



Vinicius Zampronio Pedroso

Descrição Variacional de Sistemas Formados por Átomos de ^4He

Campinas, 07 de agosto de 2014



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA *Gleb Wataghin*

Vinicius Zampronio Pedroso

Descrição Variacional de Sistemas Formados por Átomos de ^4He

Dissertação apresentada ao Instituto de Física *Gleb Wataghin* da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para 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

Vinicius Zampronio Pedroso, e orientado
pelo Prof. Dr. Silvio Antonio Sachetto Vitiello.



Campinas, 2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Valkíria Succi Vicente - CRB 8/5398

P343d Pedroso, Vinicius Zampronio, 1989-
 Descrição variacional de sistemas formados por átomos de 4He / Vinicius
 Zampronio Pedroso. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

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

 1. Função de onda sombra. 2. Método variacional de Monte Carlo. 3. Bósons.
 I. Vitiello, Silvio Antonio Sachetto, 1950-. II. Universidade Estadual de Campinas.
 Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Variational description of systems made of 4He atoms

Palavras-chave em inglês:

Shadow wave function

Variational Monte Carlo method

Bosons

Área de concentração: Física

Titulação: Mestre em Física

Banca examinadora:

Silvio Antonio Sachetto Vitiello [Orientador]

Ladir Cândido da Silva

Ricardo Luis Doretto

Data de defesa: 07-08-2014

Programa de Pós-Graduação: Física

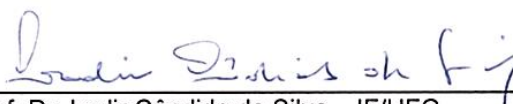


MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE VINÍCIUS ZAMPRÔNIO PEDROSO - RA 072618 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 07 / 08 / 2014.

COMISSÃO JULGADORA:



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



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



Prof. Dr. Ricardo Luis Doretto – DFMC/IFGW/UNICAMP

Abstract

We present a trial wave function to describe systems formed from ^4He atoms. This function is able to describe the system in the liquid and solid phases, it is translationally invariant and satisfies the Bose-Einstein statistics. This wave function depends on a set of auxiliary variables integrated all over the space and favors the exchange between particles, mainly at higher densities where it is more important. We also calculated the equation of state and the pair distribution function of the liquid and solid phases of the system and results are in good agreement with the experimental data.

Resumo

Apresentamos uma função de onda tentativa para descrever sistemas de átomos de ^4He . Esta função é capaz de descrever o sistema nas fases sólida e líquida, é translacionalmente invariante e satisfaz a estatística de Bose-Einstein. A função proposta depende de um conjunto de variáveis auxiliares integradas em todo o espaço e favorece os processos de troca de partículas, principalmente para densidades mais altas onde ela é importante. Calculamos a equação de estado e a função de distribuição radial das fases líquida e sólida do sistema e obtivemos um ótimo acordo com dados experimentais.

Sumário

Abstract	vi
Resumo	vii
1 Introdução	1
1.1 O Sistema Físico	1
2 O Sistema Formado por Átomos de ^4He e sua Descrição	7
2.1 O Hamiltoniano do Sistema	7
2.2 Pequeno Histórico de Teorias Variacionais	9
2.2.1 Os Termos de Jastrow	10
2.2.2 Funções de Onda de Nossanow-Jastrow	13
2.3 Função de Onda Sombra com Kernel Simétrico (SKS)	14
2.3.1 Integrais de Caminho de Feynman: Uma Motivação da Função de onda Sombra	16
2.4 Função de onda Sombra na Literatura	18
3 Propriedades Físicas do Sistema	20
3.1 Energia Variacional	20

3.2	Equação de Estado	22
3.3	Função de Distribuição de Pares	24
3.4	Fração de Condensado	25
4	Métodos	28
4.1	Condições Periódicas de Contorno e o Método da Mínima Imagem	28
4.2	Simulações	30
4.3	Energia Variacional	31
4.3.1	Equação de Estados e Densidades de Solidificação e Fusão	32
4.4	Função de Distribuição Radial	33
5	Resultados	34
5.1	Energia Variacional e a Equação de Estado	35
5.2	Função de Distribuição de Pares	40
6	Conclusão	44
7	Apêndices	46
A	Referências	53

Dedico este trabalho aos meus avós
Irma, José, Adaltiva e Waldemar.

Se enxerguei tão longe, foi por que me apoiei em ombros de gigantes.

Isaac Newton

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar ao meu orientador Silvio Vitiello pela paciência, pela atenção e também por me ensinar muito, senão tudo, do que eu sei sobre o assunto. Agradeço também à minha família, em especial aos meus pais Márcia e Júnior, e à minha tia Rita, pelo amor e carinho, e também pelo suporte financeiro. Sou grato também ao meu irmão Vitor e à Alice, pela ajuda, pelas dicas, amizade e companhia ao longo desta e de muitas outras jornadas. Também não há como esquecer de meus amigos, em especial a Marília, a Lina, o Luiz Paulo, o Mário, o Cláudio, e o Leonardo, que também me escutaram e me ajudaram a esporecer e seguir em frente. Agradeço também ao meu amigo Danilo por me ajudar com as figuras, e ao CNPq por investir em minha pesquisa.

Lista de Figuras

1.1	Diagrama de fases do ^4He (from J. C. Group, Cornell)	3
1.2	Densidade do ^4He em função da temperatura[2].	4
1.3	Calor específico do ^4He à sua própria pressão de vapor em função da temperatura[3].	4
2.1	Potenciais interatômicos para o ^4He em função da distância relativa entre dois átomos. A linha contínua representa o potencial de Aziz e colaboradores [4], e a linha pontilhada o potencial de Lennard-Jones.	10
2.2	Fator de Jastrow com Pseudo-Potencial de McMillan.	12
2.3	Interação entre polímeros com 4 monômeros, e a interpretação da variável sombra como o centro de massa do polímero.	17
4.1	Condições periódicas de contorno aplicadas a um sistema bidimensional com 4 partículas. Note o método da mínima imagem sendo aplicado às partículas circuladas[21].	29
5.1	Energia de Ligação por partícula comparadas entre as funções de onda $SKS + M(S)$, $SKS + A(S)$ e resultados experimentais[24,25].	38

5.2	<i>Energia de Ligação por partícula comparadas entre as funções de onda $SKS + A(S)$ e a de MacFarland e colaboradores[13].</i>	39
5.3	<i>Equação de estado, sendo a linha vermelha para o líquido e a azul para o sólido.</i>	41
5.4	<i>Distribuição de pares em função da densidade para os átomos de ^4He na fase líquida.</i>	41
5.5	<i>Distribuição de pares em função da densidade para as variáveis auxiliares na fase líquida.</i>	42
5.6	<i>Distribuição de pares em função da densidade para os átomos de ^4He na fase sólida.</i>	42
5.7	<i>Distribuição de pares em função da densidade para as variáveis auxiliares na fase sólida.</i>	43

Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros do potencial de Aziz[4].	9
5.1	Parâmetros Variacionais da função de onda $SKS + M(S)$ para diferentes densidades do sólido e do líquido	35
5.2	Parâmetros Variacionais para a função de onda $SKS + A(S)$ para diferentes densidades do sólido e do líquido.	35
5.3	Energias variacionais para a função de onda $SKS + A(S)$ em função da densidade.	37
5.4	Energias variacionais para a função de onda $SKS + M(S)$ em função da densidade.	37
5.5	Coeficientes da equação de estado do líquido.	40
5.6	Coeficientes da equação de estado do sólido.	40
5.7	Densidades de solidificação e de fusão.	40

Introdução

1.1 O Sistema Físico

O elemento químico Hélio (He) é um dos mais leves da tabela periódica apresentando dois isótopos, o ^4He composto por 2 prótons, 2 nêutrons e 2 elétrons, e o ^3He que possui um nêutron a menos. O ^3He pode ser pensado como uma partícula de *spin* semi-inteiro sendo assim um férmion, e o ^4He como uma partícula de *spin* inteiro sendo um bóson. Neste trabalho, estudaremos líquidos e sólidos formados por átomos de ^4He , elemento que foi descoberto na atmosfera solar em 1868, através da observação de uma das linhas de seu espectro eletromagnético. No entanto, apenas um ano depois, em 1869, esta linha espectral foi atribuída a um novo elemento batizado então de Hélio. Na Terra, o mesmo foi encontrado apenas em 1895 no interior de um mineral, apesar de também ser encontrado na atmosfera terrestre com uma concentração de aproximadamente 1 parte em 200,000.

Átomos de Hélio interagem entre si através de forças de van der Waals oriundas dos dipolos instantâneos gerados pelas flutuações na densidade eletrônica do átomo. Estas forças geram uma energia potencial responsável por estabilizar o sistema nas fases líquida e sólida. Devido

à pequena massa dos átomos de hélio, o sistema apresenta um comportamento essencialmente quântico. Num sistema clássico, à temperatura absoluta $T = 0$ K, a energia cinética dos átomos é nula, porém do ponto de vista da mecânica quântica ela não desaparece a esta mesma temperatura, dando origem ao que chamamos de energia de ponto zero.

Para a maioria dos elementos descritos através da mecânica quântica, a energia cinética à $T = 0$ K é pequena se comparada à energia potencial. Entretanto, para o hélio isso não é verdade. De fato, sistemas formados por átomos de ^4He permanecem líquidos a $T = 0$ K, a menos que a pressão aplicada a eles seja superior a 25 atm, como pode-se notar no diagrama da Fig.(1.1). Quando sólido, este sistema pode se encontrar em três diferentes redes cristalinas, hexagonal de empacotamento denso (*hcp*), cúbica de face centrada *fcc*, ou cúbica de corpo centrado *bcc*, sendo que para temperaturas próximas ao zero absoluto o mesmo se encontra na hexagonal de empacotamento denso, resultados estes obtidos através de difração de raios-X.

