$. Podemos ver que a medida que aumentamos o valor de $\delta\lambda$ se gera mais configurações com alguns de seus pesos nulos são gerados, e além disso, eles surgem mas rapidamente. (b) Gráfico do comportamento da energia cinética, para o valor ótimo de $\delta\lambda$. Se observa que para este valor de $\delta\lambda$ a flutuação da energia tem um comportamento mais estável.

Por outro lado quanto maior for $\delta\lambda$, a diferença entre os três pesos de cada configuração serão maiores, aumentando probabilidade de ter configurações com alguns de seus pesos iguais a zero. Na Fig.5.2a podemos ver como o aumento de $\delta\lambda$ pode gerar um aumento no número de configurações com alguns de seus pesos nulos. Este tipo de configurações aumentam as flutuações na diferença $\langle \hat{H}(1 + \delta\lambda) \rangle - \langle \hat{H}(1 - \delta\lambda) \rangle$, utilizada para estimar a energia cinética (ver Eq.(5.4)). O motivo do aumento da flutuação na diferença $\langle \hat{H}(1 + \delta\lambda) \rangle - \langle \hat{H}(1 - \delta\lambda) \rangle$, se deve ao fato de que nas avaliações das quantidades $\langle \hat{H}(1 + \delta\lambda) \rangle e \langle \hat{H}(1 - \delta\lambda) \rangle$ não é utilizado o mesmo grupo de configurações. Para entender isso, podemos ver a expressão (5.3); se para um certo λ , temos $n_R(\lambda)$ pesos nulos, para a estimativa da energia associada a este λ temos em realidade $M_R(\lambda) = N_R - n_R(\lambda)$ configurações. As configurações com pesos nulos não participaram na estimativa da energia associadas a este λ , aumentando a flutuação na avaliação da energias cinética e potencial.

Fazendo esta analise para cada uma das densidades consideradas, obtivemos que para valores de $\delta\lambda$ entre $[1 \times 10^{-4}, 5 \times 10^{-4}]$, podemos minimizar a geração de configurações com alguns de seus pesos nulos. Com um ajuste criterioso de E_T (ver seção 3.4) e coma escolha do parâmetro $\omega_{thr} = 0.3$, é possível obter boas estimativas das energias cinética e potencial. Na Fig.5.2b apresentamos o comportamento da energia cinética para um o valor ótimo de $\delta\lambda$.

5.2.2 Resultados

Utilizamos 1400 configurações no inicio do cálculo. No equilíbrio, mantivemos o tamanho da população ao redor de 1150 configurações. Na fase sólida os cálculos foram feitos considerando a uma estrutura hcp³. Para cada uma das densidades consideradas, os parâmetros utilizados na função de onda guia foram ajustados adequadamente, para evitar flutuações excessivas do peso das configurações.

O processo utilizado para estimar os valores médios das quantidades de interesse foi o seguinte:

- Descartamos as configurações até que o equilibro seja atingido.
- A partir deste ponto calculamos a quantidade de interesse para todas as configurações de uma dada geração,
- Calculamos os valores médios formando blocos, com médias 20-40 valores da grandeza de interesse. Isto é feito para eliminar as correlações que existem entre populações separados por "tempos" curtos entre elas, e assim poder estimar de forma confiável os erros estatísticos a elas associados

Como exemplo, apresentamos na Fig 5.3 os gráficos das energias e do número total de configurações N_w em função do número de gerações ("tempo") da simulação, para a densidade $\rho = 29.40 \ nm^{-3}$. Nestes gráficos temos resultados das grandezas indicados em cada bloco de 40 valores. Neste caso podemos ver dos gráficos de energia que o sistema atinge o equilíbrio ao redor da geração 2300, a partir dessa geração calculamos os valores médios das quantidades de interesse. No gráfico 5.3d podemos ver que o número de configurações N_W no inicio diminui

 $^{^3\}mathrm{Esta}$ é a estrutura que tem sido observada experimentalmente no 4He na fase solida.



Figura 5.3: Gráfico dos resultados obtidos com DMC para a densidade $\rho = 29.40 \ nm^{-3}$, eles são feitos em função do número de gerações ou de novas configurações geradas em cada passo da simulação.

suavemente até atingir o equilíbrio, esta diminuição é a desejada, uma vez que assim estamos eliminando as configurações com maiores componentes de estados excitados.