Nota-se também neste diagrama a existência de duas fases líquidas separadas pela linha λ . Isso ocorre pois a temperaturas suficientemente baixas, uma fração macroscópica dos átomos que formam o líquido ocupam o estado de momento igual a zero. Esta fase é denominada fase superfluida ou He II, para diferenciá-la da fase líquida comum, que ficou então conhecida como He I. Note que, diferentemente de um gás ideal de bósons não interagentes, cujo estado fundamental é caracterizado por todos os átomos ocuparem o estado de momento igual a zero, na fase superfluida do ^4He , devido à interação entre os átomos, apenas uma fração deles ocupa este estado de uma partícula. É fácil entender que, conforme a temperatura aumenta, aumenta-se também a excitação dos átomos que compõe o sistema e a ordem superfluida é quebrada.

A descoberta de que havia uma transição entre duas fases líquidas no ^4He foi feita através de medições de sua densidade e de seu calor específico em função da temperatura. Para a densidade notou-se que ela é máxima no ponto onde ocorre a transição, também conhecido como ponto λ . Este máximo é acompanhado por uma descontinuidade na derivada da densidade em relação à

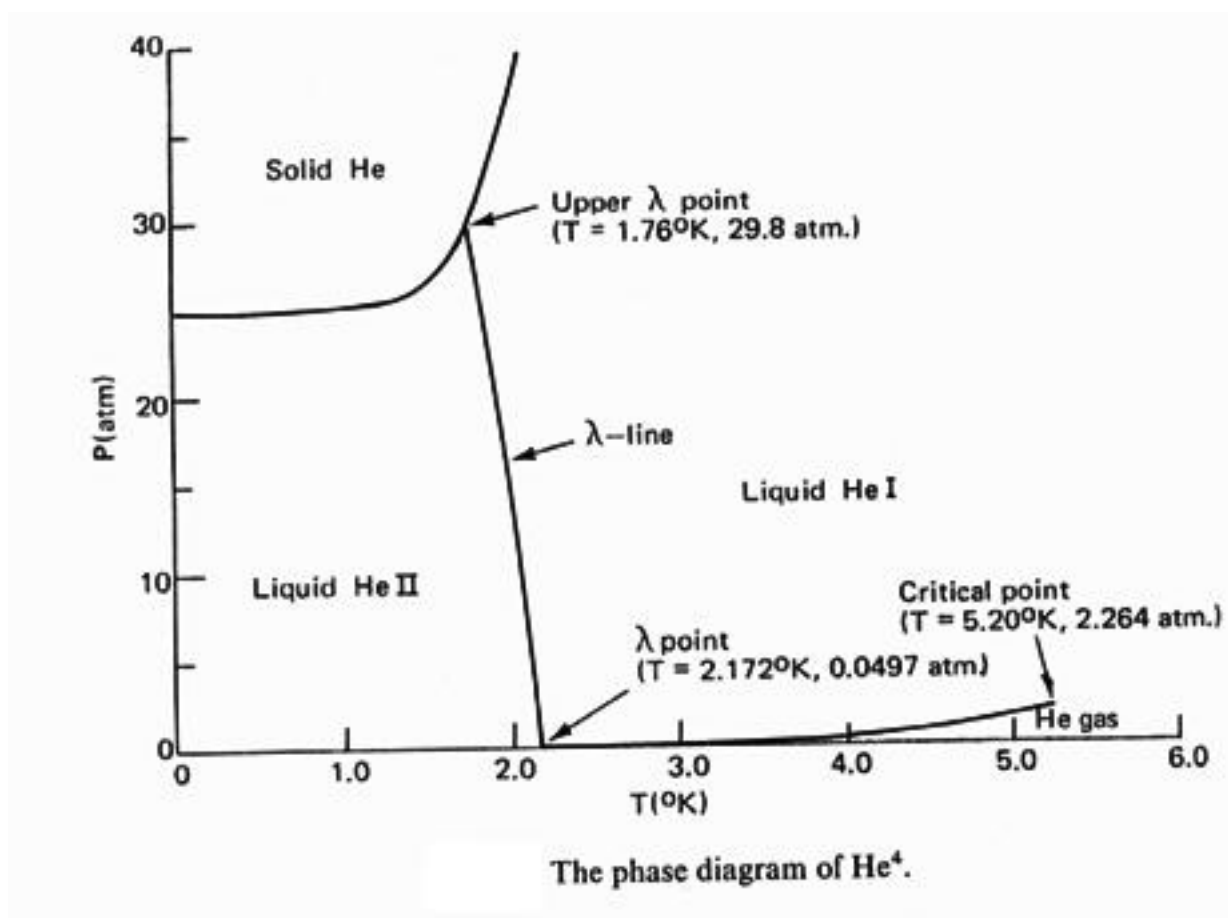


Figura 1.1: Diagrama de fases do ^4He (from J. C. Group, Cornell) .

temperatura [Fig.(1.2)], indicando que, diferentemente da maioria das substâncias, o volume do ^4He superfluido aumenta com a diminuição da temperatura. Quanto ao calor específico, existe também uma descontinuidade ao se passar pelo ponto λ , como pode ser visto na Fig.(1.3). Além disso, esta transição não é acompanhada de calor latente. Note que a curva do calor específico em função da temperatura apresenta uma forma similar à letra grega λ , de onde vem o nome da transição.

O superfluido despertou o interesse dos físicos por ser um exemplo de um quarto estado da matéria, além de exibir a nível macroscópico fenômenos regidos pelas leis da mecânica

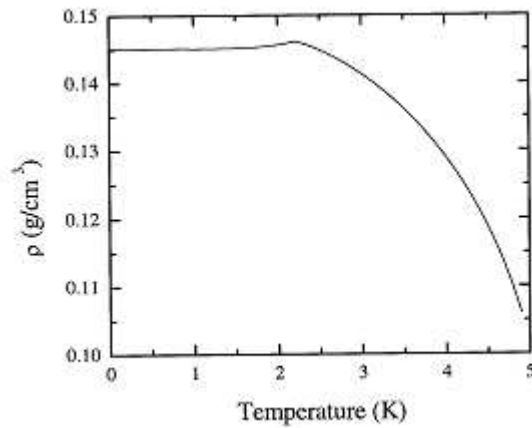


Figura 1.2: Densidade do ^4He em função da temperatura[2].

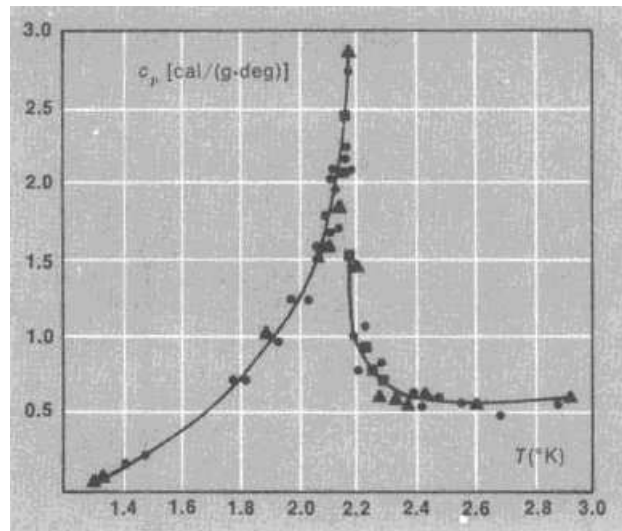


Figura 1.3: Calor específico do ^4He à sua própria pressão de vapor em função da temperatura[3].

quântica. A título de exemplo, podemos citar duas propriedades do superfluido que não são comuns a todos os líquidos, sendo estas a supercondutividade térmica e a superfluidez. A supercondutividade térmica é caracterizada pela transferência de calor sem apreciável variação na temperatura do sistema, e a superfluidez pela propriedade do sistema fluir com viscosidade quase nula.

Neste trabalho, estudaremos sistemas formados por átomos de ^4He à $T = 0$ K, no estado fundamental, em suas fases líquida (superfluida) e sólida. Uma das grandezas que estamos interessados é a energia total E do sistema. Esta propriedade é obtida a partir da equação de Schrödinger que, em geral, não apresenta solução analítica, principalmente para um sistema composto por muitas partículas interagentes. Neste caso, o estudo do sistema é feito através de métodos que buscam uma estimativa de suas grandezas físicas. O método utilizado neste trabalho é o método variacional, que consiste em escolher uma função de onda tentativa que apresente características já conhecidas do sistema. Se a escolha da função de onda variacional for adequada, pode-se obter excelentes estimativas das grandezas físicas do problema.

Como o sistema em questão é de muitos corpos, os avanços teóricos ocorrem geralmente através de simulações computacionais utilizando, por exemplo, o método de Monte Carlo.

O método variacional de Monte Carlo (VMC) consiste em usarmos a teoria variacional aliada ao método de Monte Carlo. A primeira pessoa a utilizar o método VMC para descrever um sistema de átomos de hélio foi McMillan em 1965 [4]. Neste trabalho McMillan utilizou uma função de onda tentativa gerada a partir do produto de fatores de dois corpos, e concluiu que tal função fornecia uma boa estimativa para a energia do estado fundamental do sistema apenas na fase líquida.

Para descrever a fase sólida do sistema de átomos de hélio, em geral era necessário o uso de uma função de onda tentativa gerada a partir da introdução *a priori* das coordenadas dos sítios de uma rede cristalina [5,6]. Funções de onda tentativa com essa característica não são eficientes para estudar a fase líquida do sistema.

Em 1988 foi então criada uma classe de funções de onda tentativa denominadas funções de onda sombra [7], que são construídas a partir de um conjunto de variáveis auxiliares, integradas

em todo o espaço, responsáveis por fornecer correlações de todas as ordens entre as partículas do sistema, e por este motivo a função de onda sombra é capaz de descrever tanto a fase líquida quanto a sólida do sistema físico com uma única forma funcional.

Retornando ao método VMC, está claro que o método fornece um limite superior para a energia do estado fundamental do sistema já que é baseado na teoria variacional, porém, podemos utilizar a função de onda tentativa, otimizada através do método, para calcular grandezas do sistema que não a energia. Cabe ressaltar que estas outras grandezas não apresentam caráter variacional, isto é, nada garante um limite superior para seu respectivo valor obtido através da solução exata do problema.

Neste trabalho iremos introduzir uma função de onda tentativa do tipo sombra, a fim de estimar a energia do estado fundamental de um sistema de átomos de ^4He através do método VMC para diversas densidades do sistema. Iremos também calcular a equação de estado das fases líquida e sólida, a $T = 0$ K, e obter a função de distribuição radial de átomos de ^4He para diversas densidades nestas duas fases.

No capítulo 2, será apresentado o sistema que iremos estudar bem como a função de onda proposta neste trabalho e algumas funções de onda variacionais já usadas para estudar o sistema de átomos de ^4He nas fases líquida e sólida. Optamos em manter um pequeno histórico das teorias variacionais no corpo desta dissertação, pois estes métodos, mesmo propostos há bastante tempo, ajudam a esclarecer a função de onda tentativa que ora propomos. No capítulo 3, serão apresentadas as propriedades físicas do sistema que serão investigadas neste trabalho. Detalhes do método que utilizamos são apresentados no capítulo 4. Finalmente, nos capítulos 5 e 6, serão apresentados os resultados, as discussões e as conclusões obtidas.

O Sistema Formado por Átomos de ^4He e sua Descrição

Neste capítulo, apresentamos o Hamiltoniano que utilizamos para descrever o sistema e a função de onda tentativa proposta para estudar o estado fundamental de sistemas formados por átomos de ^4He . Adicionalmente discutimos funções variacionais da literatura que são de importância para a compreensão da função de onda proposta neste trabalho. Desta forma, na seção 2.2, apresentamos um pequeno histórico de teorias variacionais para o estudo de sistemas formados por átomos de ^4He . Na seção 2.3, discutimos a função de onda sombra com núcleo simétrico utilizada neste trabalho e sua motivação. Por fim, na seção 2.4, apresentamos uma forma mais simples de função de onda sombra que já foi capaz de descrever com sucesso os sistemas formados por átomos de hélio.

2.1 O Hamiltoniano do Sistema

O Hamiltoniano mais simples que descreve um sistema de N átomos de ^4He é

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_{He}} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 + \sum_{i<j}^N V(r_{ij}), \quad (2.1)$$

onde m_{He} é a massa do átomo de 4He , $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ é a posição relativa entre dois átomos nas posições $\mathbf{r}_i$ e $\mathbf{r}_j$, ∇_i^2 é o Laplaciano tomado a partir da posição do i -ésimo átomo e, por fim, $V(r)$ é um potencial de interação de dois corpos.

O potencial interatômico aqui utilizado foi obtido por Aziz e colaboradores[4], e apresenta a forma abaixo,

$$V(r) = \epsilon \left\{ A e^{-\alpha \frac{r}{r_m}} - \left[C_6 \left(\frac{r}{r_m} \right)^6 + C_8 \left(\frac{r}{r_m} \right)^8 + C_{10} \left(\frac{r}{r_m} \right)^{10} \right] F(r) \right\},$$

$$F(r) = \begin{cases} e^{-(D \frac{r}{r_m} - 1)^2} & , \frac{r}{r_m} \leq D, \\ 1 & , \frac{r}{r_m} > D. \end{cases}$$

Os parâmetros deste potencial são mostrados na Tab.(2.1) e um gráfico dele é apresentado na Fig.(2.1). Apesar de importantes diferenças quantitativas, a forma deste potencial é bastante parecida com a do conhecido potencial 12-6 de Lennard-Jones Fig.(2.1), sendo fortemente repulsivo a curtas distâncias e fracamente atrativo para valores de r grandes. Por completeza a forma do potencial de Lennar-Jones é apresentada abaixo,

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon_{LJ} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right],$$

onde $\epsilon_{LJ} = 10.22$ K e $\sigma = 2.556$ Å [7]. As informações do sistema estão contidas em sua função de onda total Ψ , que depende da posição de todos os átomos que o compõe, $\Psi = \Psi(\mathbf{R})$, onde $\mathbf{R} \equiv (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$ é a chamada configuração do sistema. A energia total E pode ser obtida da equação de Schrödinger,

$$H \Psi(\mathbf{R}) = E \Psi(\mathbf{R}),$$

no entanto, a solução analítica desta equação para o nosso sistema não é conhecida, de modo que usaremos o método variacional para estudar suas quantidades de interesse.

O método variacional consiste em propor funções de onda tentativa para descrever o problema físico. Essas funções de onda tentativa Ψ_T geralmente dependem de um certo número de parâmetros variacionais, $\alpha, \beta, \gamma, \dots$, que são ajustados de modo a minimizar o valor da energia variacional $E_V = E_V(\alpha, \beta, \gamma, \dots)$, definida por

$$E_V = \langle H \rangle_{\Psi_T^2} = \frac{\int d^3R \Psi_T^*(\mathbf{R}) H \Psi_T(\mathbf{R})}{\int d^3R \Psi_T^*(\mathbf{R}) \Psi_T(\mathbf{R})},$$

e que, como será visto no próximo capítulo, fornece uma boa estimativa para o valor da energia total E . Matematicamente, podemos escrever que os parâmetros variacionais são tais que,

$$\frac{\partial E_V}{\partial \alpha} = \frac{\partial E_V}{\partial \beta} = \frac{\partial E_V}{\partial \gamma} = \dots = 0.$$

Cabe ressaltar que os parâmetros do potencial de Aziz não são parâmetros variacionais. Enquanto os parâmetros variacionais são ajustados para minimizar E_V , os parâmetros do potencial foram ajustados por Aziz e colaboradores a fim de melhor representar os dados experimentais. Nas seções seguintes apresentamos a função de onda tentativa por nós proposta. Entretanto como já ressaltado inicialmente, discutiremos outras funções de onda da literatura que facilitam a compreensão da nossa proposta.

Tabela 2.1: Parâmetros do potencial de Aziz[4].

A	0.5448504×10^6	ϵ/k_B	$10.8K$
α	13.353384	C_6	1.3732412
C_8	0.4253785	C_{10}	0.178100
r_m	2.9673Å	D	1.241314

2.2 Pequeno Histórico de Teorias Variacionais

Nesta seção, apresentamos algumas funções de onda tentativa que já foram utilizadas para descrever o sistema formado por átomos de ^4He em suas fases líquida e sólida. Além disso,

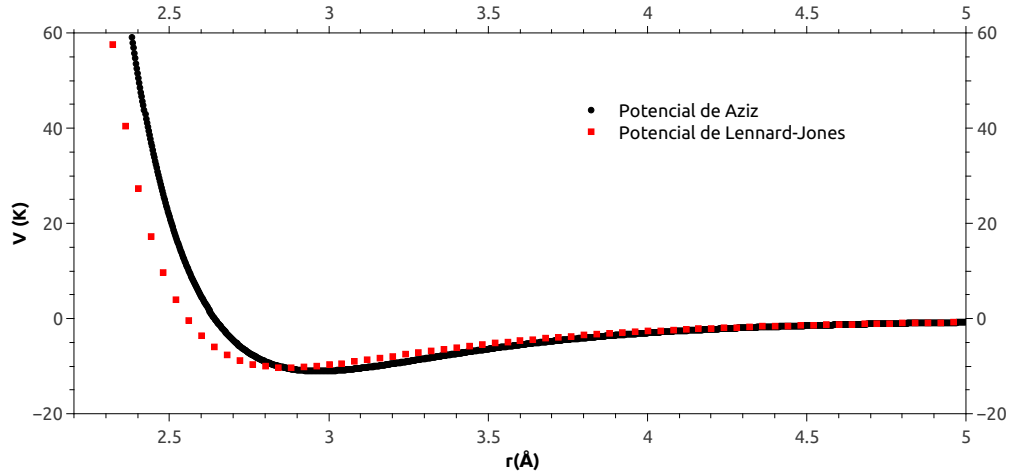


Figura 2.1: *Potenciais interatômicos para o ^4He em função da distância relativa entre dois átomos. A linha contínua representa o potencial de Aziz e colaboradores [4], e a linha pontilhada o potencial de Lennard-Jones.*

elas ajudam a compreender a função de onda por nós proposta que será apresentada na seção seguinte.

2.2.1 Os Termos de Jastrow

No estudo de problemas de muitos corpos que interagem através de um potencial interatômico $V(r)$ de dois corpos, a função de onda do sistema em alguns casos pode ser aproximada pelo produto de funções de um corpo com o efeito do potencial interatômico sendo tratado como perturbação ao Hamiltoniano de partículas livres. Este procedimento falha em problemas onde o potencial é fortemente repulsivo, pois a equação acima omite termos de correlação entre as partículas[5,6]. Jastrow e Bijl então propuseram que a função de onda que descreve o sistema apresentasse correlações entre as partículas, e que satisfizesse a condição de se anular sempre que qualquer par de partículas ficasse mais próximo que uma certa distância r_0 , ou ainda,

$$\Psi_J(\mathbf{R}) \approx 0, \quad r_{ij} < r_0. \quad (2.2)$$

De fato, a condição acima deve ser satisfeita pelas autofunções do Hamiltoniano sempre que $V(r)$ é fortemente repulsivo, como é o caso do potencial de Aziz. A maneira mais simples de satisfazer a condição (2.2) é escrever a função de onda como o produto de fatores de pares que são funções da distância relativa entre as partículas,

$$\Psi(\mathbf{R}) \sim \prod_{i<j}^N f(r_{ij}), \quad (2.3)$$

onde os fatores $f(r)$ são definidos de forma a tender a zero quando $r < r_0$, e a 1 quando $r \gg r_0$ ¹. Nossa função de onda, a ser apresentada na seção seguinte, deixa de forma explícita este termo de correlação de pares, que é o termo mais importante quando correlações de todas as ordens são consideradas.