No gráfico 5.3d podemos ver, como no equilibro o número de configurações N_W é estável ao redor de 1150, com um desvio de apenas do 4 %, graças a o método utilizado para ajustar a energia trial E_T (ver subseção 3.4). O N_W apresenta diferentes mudanças em sua amplitude de oscilação, isto é devido aos reajustes feitos nos parâmetros utilizados para ajustar E_T em diferentes estágios da simulação e garantir que a população se mantenha em média estável.



Figura 5.4: Gráficos das energia obtidas com os métodos DMC e VMC, em função da densidade. Podemos ver como a energia total obtida com o método VMC é maior que do método DMC, uma vez que no método VMC calculamos as energias com a função Ψ_T que possui componentes de estados excitados, obtendo-se uma energia total maior que do estado fundamental, a qual é calculada com o método DMC.

Na tabela 5.3 e na Fig.5.4 apresentamos os resultados obtidos com os métodos DMC e VMC para cada uma das densidades avaliadas. No gráfico 5.4a vemos que a energia obtida com o método VMC é maior que do método DMC, uma vez que no método VMC calculamos as energias com a função Ψ_T , que possui componentes de estados excitados, obtendo-se uma energia total maior que do estado fundamental, que foi calculada com o método DMC. Isto evidência o filtragem de estados excitados, feito pelo método DMC, até ficar somente com o estado fundamental. Também podemos ver, que qualitativamente, o comportamento da

Tabela 5.3: Resultados obtidos com o método de difusão. A estrutura considerada na fase sólida foi hcp.

ρ (Å ⁻³)	E_{total}			$E_{cin{\'e}tica}$			E_{μ}	potenc	# De Part.		
				líquido							
0.02185	-7.174	±	0.099	14.20	±	0.49	-21.38	±	0.49	180	
				Sólido							
0.02940	-5.98	±	0.07	25.68	\pm	0.60	-31.67	±	0.60	288	
0.03060	-5.54	\pm	0.05	27.13	\pm	0.39	-32.66	\pm	0.039	288	
0.03102	-5.15	\pm	0.15	28.23	\pm	0.40	-33.52	\pm	0.41	288	
0.03251	-4.75	\pm	0.17	30.58	\pm	0.68	-35.33	±	0.70	288	

energias do método VMC, é similar ao do DMC. Que nos indica que a função guia Ψ_T , descreve qualitativamente bem o 4He sólido.

Na Fig.5.5 mostramos, que dentro do erro experimental, os valores obtidos para as energias cinética na fase sólida, concordam com os dados experimentais achados nas referencias [20, 21, 22, 23]. Isto indica que o método DMC, é capaz de obter resultados satisfatórios da energia cinética do estado fundamental do ⁴He sólido.



Figura 5.5: Comparação dos resultados da energia cinética obtidos com o método *DMC* com dados experimentais achados nas referencias [20, 21, 22, 23]. Se pode ver que os resultados da simulação concordam com os dados experimentais, dentro do erro experimental.

5.3 Resultados obtidos com o método PIMC

O método de *integrais de trajetórias de Monte Carlo* (do inglês *PIMC*) envolve inicialmente a construção das matrizes densidade nas temperaturas de 20, 40, e 80 K, através do método "squarer" que foi apresentado na subseção 4.3.2. Com elas avaliamos as energias nas temperaturas de 1 e 2 K, em função da densidade, utilizando para cada uma 72 duas partículas em uma estrutura cristalina *hcp*. Cada partícula tinha associado polímeros compostos de 40 monômeros, que é um número adequado de monômeros, o suficiente para fazer um bom amostragem do espaço de trajetórias, com uma boa estimativa das quantidades de interesse. Também tentamos obter dados para a temperatura de 0.5 K, mas não se conseguiu atingir o equilíbrio. No momento não podemos dizer com certeza se é devido a uma limitação do algoritmo ou se precisamos uma melhor aproximação da matriz densidade para temperaturas menores de 1 K. Nós fizemos os cálculos considerando as partículas tanto como bósons, como seguindo a estatística de Boltzmann o que nos permitiu observar a relevância da simetria das partículas nestas temperaturas. Em seguida apresentaremos os resultados obtidos e as análises feitas em diversas densidades e comparamos os resultados obtidos com aqueles do método DMC e com dados experimentais.