A forma funcional de $f(r)$ foi investigada por McMillan[7] em 1965 a partir da solução do problema de dois corpos no limite de pequenas separações entre os dois átomos. Aqui, o método de Monte Carlo foi utilizado pela primeira vez no tratamento desse tipo de problema. A forma de f que satisfaz as condições mencionadas no parágrafo anterior é dada por,

$$f(r) = e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{b}{r}\right)^5} = e^{-\frac{1}{2}u(r)}, \quad (2.4)$$

onde b é um parâmetro variacional ajustado para minimizar a energia total, e $u(r) = \left(\frac{b}{r}\right)^5$. O expoente do pseudo-potencial foi tratado por McMillan como um parâmetro variacional, na otimização o valor 5 foi o que forneceu a menor energia variacional. Desta forma, a função de onda tentativa do tipo Jastrow fica

$$\Psi_J(\mathbf{R}) = \prod_{i<j}^N e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{b}{r_{ij}}\right)^5}. \quad (2.5)$$

¹Como o potencial interatômico tende a zero para $r \rightarrow \infty$, uma dada partícula não é influenciada por outra que esteja muito longe dela ($r \gg r_0$), de modo que a função de onda deve ser aproximadamente constante nesta região, esta constante foi convenientemente escolhida como sendo a unidade.

O quadrado do fator de Jastrow $f(r)^2 = e^{-u(r)}$ é formalmente igual a um fator de Boltzman $e^{-\beta V(r)}$, de modo que assim como ocorre num sistema clássico, a distribuição de probabilidades Ψ_J^2 deve apresentar pelo menos duas fases, uma desordenada (gás ou líquido) e uma ordenada (sólido). Por analogia a função $u(r)$ recebeu o nome de pseudo-potencial.

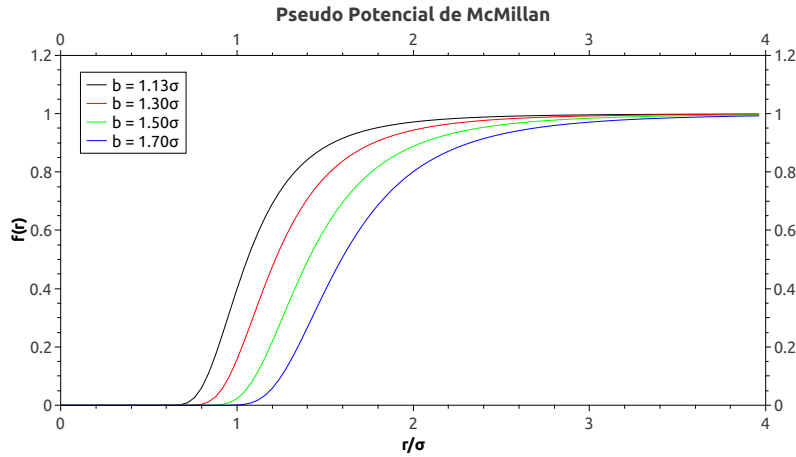


Figura 2.2: Fator de Jastrow com Pseudo-Potencial de McMillan.

Apesar desta função de onda tentativa descrever o líquido de forma satisfatória, e de ser capaz de cristalizar o sistema, as energias obtidas para esta fase são muito mais altas do que aquelas obtidas experimentalmente. Pela análise do comportamento de $f(r)$ em termos do parâmetro variacional b (Fig. (2.2)), nota-se que quanto maior é este parâmetro, maior é também a região proibida à partícula, ou ainda, maior é a região onde a função de onda se anula. Deste modo para um valor de b grande o suficiente, as partículas ficam extremamente localizadas e o sistema solidifica. Contudo, num sistema quântico, pelo princípio de incerteza, as partículas localizadas apresentam uma energia cinética elevada. Assim, é possível entender o fato de o sólido descrito por esta função de onda apresentar uma energia de ligação muito maior do que aquela medida experimentalmente, já que num sólido quântico, como é o caso do ^4He , os átomos apresentam grande incerteza em sua posição. Conclui-se, então, que uma função do tipo Jastrow, que depende explicitamente de fatores de correlação de dois corpos, é

eficiente unicamente para descrever o sistema na fase líquida.

2.2.2 Funções de Onda de Nossanow-Jastrow

O *kernel*, a ser definido mais a frente, das funções de onda sombra encontradas na literatura é inspirado pelas funções de Nossanow-Jastrow propostas para descrever o sistema de átomos de ^4He na fase sólida a partir da introdução *a priori* de uma rede cristalina. Esta função de onda tentativa foi proposta como sendo o produto de uma função do tipo Jastrow por funções de um corpo Gaussianas centradas em torno dos sítios da rede[8,9],

$$\Psi_{NJ}(\mathbf{R}) = \Psi_J(\mathbf{R}) \prod_{i=1}^N e^{-C|\mathbf{r}_i - \mathbf{l}_i|^2}, \quad (2.6)$$

onde $\mathbf{l}_i$ é a posição do sítio de rede ocupado pela i -ésima partícula ($i = 1, \dots, N$), e Ψ_J é dada pela Eq.(2.5). Note que na Eq.(2.6) cada partícula está ligada a um sítio da rede através de uma Gaussiana centrada no mesmo, e que dessa forma a simetria de Bose inerente ao sistema não é preservada. Porém, para um sólido de ^4He , esta quebra de simetria não parece ser tão importante já que os resultados obtidos através desta função de onda estão de bom acordo com a experiência.

Apesar da troca entre as partículas não ser frequente na fase sólida, a simetria de Bose é uma característica do problema, de modo que a função de onda do tipo Nossanow-Jastrow, como apresentada na Eq.(2.6), é incapaz de calcular propriedades do sistema relacionadas a esta simetria. A fim de superar este problema, uma forma simétrica de Nossanow-Jastrow (SNJ) foi proposta em 2009 por Cazorla e colaboradores[10]. Nesta função de onda, ao invés do i -ésimo átomo estar ligado apenas ao i -ésimo sítio de rede através de uma função Gaussiana, cada átomo é ligado a todos os sítios de rede da seguinte forma,

$$\Psi_{SNJ}(\mathbf{R}) = \Psi_J(\mathbf{R}) \prod_{j=1}^N \sum_{i=1}^N e^{-C|\mathbf{r}_i - \mathbf{l}_j|^2} \quad (2.7)$$

note que o produto é sobre os sítios da rede enquanto que a soma é sobre as partículas, de modo a evitar a múltipla ocupação de um mesmo sítio de rede, característica que levaria o

sistema para uma fase líquida ao invés de uma fase sólida[10]. A função de onda SNJ não forneceu energias menores que a função de Nossanow-Jastrow, ressaltando o fato de que a troca de partículas não é muito frequente na fase sólida, contudo através dela é possível calcular propriedades do sólido que dependem explicitamente da estatística de Bose-Einstein.

2.3 Função de Onda Sombra com Kernel Simétrico (SKS)

Nesta seção iremos apresentar a função de onda tentativa do tipo sombra usada por nós neste trabalho.

Diversas funções de onda tentativa já foram propostas para descrever o sistema de átomos de ^4He . De um modo geral, estas funções de onda eram usadas para descrever ou a fase líquida ou a fase sólida do sistema. Na fase sólida, usualmente estas funções dependiam da introdução *a priori* de uma estrutura cristalina que quebrava a invariância translacional que o sistema deveria apresentar. Para evitar este problema, foi proposta uma classe de funções de onda[11,12,13] capaz de cristalizar um sistema através da introdução de correlações de todas as ordens entre as partículas. Neste tipo de função de onda, as partículas interagem entre si, e interagem também com um conjunto de variáveis auxiliares, que por sua vez também interagem entre si, como se fossem partículas, daí o nome de partícula sombra a essas variáveis. A função de onda resultante, que recebe o nome de função de onda sombra, é obtida pela integração destas interações sobre o conjunto de variáveis auxiliares, e esta integração é responsável por introduzir correlações de todas as ordens entre as partículas.

A função de onda resultante depende unicamente das coordenadas dos átomos de ^4He . Neste trabalho propusemos uma função de onda sombra como segue,

$$\Psi_{SKS}(\mathbf{R}) = \psi_J(\mathbf{R}) \int d^3S \theta(\mathbf{R}, \mathbf{S}) \psi_s(\mathbf{S}), \quad (2.8)$$

onde $\mathbf{S} = (\mathbf{s}_1, \dots, \mathbf{s}_N)$ é o conjunto das N variáveis auxiliares $\mathbf{s}_i$ introduzidas, $d^3S = d^3s_1 d^3s_2 \dots d^3s_N$,

ψ_J é o produto de fatores de Jastrow que correlacionam explicitamente os átomos, ψ_s o produto de fatores que correlacionam as variáveis auxiliares, e θ uma função chamada de núcleo (ou *kernel*) que correlaciona os átomos e as variáveis auxiliares. Esta função de onda é capaz de descrever tanto a fase sólida como a líquida com uma única forma funcional[11].