5.3.1 Resultados

Para começar, falaremos sobre a relevância da simetria das partículas nas temperaturas que consideramos. Na tabela 5.4 estão os resultados das energias obtidas considerando as partículas tanto como bóson, como seguindo a estatística de Boltzmann, para as temperaturas de 1 e 2 K. Na Fig.5.6 temos os gráficos das energias em função da densidades, para a temperatura de 1 K.

Da Fig.5.6c, vemos que para as densidades na fase sólida, os valores da energia cinética são os mesmos ao considerar as partículas como obedecendo a estatística de Boltzamann e como bósons. Este fato sugere que os efeitos de troca não são tão importantes na fase sólida nas temperaturas consideradas, relativamente altas à temperatura crítica da *supersolidez* (0.2 K). Mas, para a densidade na fase líquida notamos um pequena diferença; neste caso, temos que a simetria bosônica das partículas se faz evidente, devido estaremos em uma temperatura menor que a temperatura crítica da *superfluidez* (2.17 K). Nesta situação há uma *condensação de Bose-Einstein*, onde as partículas condensadas vão para o estado de menor momento, diminuindo a energia cinética do sistema.

Em seguida comparamos os resultados obtidos com os métodos PIMC e DMC. Na Fig.5.7,



(c) Energia Cinética.

Figura 5.6: Gráficos das energias, para 1 K considerando as partículas tanto obedecendo a estatística de Boltzmann como sendo bósons. Estes resultados foram obtidos para 180 partícula para na fase líquida e 288 partículas na fase sólida, com uma estrutura hcp.

apresentamos os gráficos das energias em função da densidade para os resultados obtidos para 1 e 2 K, e fazemos uma comparação destes com os resultados obtidos com o método DMC. Podemos ver que o comportamento dos resultados das energias obtidos com o método DMC, esta acordo com os resultados do método PIMC. Isto indica, que apesar de não ter sido possível estimar as energias para as temperaturas menores a um 1 K eles nos indicam que o método DMC pode ser utilizado para fazer uma boa estimativa da energias do sistema na temperatura de 0 K. Na Fig.5.8 comparamos os resultados obtidos para a energia cinética com os dados experimentais achados na literatura [20, 21, 22, 23]. Vemos como os resul-



(c) Energia cinética.

Figura 5.7: Nesta figura apresentamos os gráficos dos resultados das energias, obtidos com os métodos PIMC e DMC. Se pode ver que os resultados obtidos com o método DMC, concordam com os resultados obtidos com o método PIMC, dentro do erro estatístico.

tados obtidos para esta grandeza concordam, dentro do erro experimental, com os dados experimentais.



Figura 5.8: Comparação dos resultados da energia cinética, obtidos como os métodos *PIMC* e DMC, comparados com dados experimentais das referencias [20, 21, 22, 23]. Vemos que os resultados obtidos nas simulações concordam com os dados experimentais, dentro de seus erros.

Tabela 5.4: Resultados obtidos com o método PIMC, considerando as partículas tanto como bóson, como seguindo a estatística de Boltzmann. Estes resultados foram obtidos com uma simulação feita para 72 partículas, em uma estrutura hcp. Cada partícula tinha associado um polímero composto de 40 monômeros.