Neste trabalho, propomos uma função de onda tentativa do tipo sombra cujo núcleo $\theta(\mathbf{R}, \mathbf{S})$ acopla explicitamente cada átomo a todas as variáveis auxiliares, sendo portanto simétrico e apresentando a seguinte forma,

$$\theta(\mathbf{R}, \mathbf{S}) = \prod_{k=1}^N \sum_{l=1}^N e^{-C|\mathbf{r}_k - \mathbf{s}_l|^2}, \quad (2.9)$$

onde C é um parâmetro variacional. A idéia por trás de escolher este *kernel* é a de facilitar o efeito de troca entre as posições dos átomos de ^4He durante os cálculos. Este núcleo é remi-niscente de um fator de localização simétrico proposto por Cazorla e colaboradores[10], como discutido na seção 2.2.2.

Nas funções de onda sombra da literatura[11,12,13] o *kernel* apresenta a forma $\theta_0(\mathbf{R}, \mathbf{S}) = \prod_{i=1}^N e^{|\mathbf{r}_i - \mathbf{s}_i|^2}$, e portanto acopla cada partícula a apenas uma variável auxiliar. Sendo assim é evidente que o nosso *kernel*, fornecido pela Eq. (2.9), aumenta a chance de ocorrer a troca entre as posições de dois átomos do sistema.

Em nossa função de onda tentativa, Eq.(2.8), temos dois termos de Jastrow, ψ_J que correlaciona os átomos e ψ_S que correlaciona as variáveis auxiliares. O termo ψ_J foi escolhido com o pseudo-potencial de McMillan, e para o termo ψ_S fizemos simulações com dois pseudo-potenciais diferentes, o de McMillan e o de Aziz reescalado. De modo que,

$$\psi_S(\mathbf{S}) = \prod_{i < j}^N e^{-w(s_{ij})}, \quad s_{ij} = |\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j|,$$

$$w(s) = \begin{cases} \left(\frac{b_S}{s}\right)^9 & \text{ou,} \\ \beta V(\alpha s). \end{cases} \quad (2.10)$$

onde b_S ou (α, β) são parâmetros variacionais e V é o potencial de Aziz. Note que o expoente do pseudo-potencial de McMillan é diferente do da Eq.(2.5), isso por que, como dito anteriormente, este expoente pode ser tratado como um parâmetro variacional, e já é de nosso conhecimento que para as variáveis auxiliares o expoente 9 fornece energias variacionais menores. A razão para escolhermos o potencial interatômico de Aziz como o pseudo-potencial dos fatores de Jastrow que correlacionam as variáveis auxiliares fica mais claro a seguir.

Uma possível interpretação para a interação dos átomos do sistema com estas partículas fictícias, que por sua vez interagem entre si, é dada a partir da formulação da mecânica quântica através das integrais de caminho de Feynman[14] discutida a seguir e no apêndice III.

2.3.1 Integrais de Caminho de Feynman: Uma Motivação da Função de onda Sombra

Propriedades importantes de um sistema de muitos corpos são obtidas através de sua função de partição, que através das integrais de caminho de Feynman em tempo imaginário[14], é escrita como,

$$Z = \frac{1}{N!} \int d^3R \int d^3R^1 \dots \int d^3R^M \langle \mathbf{R} | e^{-\frac{\beta}{M}H} | \mathbf{R}^1 \rangle \dots \langle \mathbf{R}^M | e^{-\frac{\beta}{M}H} | \mathbf{R} \rangle.$$

Na equação acima $d^3R = d^3r_1 d^3r_2 \dots d^3r_N$ e $\mathbf{R}^t = (\mathbf{r}_1^t, \mathbf{r}_2^t, \dots, \mathbf{r}_N^t)$ é a configuração do sistema em um certo t . A integral acima pode ser pensada como uma integral sobre todos os caminhos que vão de uma configuração $\mathbf{R}$ e voltam a ela (vide apêndice III), e de acordo com essa interpretação o caminho percorrido por um dado átomo i é dividido em M pontos intermediários $\mathbf{r}_i^t$, e ao integrarmos sobre esses pontos intermediários temos a integral sobre todos os caminhos

fechados que partem de uma configuração $\mathbf{R}$ e voltam a ela, desde que M seja grande o suficiente. Neste limite vale a aproximação[15,16],

$$\rho\left(\mathbf{R}^i, \mathbf{R}^j, \frac{\beta}{M}\right) = \langle \mathbf{R} | e^{-\frac{\beta}{M}H} | \mathbf{R}^j \rangle \approx \rho_0\left(\mathbf{R}^i, \mathbf{R}^j, \frac{\beta}{M}\right) e^{-\frac{\beta}{M}V(\mathbf{R}^j)}, \quad (2.11)$$

onde V é o potencial de interação interatômico e ρ_0 a matriz densidade da partícula livre,

$$\rho_0\left(\mathbf{R}^i, \mathbf{R}^j, \frac{\beta}{M}\right) \propto \prod_{k=1}^N e^{-C|\mathbf{r}_k^{(i)} - \mathbf{r}_k^{(j)}|^2}.$$

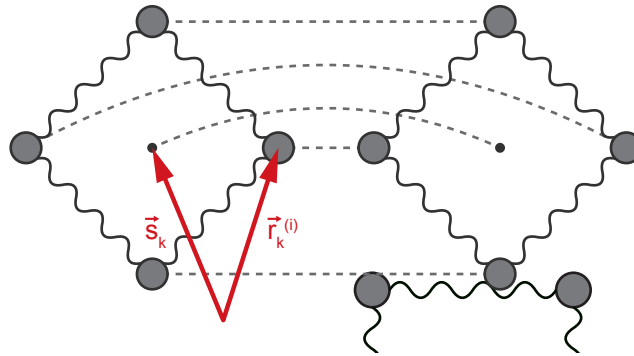


Figura 2.3: Interação entre polímeros com 4 monômeros, e a interpretação da variável sombra como o centro de massa do polímero.

Na equação acima, $\mathbf{r}_k^{(i)}$ é a posição da k -ésima partícula na i -ésima configuração intermediária. A Eq.(2.11) é formalmente igual a função de partição de N polímeros formados por $M + 1$ monômeros, com cada posição intermediária de um átomo representando um monômero e o caminho fechado representando um polímero[15,16], como ilustrado na Fig.(2.3). Pode-se então associar aos M pontos intermediários um centro de massa e flutuações em torno dele, e assim podemos interpretar uma dada variável sombra $\mathbf{s}_k$ como este centro de massa associado à k -ésima partícula, e a posição $\mathbf{r}_k$ desta partícula como sendo uma flutuação em torno desse centro de massa [Fig. (2.3)]. A interação entre o centro de massa e as flutuações foi então escolhida variacionalmente como sendo Gaussiana, escolha suportada pelo fato de a interação

entre monômeros ser deste tipo [Eq. (2.11)]. Da mesma maneira, a interação entre os centros de massa foi escolhida variacionalmente como sendo do tipo Jastrow, escolha essa também reforçada pelo fato de monômeros em polímeros diferentes interagirem entre si com um termo similar a um fator de Boltzman.

Podemos então supor que as variáveis sombra, representando centros de massa ou valores médios de posição, interagem entre si com um caráter um pouco mais aproximado ao de partículas clássicas, isso porque a interação entre polímeros, como acabamos de mencionar, se dá por um termo que depende do potencial de interação interatômico. Daí MacFarland e colaboradores[13] propuseram uma função de onda variacional do tipo sombra cujo termo de Jastrow das sombras apresentava o pseudo-potencial igual ao potencial interatômico de Aziz reescalado por parâmetros variacionais α e β ,

$$\psi_s(\mathbf{S}) = \prod_{i < j}^N e^{-\beta V(\alpha s_{ij})}.$$

Na seção seguinte apresentamos a primeira função de onda sombra encontrada na literatura a fim de ajudar no entendimento da função de onda sombra por nós proposta.

2.4 Função de onda Sombra na Literatura

Nos primeiros trabalhos envolvendo esta classe de funções de onda[11,12], o núcleo θ foi escolhido como o produto de gaussianas ligando a i -ésima partícula à i -ésima variável auxiliar e, neste caso, a função de onda resultante preserva a simetria de Bose devido à integração nas variáveis auxiliares. Os fatores de Jastrow foram escolhidos com o pseudo-potencial de McMillan da Eq.(2.5), e dessa forma obtem-se,

$$\Psi_S(\mathbf{R}) = \prod_{i < j}^N e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{b_a}{r_{ij}} \right)^5} \int d^3S \prod_{k=1}^N e^{-C|\mathbf{r}_k - \mathbf{s}_k|^2} \prod_{l < m}^N e^{-\left(\frac{b_s}{s_{lm}} \right)^5}. \quad (2.12)$$

Os parâmetros variacionais b_a e b_s estão relacionados aos fatores de Jastrow dos átomos e das sombras respectivamente, e o parâmetro variacional C com a interação entre átomos e variáveis

sombra. Em seções anteriores foi visto que uma função do tipo Jastrow era capaz de solidificar o sistema para um valor do parâmetro b muito alto, o que gerava um sólido cujos átomos eram muito localizados, diferentemente do que se espera para um sólido quântico. Com a introdução das variáveis sombra, pode-se escolher o parâmetro b_s alto o suficiente para fornecer a interação necessária para a solidificação do sistema, enquanto deixa-se b_a baixo o suficiente para os átomos apresentarem as características de um cristal quântico. A cristalização dos átomos é então imposta pelo acoplamento existente entre os átomos e as variáveis auxiliares através do núcleo θ .

Propriedades Físicas do Sistema

Neste capítulo, apresentamos as propriedades relevantes de um sistema formado por átomos de ^4He e que foram estudadas neste trabalho. Na seção 3.1, apresentamos a energia de ligação por átomo e sua estimativa através da energia variacional. Na seção 3.2, mostraremos como obter a equação de estado do sistema e como a partir dela podemos calcular as densidades de solidificação e fusão do ^4He a $T = 0$ K. Na seção 3.3, apresentamos a função de distribuição de pares que está associada à estrutura do sistema. Por fim, na seção 3.4, discutimos como a fração de condensado é calculada, grandeza essa que indica se o sistema apresenta ou não condensação de Bose-Einstein. No momento o cálculo da fração de condensado, que dá o número relativo de partículas no estado de momento zero com respeito ao número total de partículas, está em andamento.

3.1 Energia Variacional

A energia variacional E_V do sistema é definida como o valor esperado do Hamiltoniano calculado a partir da função de onda tentativa $\Psi_{SKS}(\mathbf{R})$,

$$E_V = \langle H \rangle = \frac{\int d^3R \Psi_{SKS}^* H \Psi_{SKS}}{\int d^3R \Psi_{SKS}^2}. \quad (3.1)$$

Pode-se mostrar que a expressão acima fornece um limite superior para o valor da energia do estado fundamental do sistema físico. Além disso, uma dada variação na função de onda do estado fundamental fornece apenas correções de segunda ordem no valor de sua energia [17] (vide Apêndice I). Desta forma, se escolhermos uma função de onda tentativa que satisfaça da melhor maneira possível as características do sistema que já conhecemos, a energia variacional pode fornecer uma boa estimativa para a energia do estado fundamental E_0 .

Como visto no capítulo 2, essas funções de onda tentativa dependem de parâmetros variacionais $\alpha, \beta, \gamma, \dots$, que devem ser ajustados de modo a minimizar o valor da energia variacional E_V , fazendo com que esta se aproxime de E_0 . Matematicamente, pode-se escrever esta condição da forma: abaixo,

$$\frac{\partial E_V}{\partial \alpha} = \frac{\partial E_V}{\partial \beta} = \frac{\partial E_V}{\partial \gamma} = \dots = 0.$$

A partir da Eq.(3.1), podemos escrever a energia variacional de uma forma mais conveniente,

$$\begin{aligned} E_V &= \int \int \int d^3 R \, d^3 S_1 \, d^3 S_2 \frac{\psi_J^2(\mathbf{R})\theta(\mathbf{R}, \mathbf{S}_1)\theta(\mathbf{R}, \mathbf{S}_2)\psi_S(\mathbf{S}_1)\psi_S(\mathbf{S}_2)}{\int d^3 R' \Psi_{SKS}^2} \frac{H\psi_J(\mathbf{R})\theta(\mathbf{R}, \mathbf{S}_2)\psi_S(\mathbf{S}_2)}{\Psi_J(\mathbf{R})\theta(\mathbf{R}, \mathbf{S}_2)\psi_S(\mathbf{S}_2)} = \\ &= \int \int \int d^3 R \, d^3 S_1 \, d^3 S_2 \, p(\mathbf{R}, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) E_L(\mathbf{R}, \mathbf{S}_2), \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde,

$$p(\mathbf{R}, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) = \frac{\psi_J^2(\mathbf{R})\theta(\mathbf{R}, \mathbf{S}_1)\theta(\mathbf{R}, \mathbf{S}_2)\psi_S(\mathbf{S}_1)\psi_S(\mathbf{S}_2)}{\int d^3 R' \Psi_{SKS}^2} \quad \text{e} \quad E_L(\mathbf{R}, \mathbf{S}_2) = \frac{H\psi_J(\mathbf{R})\theta(\mathbf{R}, \mathbf{S}_2)\psi_S(\mathbf{S}_2)}{\Psi_J(\mathbf{R})\theta(\mathbf{R}, \mathbf{S}_2)\psi_S(\mathbf{S}_2)},$$

são, respectivamente, a densidade de probabilidade de o sistema se encontrar na configuração $(\mathbf{R}, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2)$ e a chamada energia local associada a esta configuração. O segundo conjunto de variáveis auxiliares $\mathbf{S}_2$ é introduzido pois é necessário considerar Ψ_{SKS}^2 no cálculo. A integração nas variáveis $(\mathbf{R}, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2)$ é feita de forma simultânea, de modo que uma configuração do sistema

é dada efetivamente por um conjunto de $9N$ coordenadas.

O calculo analítico do valor esperado da Eq.(3.2) não pode ser feito no problema que estamos tratando. Neste trabalho, este cálculo foi feito através do método de Monte Carlo. Este método consiste em sortear M configurações a partir do espaço de todas as configurações possíveis de modo que uma dada configuração $(\mathbf{R}_i, \mathbf{S}_{1i}, \mathbf{S}_{2i})$ ($i = 1, 2, 3, \dots$) ocorra com probabilidade $p(\mathbf{R}_i, \mathbf{S}_{1i}, \mathbf{S}_{2i})$. O sorteio destas configurações é feito através do algoritmo de Metropolis (vide Apêndice II). Sorteadas as M configurações, uma estimativa para o valor da energia variacional E_V é dada pela soma

$$E_V \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M E_L(\mathbf{R}_i, \mathbf{S}_{2i}). \quad (3.3)$$

A estimativa do valor variacional é mais precisa quanto maior for o valor de M , sendo igual a este valor para $M \rightarrow \infty$. A fim de melhorarmos nossa estatística, o cálculo acima pode ser feito considerando as energias locais associadas aos dois conjuntos de variáveis auxiliares $E_L(\mathbf{R}_i, \mathbf{S}_{1i})$ e $E_L(\mathbf{R}_i, \mathbf{S}_{2i})$, que são absolutamente equivalentes, como veremos no capítulo seguinte.

3.2 Equação de Estado

As equações de estado das fases sólida e líquida que iremos considerar neste trabalho relacionam a energia E e a densidade ρ do sistema, ou o volume V dado que o número de partículas é fixo. Nossos cálculos são feitos a temperatura $T = 0$ K. Na fase líquida, ajustamos nossos dados ao polinômio de terceiro grau,

$$\frac{E}{N} = A_0 + B_0 \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right)^2 + C_0 \left(\frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right)^3, \quad (3.4)$$

onde A_0 , B_0 , C_0 e ρ_0 são coeficientes obtidos através do ajuste dos resultados. Note que o termo de primeira ordem em ρ é nulo, pois a expansão foi feita em torno da densidade de equilíbrio ρ_0 onde a pressão do sistema é nula. Da mesma forma, escrevemos uma equação de estado para a fase sólida,

$$\frac{E}{N} = A_1 + B_1 \left(\frac{\rho - \rho_1}{\rho_1} \right)^2 + C_1 \left(\frac{\rho - \rho_1}{\rho_1} \right)^3, \quad (3.5)$$

com A_1 , B_1 , C_1 e ρ_1 também sendo coeficientes obtidos através do ajuste dos resultados. É de crucial importância entender que a Eq.(3.4) só pode ser usada para descrever o sistema em sua fase líquida, e que da mesma maneira a Eq.(3.5) só pode ser usada para descrever sua fase sólida, de modo que nenhuma das duas pode ser usada na descrição da região de coexistência entre as duas fases. Ou ainda, se aumentarmos a densidade do sistema, a partir de um valor inicial onde ele está na fase líquida, chegaremos numa densidade ρ_f a partir da qual ele começa a solidificar, e se continuarmos a aumentar a densidade, chegamos a uma densidade ρ_m a partir da qual o sistema se encontra puramente na fase sólida, e deste modo a Eq. (3.4) é apenas válida para $\rho \leq \rho_f$, enquanto a Eq.(3.5) é apenas válida para $\rho \geq \rho_m$. Obviamente ρ_f é a densidade de solidificação (*freezing*) do sistema e ρ_m a de fusão (*melting*), ambas a $T = 0$ K.

Para calcularmos os valores de ρ_f e ρ_m usamos que a transição líquido-sólido ocorre a pressão constante e, como numa transformação à temperatura e número de partículas constante, a pressão do sistema é dada por,

$$P = -\frac{\partial E}{\partial V} = \rho^2 \frac{\partial \epsilon}{\partial \rho},$$

onde $V = N/\rho$ é o volume do sistema e $\epsilon = E/N$ é a energia por partícula. Podemos então escrever

$$\rho_f^2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{\rho=\rho_f} = \rho_m^2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{\rho=\rho_m}. \quad (3.6)$$

Vale ressaltar que na equação acima, a derivada no membro da esquerda é tomada a partir da Eq.(3.4) e no membro direito a partir da equação Eq.(3.5) e, desta forma, podemos garantir que ρ_f e ρ_m são mesmo as densidades de solidificação e de fusão e não qualquer par de densidades contidas no intervalo $[\rho_f, \rho_m]$, onde a relação de mesma pressão também é válida.

No entanto, a Eq.(3.6) sozinha não é capaz de fornecer ρ_f e ρ_m . Contudo, como a transição ocorre à pressão constante $P = \rho_f^2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{\rho=\rho_f}$ podemos dizer que uma dada variação ΔE na energia está relacionada a uma variação ΔV no volume por,

$$\Delta E = -P \Delta V \Rightarrow \frac{\Delta E}{\Delta V} = -\rho_f^2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{\rho=\rho_f} \Rightarrow \frac{\Delta \epsilon}{\Delta \left(\frac{1}{\rho} \right)} = -\rho_f^2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{\rho=\rho_f},$$

e então, se definirmos $\epsilon_f = \epsilon(\rho = \rho_f)$ e $\epsilon_m = \epsilon(\rho = \rho_m)$, podemos facilmente obter,

$$\epsilon_m - \epsilon_f = -\rho_f^2 \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)_{\rho=\rho_f} \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_f} \right), \quad (3.7)$$

as Eqs.(3.6) e (3.7) juntas formam um sistema de equações de onde podemos calcular ρ_f e ρ_m .