$\rho (nm^{-3})$	T(K)	Tipo de Sim.	E_{total} (K)			E_{cine}	etica	(K)	$E_{potencial}$ (K)		
Líquido											
	9 K	Boltz.	-6.1	±	0.1	16.2	±	0.1	-22.32	±	0.03
	2 K	Bóson	-6.3	\pm	0.4	16.0	\pm	0.5	-22.3	\pm	0.1
21.85											
	1 IZ		-6.7	\pm	0.2	15.6	\pm	0.2	-22.27	\pm	0.02
	1 K	Bóson	-7.2	\pm	0.2	14.9	\pm	0.3	-22.18	\pm	0.04
Sólido											
20.40		Boltz.	-6.3	±	0.3	25.5	±	0.2	-31.8	±	0.10
29.40		Bóson	-6.3	\pm	0.2	25.5	\pm	0.2	-31.81	\pm	0.03
30.60		Boltz.	-5.6	\pm	0.2	27.6	\pm	0.2	-33.13	\pm	0.06
	ΩK	Bóson	-6.2	\pm	0.2	27.2	\pm	0.2	-33.31	\pm	0.04
21 00	2 K	Boltz.	-6.0	\pm	0.2	27.7	\pm	0.2	-33.70	\pm	0.05
31.02		Bóson	-5.3	\pm	0.1	28.26	\pm	0.08	-33.51	\pm	0.07
32.51		Boltz.	-5.3	\pm	0.2	30.2	\pm	0.2	-35.50	\pm	0.05
		Bóson	-4.6	\pm	0.2	30.7	\pm	0.1	-35.3	\pm	0.10
29.40		Boltz.	-6.6	\pm	0.1	25.4	\pm	0.2	-31.97	\pm	0.04
		Bóson	-6.5	\pm	0.2	25.4	\pm	0.3	-31.86	\pm	0.06
30.60		Boltz.	-6.2	\pm	0.2	27.1	\pm	0.3	-33.34	\pm	0.09
	1 K	Bóson	-6.1	\pm	0.2	27.1	\pm	0.1	-33.26	\pm	0.03
31 09	1 11	Boltz.	-5.4	\pm	0.1	28.1	\pm	0.1	-33.53	\pm	0.01
01.02		Bóson	-6.14	\pm	0.09	27.83	\pm	0.09	-33.97	\pm	0.04
32 51		Boltz.	-5.3	\pm	0.2	30.1	\pm	0.2	-34.44	\pm	0.07
02.01		Bóson	-5.39	\pm	0.09	30.1	\pm	0.2	-35.7	\pm	0.1

Capítulo 6

Conclusões

6.1 Comentários finais

Neste trabalho realizamos um estudo da energia cinética de um sistema formado por átomos de ${}^{4}He$. Através da implementação do teorema de Hellmann-Feynman no método de DifusãoMonte Carlo, conseguimos avaliar as energias cinética e potencial do ${}^{4}He$, sem nenhuma aproximação adicional. A utilização do método DMC com multi-pesos permite manter uma única população no transcurso da simulação para o calculo das quantidades de interesse, o que diminui a flutuação das energias cinética e potencial que avaliamos. Os resultados obtidos para a energia cinética concordam com dados experimentais da literatura dentro do erro experimental, mostrado que o Método de Difusão Monte Carlo é um método eficiente para este tipo de estudos, descrevendo adequadamente o sistema.

Com o método de Integrais de Trajetória Pelo Método Monte Carlo logramos obter as energias do ⁴He sólido para as temperaturas de 1 e 2 K. Estes valores concordam com os obtidos com o Método de Difusão Monte Carlo, dentro do erro estatístico, corroborando que o método de Difusão Monte Carlo, nós permite dar uma boa descrição deste sistema. Mas, não foi possível convergir os sistema para temperaturas menores a 1 K; no momento não se pode afirmar qual é o motivo disto, possivelmente possa ser uma inadequada aproximação da Matriz Densidade ou mais possivelmente uma limitação do método.

Nas temperaturas de 1 e 2 K, para as densidades da fase sólida, não se viu uma mudança notória no comportamento das energias ao considerar as partículas como obedecendo a estatística de Boltzmann ou Bose. Como já mencionado, este é o comportamento esperado, dado que só para temperaturas menores à temperatura crítica da supersolidez, $T_c = 0.2$ K, haveria a formação de um condensado de Bose-Einstein pelos átomos do ⁴He sólido. Na fase

líquida, se viu que a energia cinética das partículas com simetria de Bose é menor que aquela onde esta simetria não é satisfeita. Esta situação, é esperada, dado que as temperaturas consideradas são menores que a temperatura crítica da superfluidez, $T_c = 2.17$ K, onde os átomos de ⁴He formam um condensado de Bose-Einstein, e as partículas condensadas vão para o estado de menor momento.

6.2 Perspectivas

No método de *Difusão Mote Carlo*, como vimos, para garantir uma boa estimativa das energias cinética e potencial, é desejável que a população de configurações utilizada nos cálculos mantenha-se estável. A procura do ajuste adequado dos parâmetros de simulação pode ser um trabalho dispendioso que pode levar um bom tempo. Assim, aprimoramentos metodológicos são sempre valiosos e em certa situações necessários, por exemplo em simulações que envolvam férmions. Um possível desenvolvimento do método consistiria em combinar as configurações com pesos menor a ω_{thr} , com as de maior peso, o que seria mais eficiente, do que a combinação de configurações de pesos menores a ω_{thr} . Este novo procedimento poderia evitar ainda mais a existência de configurações com pesos nulos, o que há diminuir as flutuações nas energias cinética e potencial.

No método de Integrais de Trajetória pelo Método de Monte Carlo, não conseguimos equilibrar o sistema para temperaturas menores a 1 K, no momento não temos certeza a que se deve isto. Por um lado temos que a medida que diminuímos a temperatura do sistema, a amostragem do espaço de trajetórias torna-se mais delicada, aumentando consideravelmente o número de passo necessários para avaliar as quantidades de interesse. Para utilizamos um número de monômeros pequeno e diminuir o tempo de cálculo, precisamos construir uma matriz densidade de menor temperatura, com um $\Delta \tau$ maior, onde talvez a aproximação da matriz densidade (ver seção 4.3.2) pode não ser a mais indicada. Uma possível solução a esta dificuldade seria a de propor uma nova aproximação para construir a Matriz Densidade, que nos permitiria estudar o ⁴He sólido em temperaturas ao redor da temperatura crítica $T_c = 0.2$ K da fase super sólida.

Um outro aspecto que seria desejável no estudo da energia cinética dos sistemas formados por átomos de hélio seria o de examinar em pormenores o efeito de tamanho finito em nossos resultados. Este aspecto entre outros é objeto de nossa atenção no momento, pois acreditamos que o estudo desta grandeza poderá ajudar na compreensão destes fascinantes sistemas que são os formados por átomos de hélio.

Referências Bibliográficas

- G. V. Chester. Speculations on bose-einstein condensation and quantum crystals. *Phys. Rev. A*, 2(1):256–258, Jul 1970.
- [2] E. Kim and M. H. W. Chan. Observation of Superflow in Solid Helium. Science, 305(5692):1941–1944, September 2004.
- [3] E. Kim and M. H. W. Chan. Probable observation of a supersolid helium phase. *Nature*, 427(6971):225–227, January 2004.
- [4] E. Kim and M. H. W. Chan. Observation of Non-Classical Rotational Inertia in Solid ⁴He Confined in Porous Gold. *Journal of Low Temperature Physics*, 138(3):859–864, February 2005.
- [5] E. Kim and M. H. W. Chan. Supersolid helium at high pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 97(11):115302, Sep 2006.
- [6] Jan Tobochnik Peter J. Reynolds and Harvey Gould. Diffusion quantum monte carlo. Computers in Physics, 4(6):662–668, 1990.
- Sebastian Ujevic and S. A. Vitiello. Analysis of the contributions of three-body potentials in the equation of state of [sup 4]he. The Journal of Chemical Physics, 119(16):8482– 8491, 2003.
- [8] C. J. Umrigar, M. P. Nightingale, and K. J. Runge. A diffusion monte carlo algorithm with very small time-step errors. *The Journal of Chemical Physics*, 99(4):2865–2890, 1993.
- [9] M. H. Kalos, D. Levesque, and L. Verlet. Helium at zero temperature with hard-sphere and other forces. *Phys. Rev. A*, 9(5):2178–2195, May 1974.

- [10] Silvio A. Vitiello and Paula A. Whitlock. Green's-function monte carlo algorithm for the solution of the schrödinger equation with the shadow wave function. *Phys. Rev. B*, 44(14):7373–7377, Oct 1991.
- [11] Mark E. Tuckerman. Statistical Mechanics: Theory and Molecular Simulation. Oxford, 2010.
- [12] D. M. Ceperley and E. L. Pollock. Path-integral computation of the low-temperature properties of liquid ⁴he. Phys. Rev. Lett., 56(4):351–354, Jan 1986.
- [13] Masuo Suzuki. Generalized trotter's formula and systematic approximants of exponential operators and inner derivations with applications to many-body problems. *Communications in Mathematical Physics*, 51:183–190, 1976. 10.1007/BF01609348.
- [14] H. F. Trotter. On the product of semi-groups of operators. Proceedings of the American Mathematical Society, 10(4):pp. 545-551, 1959.
- [15] D. M. Ceperley. Path integrals in the theory of condensed helium. Rev. Mod. Phys., 67(2):279–355, Apr 1995.
- [16] A. D. Klemm and R. G. Storer. The structure of quantum fluids: helium and neon. Australian Journal of Physics, 26:43-+, February 1973.
- [17] R. G. Storer. Radial distribution function for a quantum plasma. Phys. Rev., 176(1):326– 331, Dec 1968.
- [18] R. G. Storer. Path-integral calculation of the quantum-statistical density matrix for attractive Coulomb forces. 9(6):964–970, June 1968.
- [19] Ronald A. Aziz, Alec R. Janzen, and Michael R. Moldover. Ab Initio calculations for helium: A standard for transport property measurements. Phys. Rev. Lett., 74:1586– 1589, Feb 1995.
- [20] R. O. Hilleke, P. Chaddah, R. O. Simmons, D. L. Price, and S. K. Sinha. Momentum density of hcp ⁴He. *Phys. Rev. Lett.*, 52:847–850, Mar 1984.
- [21] S. O. Diallo, J. V. Pearce, R. T. Azuah, and H. R. Glyde. Quantum momentum distribution and kinetic energy in solid ⁴He. *Phys. Rev. Lett.*, 93:075301, Aug 2004.