3.3 Função de Distribuição de Pares

A função de distribuição de pares $g(r)$, também conhecida como distribuição radial, é uma medida da probabilidade da posição relativa dos átomos que compõe o sistema físico, estando assim associada à estrutura dele. Mais precisamente, $g(r)$ fornece a probabilidade de que a distância relativa entre um par de átomos seja r , com respeito a uma distribuição completamente aleatória à mesma densidade[18].

Para um sistema com N átomos a uma densidade ρ , esta função é dada por,

$$g(r) = \frac{1}{N\rho} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}) \right\rangle_{\Psi_{SKS}^2}. \quad (3.8)$$

Cabe ressaltar que a Eq. (3.8) é um valor esperado calculado a partir da função de onda tentativa Ψ_{SKS} . Explicitamente, escreve-se esse valor esperado da seguinte forma

$$g(r) = \frac{1}{N\rho} \frac{\int d^3R \Psi_{SKS} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}) \right) \Psi_{SKS}}{\int d^3R \Psi_{SKS}^2} =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{N\rho} \int d^3R \frac{\Psi_{SKS}^2}{\int d^3R' \Psi_{SKS}^2} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}) \right) = \\
&= \frac{1}{N\rho} \int \int \int d^3R d^3S_1 d^3S_2 p(\mathbf{R}, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j - \mathbf{r}) \right),
\end{aligned}$$

onde $p(\mathbf{R}, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2)$ é a probabilidade associada à energia variacional [Eq.(3.2)]. Analogamente, podemos definir a distribuição radial para cada configuração de variáveis auxiliares como,

$$g(s) = \frac{1}{N\rho} \int \int \int d^3R d^3S_1 d^3S_2 p(\mathbf{R}, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\mathbf{s}_{1i} - \mathbf{s}_{1j} - \mathbf{s}) \right).$$

Através do método de Monte Carlo geram-se M configurações $(\mathbf{R}_i, \mathbf{S}_{1i}, \mathbf{S}_{2i})$ sorteadas a partir do espaço de todas as possíveis configurações de acordo com a probabilidade p , e faz-se a estimativa

$$\begin{aligned}
g(r) &= \frac{1}{N\rho} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left(\sum_{j=1}^N \sum_{k \neq j}^N \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k - \mathbf{r}) \right)_i, \\
g(s) &= \frac{1}{N\rho} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left(\sum_{j=1}^N \sum_{k \neq j}^N \delta(\mathbf{s}_{1j} - \mathbf{s}_{1k} - \mathbf{s}) \right)_i,
\end{aligned}$$

onde o sub-índice i indica que o sistema se encontra na configuração $(\mathbf{R}_i, \mathbf{S}_{1i}, \mathbf{S}_{2i})$. Numa simulação, para cada uma das configurações geradas pelo método, conta-se a quantidade de pares a uma dada distância r relativa a outro átomo, e então a normalização é feita pelo número de átomos, pela densidade do sistema e pela quantidade de configurações geradas. Vale ressaltar que $g(s)$ também pode ser calculada com o conjunto $\mathbf{S}_2$ de variáveis auxiliares, pois como acabamos de mencionar os conjuntos $\mathbf{S}_1$ e $\mathbf{S}_2$ são equivalentes em nossos cálculos.

3.4 Fração de Condensado

O ^4He a temperaturas suficientemente baixas se torna superfluido, como indicado no diagrama de fases da Fig.(1.1), e que neste estado da matéria uma parte macroscópica dos átomos

ocupa o estado de momento $k = 0$ (condensação de Bose-Einstein). A fração de condensado nada mais é do que a razão entre o número de partículas que encontram-se no condensado e o número total de partículas do sistema. O estado fundamental de um gás ideal de bósons é aquele onde todas as N partículas que compõe o sistema ocupam o estado de momento igual a zero. Porém no caso de um líquido de ^4He , onde os átomos interagem fortemente, no estado fundamental há ocupação de estados de $k \neq 0$. Contudo quando o sistema se encontra superfluido apenas o estado de momento $k = 0$ apresenta uma ocupação macroscópica[19].

Foram Pensore e Onsager[20] em 1956 que criaram um critério para verificar se sistemas compostos por partículas que interagem fortemente entre si se encontram na fase superfluida. Este critério foi construído em torno da matriz densidade do sistema, de modo que antes de apresentá-lo é necessário definir o conceito de matriz densidade.

Para um sistema a uma temperatura absoluta $T = 0$ K descrito por uma função de onda $\Psi(\mathbf{R})$ essa matriz densidade é definida como segue

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}') = \Psi(\mathbf{R})\Psi^*(\mathbf{R}') = \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_N). \quad (3.9)$$

A expressão que contém a informação que procuramos é a da matriz densidade de um corpo, definida como traço da Eq. (3.9) sobre a posição de todas as partículas menos uma, digamos a primeira,

$$\rho_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1) = N \int \dots \int d^3r_2 \dots d^3r_N \rho(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N). \quad (3.10)$$

A matriz densidade de um corpo definida pela equação acima é a representação em coordenadas do operador de von Neumann reduzido σ_1 cujos autovetores, para um gás ideal, são os estados estacionários de uma partícula e seus respectivos autovalores são o número de partículas nestes estados[20]. Desta forma define-se um sistema com fração de condensado como aquele cujo maior autovalor de σ_1 não é desprezível comparado ao número total de partículas compondo o sistema. Para o ^4He em repouso, sabe-se que o estado com maior número de ocupação é aquele com momento $\mathbf{k} = 0$, sendo n_k o número de partículas ocupando o estado de momento igual a

$\mathbf{k}$, segue então que

$$\sigma_1 |\mathbf{k}\rangle = n_k |\mathbf{k}\rangle \Rightarrow \langle \mathbf{r}_1 | \sigma_1 |\mathbf{k}\rangle = n_k \langle \mathbf{r}_1 | \mathbf{k}\rangle \Rightarrow \int d^3 r'_1 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}'_1} \rho_1(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}_1) = n_k e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_1}.$$

Para um líquido homogêneo e isotrópico a matriz densidade de um corpo só pode depender da distância relativa $\mathbf{r} = \mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}_1$, ou seja $\rho_1 = \rho_1(\mathbf{r})$, e deve tender a uma constante para $r \rightarrow \infty$, desta forma,

$$n_k = \int d^3 r e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \rho_1(\mathbf{r}) = V \rho_1(\infty) \delta(\mathbf{k}) + \int d^3 r e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} [\rho_1(\mathbf{r}) - \rho_1(\infty)],$$

onde $\rho_1(\infty) = \lim_{r \rightarrow \infty} \rho_1(\mathbf{r})$ e V é o volume do líquido. Note na expressão acima uma função delta em $\mathbf{k} = 0$ de modo que a fração de partículas no estado de momento igual a zero é

$$f_0 = \frac{V}{N} \rho_1(\infty). \quad (3.11)$$

No método de Monte Carlo o cálculo da fração de condensado f_0 consiste em obter $\rho_1(\mathbf{r})$ e extrapolá-la para $r \rightarrow \infty$. Substituindo $\mathbf{r}'_1 = \mathbf{r}_1 + \mathbf{r}$ na Eq. (3.10) segue que,

$$\begin{aligned} \rho_1(\mathbf{r}) &= \frac{\int \dots \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N \Psi_{SKS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi_{SKS}(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{\int d^3 R \Psi_T^2(\mathbf{R})} = \\ &= \int d^3 r_2 \dots d^3 r_N \frac{\Psi_{SKS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)^2}{\int d^3 R' \Psi_{SKS}^2(\mathbf{R}')} \frac{\Psi_T(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)}{\Psi_{SKS}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)} = \\ &= \int \int \int d^3 R d^3 S_1 d^3 S_2 p(\mathbf{R}, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2) \frac{\psi_J(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \theta(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{S}_2)}{\psi_J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \theta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{S}_2)} \approx \\ &\approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left(\frac{\psi_J(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \theta(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{S}_2)}{\psi_J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \theta(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{S}_2)} \right)_i, \end{aligned}$$

onde $p(\mathbf{R}, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2)$ é a densidade de probabilidade definida na Eq. (3.2) e a soma é sobre as M configurações $(\mathbf{R}, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2)$ geradas através do método de Monte Carlo. Novamente, ressaltamos que este cálculo também pode ser feito levando em conta o conjunto $\mathbf{S}_1$ de variáveis auxiliares ou sombra.

Métodos

Neste capítulo, apresentamos os métodos utilizados para calcular as grandezas físicas discutidas no capítulo anterior, a condição de contorno por nós utilizada e o método da mínima imagem.

4.1 Condições Periódicas de Contorno e o Método da Mínima Imagem

Nossa caixa de simulação é constituída por $N = 108$ átomos quando simulamos o líquido e $N = 180$ átomos quando simulamos o sólido, escolhemos esse número de átomos pois a configuração inicial da fase líquida foi escolhida como uma rede fcc, e a configuração inicial da fase sólida uma rede hcp, como explicado mais adiante. Obviamente, o número de átomos em nossa caixa de simulação é muito menor do que o número de átomos num sistema físico geralmente encontrado em laboratório. Além disso, os efeitos de superfície, gerados pelas colisões dos átomos com as paredes da caixa de simulação, são muito relevantes num sistema com tão poucos átomos.