- [22] Simmons R. O. Blasdell R. C., Ceperley D. M. Neutron and PIMC determination of the longitudinal momentum distribution of HCP, BCC and normal liquid ⁴He. Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, 48(1-2):433–437, 1993.
- [23] M. A. Adams, J. Mayers, O. Kirichek, and R. B. E. Down. Measurement of the kinetic energy and lattice constant in hcp solid helium at temperatures 0.07–0.4 k. *Phys. Rev. Lett.*, 98:085301, Feb 2007.
- [24] Sébastien Balibar and Frederic Caupin. Supersolidity and disorder. Journal of Physics: Condensed Matter, 20(17):173201, 2008.
- [25] P. A. Whitlock, M. H. Kalos, G. V. Chester, and D. M. Ceperley. Properties of the hcp phase of *he4*. *Phys. Rev. B*, 21(3):999, Feb 1980.
- [26] D. Aleinikava, E. Dedits, A. B. Kuklov, and D. Schmeltzer. Mechanical and superfluid properties of dislocations in solid He4. ArXiv e-prints, December 2008.
- [27] P. A. Whitlock, D. M. Ceperley, G. V. Chester, and M. H. Kalos. Properties of liquid and solid *he4. Phys. Rev. B*, 19(11):5598–5633, Jun 1979.
- [28] A. F. Andreev and I. M. Lifshitz. Quantum Theory of Defects in Crystals. Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics, 29:1107, 1969.
- [29] C. N. Yang. Concept of off-diagonal long-range order and the quantum phases of liquid he and of superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, 34(4):694–704, Oct 1962.
- [30] X. Lin, A. C. Clark, and M. H. W. Chan. Probable heat capacity signature of the supersolid transition. *Nature*, 449(7165):1025–1028.
- [31] Massimo Boninsegni, Nikolay Prokof'ev, and Boris Svistunov. Superglass phase of ⁴He. Phys. Rev. Lett., 96(10):105301, Mar 2006.
- [32] S. Balibar. The enigma of supersolidity. Nature, 464(7286):176–182, 2010. cited By (since 1996) 5.
- [33] Anthony J. Leggett. Nobel lecture: superfluid ³He : the early days as seen by a theorist. *Rev. Mod. Phys.*, 76(3):999, Dec 2004.
- [34] W. M. Saslow. Microscopic and hydrodynamic theory of superfluidity in periodic solids. *Phys. Rev. B*, 15(1):173–186, Jan 1977.

- [35] Andrey Penzev, Yoshinori Yasuta, and Minoru Kubota. Annealing effect for supersolid fraction in ⁴He. Journal of Low Temperature Physics, 148:677–681, 2007. 10.1007/s10909-007-9452-4.
- [36] Nikolay Prokof'ev and Boris Svistunov. Supersolid state of matter. Phys. Rev. Lett., 94(15):155302, Apr 2005.
- [37] Nikolay Prokof'ev. What makes a crystal supersolid? Advances in Physics, 56(2):381–402, 2007.
- [38] P C Main, C W Kiewiet, W T Band, J R Hook, D J Sandiford, and H E Hall. Superfluid density and viscosity of 3 He-a and b. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 9(15):L397, 1976.
- [39] Sébastien Balibar. Supersolidity and superfluidity. Contemporary Physics, 48(1):31–39, 2007.
- [40] James Day, Oleksandr Syshchenko, and John Beamish. Intrinsic and dislocation-induced elastic behavior of solid helium. *Phys. Rev. B*, 79(21):214524, Jun 2009.
- [41] Y. Imry and M. Schwartz. On the possibility of bose-einstein condensation in a solid. Journal of Low Temperature Physics, 21:543–556, 1975. 10.1007/BF01141609.
- [42] L. Reatto. Bose-einstein condensation for a class of wave functions. Phys. Rev., 183(1):334–338, Jul 1969.
- [43] J. E. Berthold, R. W. Giannetta, E. N. Smith, and J. D. Reppy. Determination of the ³He superfluid-density tensor for the *a* and *b* phases. *Phys. Rev. Lett.*, 37(17):1138–1141, Oct 1976.
- [44] A. J. Leggett. Can a solid be "superfluid"? Phys. Rev. Lett., 25(22):1543–1546, Nov 1970.
- [45] M. Boninsegni, A. B. Kuklov, L. Pollet, N. V. Prokof'ev, B. V. Svistunov, and M. Troyer. Fate of vacancy-induced supersolidity in ⁴He. *Phys. Rev. Lett.*, 97(8):080401, Aug 2006.
- [46] Davide Emilio Galli and Luciano Reatto. Solid ⁴He and the supersolid phase: from theoretical speculation to the discovery of a new state of matter? —a review of the past and present status of research—. Journal of the Physical Society of Japan, 77(11):111010, 2008.

- [47] Mario Liu. Two possible types of superfluidity in crystals. Phys. Rev. B, 18(3):1165– 1176, Aug 1978.
- [48] Oliver Penrose and Lars Onsager. Bose-einstein condensation and liquid helium. Phys. Rev., 104(3):576–584, Nov 1956.
- [49] Bryan K. Clark and D. M. Ceperley. Off-diagonal long-range order in solid ⁴He. Phys. Rev. Lett., 96(10):105302, Mar 2006.
- [50] Y. Aoki, J. C. Graves, and H. Kojima. Oscillation frequency dependence of nonclassical rotation inertia of solid ⁴he. Phys. Rev. Lett., 99(1):015301, Jul 2007.
- [51] S. A. Vitiello, K. J. Runge, G. V. Chester, and M. H. Kalos. Shadow wave-function variational calculations of crystalline and liquid phases of *he4. Phys. Rev. B*, 42(1):228– 239, Jul 1990.
- [52] S. A. Vitiello. Efficient implementation of the Hellmann–Feynman theorem in a diffusion monte carlo calculation. *The Journal of Chemical Physics*, 134(5):054102, 2011.
- [53] Nicholas Metropolis, Arianna W. Rosenbluth, Marshall N. Rosenbluth, Augusta H. Teller, and Edward Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, 21(6):1087–1092, 1953.
- [54] M.H. Kalos. Energy of a simple triton model. Nuclear Physics A, 126(3):609 614, 1969.
- [55] Peter J. Reynolds, David M. Ceperley, Berni J. Alder, and William A. Lester. Fixednode quantum monte carlo for molecules[sup a) b)]. The Journal of Chemical Physics, 77(11):5593–5603, 1982.
- [56] Nicholas Metropolis and S. Ulam. The monte carlo method. Journal of the American Statistical Association, 44(247):pp. 335–341, 1949.
- [57] M. H. Kalos. Monte carlo calculations of the ground state of three- and four-body nuclei. *Phys. Rev.*, 128(4):1791–1795, Nov 1962.
- [58] E. L. Pollock and D. M. Ceperley. Simulation of quantum many-body systems by pathintegral methods. *Phys. Rev. B*, 30(5):2555–2568, Sep 1984.
- [59] R. P. Feynman. Quantum Mechanics and Path Integrals. MacGraw-Hill, 1965.
- [60] Hans De Raedt and Bart De Raedt. Applications of the generalized trotter formula. *Phys. Rev. A*, 28(6):3575–3580, Dec 1983.
- [61] M. Celli, M. Zoppi, and J. Mayers. Kinetic energy of ⁴He along the t = 6.1 k isotherm. *Phys. Rev. B*, 58:242–247, Jul 1998.
- [62] S. O. Diallo, J. V. Pearce, R. T. Azuah, O. Kirichek, J. W. Taylor, and H. R. Glyde. Bose-einstein condensation in solid ⁴He. *Phys. Rev. Lett.*, 98:205301, May 2007.