Utilizamos condições periódicas de contorno a fim de simularmos efetivamente um número maior de partículas, essencialmente um número infinito, e de não levarmos em conta os efeitos

de superfície. Estas condições de contorno consistem em replicarmos isotropicamente, em todas as direções, nossa caixa de simulação ao longo do espaço. Em cada réplica temos uma cópia fiel da caixa de simulação original. Deste modo, sempre que uma partícula sai de uma caixa de simulação, uma de suas imagens deve entrar, mantendo-se assim constante o número de partículas dentro de cada caixa. Dessa forma, efetivamente simulamos um sistema com um número infinito de partículas, e não precisamos levar em conta os efeitos de superfície, já que colisões entre átomos e as paredes da caixa deixam de existir. Na Fig. 4.1 apresentamos uma ilustração das condições periódicas de contorno em 2 dimensões.

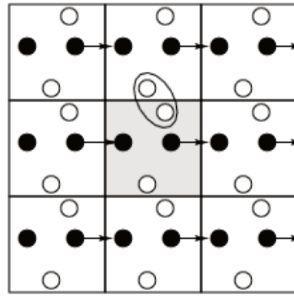


Figura 4.1: Condições periódicas de contorno aplicadas a um sistema bidimensional com 4 partículas. Note o método da mínima imagem sendo aplicado às partículas circuladas[21].

Para evitarmos considerar interações entre partículas que não existem em nossa caixa de simulação, usamos o método da mínima imagem que funciona da seguinte maneira: Imagine que nossa caixa de simulação tenha dimensões L_x , L_y e L_z , ao longo dos eixos cartesianos x , y e z respectivamente. Se o vetor posição relativa $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ entre um dado átomo i e outro j for tal que ou $r_{ijx} > L_x/2$, ou $r_{ijy} > L_y/2$, ou $r_{ijz} > L_z/2$ fazemos $r_{ij\alpha} \rightarrow r_{ij\alpha} - nL_\alpha$, onde $\alpha = x$ ou y ou z , e n é o menor número inteiro que torna $r_{ij\alpha} < L_\alpha/2$. O procedimento feito com as componentes de $\mathbf{r}_{ij}$ também é feito com as demais componentes das posições de todas as partículas sempre que as mesmas são deslocadas durante a simulação.

4.2 Simulações

A simulação em si é dividida em duas etapas, a equilibração e a produção. Na equilibração, valores de energia são utilizados apenas como uma indicação da convergência da energia estimada. A fase de equilíbrio só é feita para o resultado final não depender da configuração inicial escolhida. É na produção que as grandezas são acumuladas para serem feitas as estimativas. As simulações foram feitas com 8 mil passos de equilíbrio e 200 mil de produção. Em princípio, as simulações poderiam iniciar a partir de uma configuração inicial aleatória. No entanto, com essa escolha demanda um intervalo de tempo maior para o sistema atingir o equilíbrio, já que a chance de duas partículas estarem muito próximas aumenta.

Na fase líquida, apesar dela não apresentar uma rede cristalina, a configuração inicial foi escolhida como uma rede *fcc*, pois assim o sistema atinge o equilíbrio mais rapidamente. Além disso a simulação foi feita com $N = 108$ átomos. Para fase sólida, a configuração inicial do sistema foi uma rede *hcp* utilizando $N = 180$ átomos.

Durante a simulação, fazemos o cálculo da energia variacional e da função de distribuição radial da maneira que apresentaremos nas seções seguintes. O cálculo da energia variacional é feito estimando o valor esperado do Hamiltoniano com respeito à função de onda sombra de *kernel* simétrico como discutido anteriormente [Eq.(3.1)]. Sabemos que o Hamiltoniano pode ser escrito como a soma de um operador energia cinética T e um operador energia potencial V , ou ainda $H = T + V$. Desta forma, o que fazemos de fato é estimar o valor esperado de T e V , a soma dos dois nos fornece uma estimativa da energia variacional. A estimativa da energia cinética T é feita de duas maneiras diferentes, a serem apresentadas no capítulo seguinte, de modo que a comparação dos resultados de T pelos dois métodos nos fornece uma maneira de verificar se nossa simulação está sendo feita corretamente.

No início da simulação, acumulamos os valores do potencial de Aziz e das derivadas espaciais

da função de onda para diversas possíveis configurações em uma tabela, de modo a facilitar o cálculo das energias cinética e potencial ao longo da simulação.

O cálculo da função de distribuição radial é feito através da construção de um histograma que indica o número de pares de partículas cuja distância relativa se encontra em uma determinada faixa de valores, da forma apresentada no decorrer do capítulo.

É claro que tanto para a estimativa da energia variacional, quanto para o cálculo da função de distribuição radial precisamos gerar diversas configurações $(\mathbf{R}_i, \mathbf{S}_{1i}, \mathbf{S}_{2i})$, e de fato em cada passo geramos uma nova configuração, de modo que na produção geramos 200 mil configurações de onde faremos as estimativas da energia variacional e da função de distribuição radial. Cada uma destas configurações é gerada através do algoritmo de Metropolis discutido no apêndice II, que consiste em deslocar todos os átomos, ou variáveis auxiliares, um a um obedecendo a probabilidade relativa entre a configuração antiga e a nova. Em nossa simulação, obtivemos novas configurações deslocando independentemente os elementos dos conjuntos $\mathbf{R}$, $\mathbf{S}_1$ e $\mathbf{S}_2$ de uma dada configuração e, além disso, notamos que se para cada duas vezes que alteravamos o conjunto dos átomos alterássemos três vezes o conjunto de variáveis auxiliares, obtínhamos uma convergência mais rápida, foi então o que fizemos. Cabe aqui ressaltar que como a função de onda depende unicamente da posição dos átomos, fazemos os cálculos referentes à energia variacional apenas quando alteramos o conjunto $\mathbf{R}$. Nas seções seguintes seguem mais detalhes sobre os cálculos.

4.3 Energia Variacional

Nossa estimativa da energia de ligação de um sistema formado por átomos de ^4He foi feita através do cálculo da energia variacional E_V dada pela Eq.(3.2). Vimos no capítulo anterior que o cálculo analítico da energia variacional é impossível para o sistema em questão e, por isso, usamos o método de Monte Carlo para estimar esta grandeza através da Eq.(3.3). Para tanto,

precisamos selecionar M configurações $(\mathbf{R}_i, \mathbf{S}_{1i}, \mathbf{S}_{2i})$ dentro do espaço de todas as configurações possíveis, de acordo com a probabilidade $p(\mathbf{R}, \mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2)$, e calcular a média da energia local $E_L(\mathbf{R}_i, \mathbf{S}_{2i})$. Porém, a fim de melhorarmos nossa estatística, calculamos a média da seguinte forma,

$$E_V = \frac{1}{2} \langle E_L(\mathbf{R}_i, \mathbf{S}_{1i}) + E_L(\mathbf{R}_i, \mathbf{S}_{2i}) \rangle_{\Psi_{SKS}^2},$$

onde $\langle \rangle$ indica que a média foi tomada nas M configurações. A amostragem destas M configurações é feita através do algoritmo de Metropolis, vide apêndice II. Em nossa simulação, a produção foi feita com 200 mil passos, o que significa que geramos 200 mil configuração através do algoritmo de Metropolis. Obviamente, esta estimativa apresenta um erro estatístico dado por

$$\sigma_E = \left\{ \frac{\sum_{i=1}^M \left[\frac{1}{2} (E_L(\mathbf{R}_i, \mathbf{S}_{1i}) + E_L(\mathbf{R}_i, \mathbf{S}_{2i})) - E_V \right]^2}{M(M-1)} \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Para determinar a energia variacional, precisamos ajustar os parâmetros variacionais de nossa função de onda, C e b , b_S ou (α, β) , de modo a minimizar o valor da energia variacional. O ajuste é feito considerando vários conjuntos de parâmetros variacionais, variando um parâmetro por vez, e escolhendo o conjunto que fornece a menor energia variacional. Utilizamos esse procedimento para 4 diferentes densidades nas fases líquida e sólida. Os resultados desta quantidade e das demais que mencionamos neste capítulo serão apresentadas no próximo capítulo deste trabalho.

4.3.1 Equação de Estados e Densidades de Solidificação e Fusão

Ajustamos os resultados de energia variacional em polinômios do terceiro grau a fim de obtermos as equações de estado do sólido e do líquido. Utilizamos o polinômio da Eq.(3.4) para ajustar os dados obtidos para a fase líquida, e o polinômio da Eq.(3.5) para ajustar os dados obtidos para a fase sólida. Para obtermos as densidades de solidificação e fusão, resolvemos o sistema formado pelas Eqs. (3.6) e (3.7).

4.4 Função de Distribuição Radial

A estimativa da função de distribuição radial é dada pela equação,

$$g(r) = \frac{1}{N\rho} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \left(\sum_{j=1}^N \sum_{k \neq j}^N \delta(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k - \mathbf{r}) \right)_i, \quad (4.1)$$

para distribuição dos átomos de ^4He . O sub-índice i indica que o sistema se encontra na configuração $(\mathbf{R}_i, \mathbf{S}_{1i}, \mathbf{S}_{2i})$. Na equação fazemos a média nas M configurações $\mathbf{R}_i$ geradas pelo algoritmo de Metropolis. Este cálculo é feito através de um histograma onde acumulamos o valor 1 sempre que um par de partículas esteja a uma distância relativa r_{jk} tal que $r \leq r_{jk} \leq r + \Delta r$, onde Δr é a largura de cada coluna do histograma. O cálculo desta grandeza não depende explicitamente das variáveis $\mathbf{S}_1$ e $\mathbf{S}_2$. É registrado então o número $n(r)$ de pares de átomos presentes nesta configuração que estão distantes uns dos outros de um valor entre r e $r + \Delta r$. O histograma $n(r)$ nos dá uma estimativa de $g(r)$ através da expressão

$$g(r) = \frac{n(r)}{4\pi r^2 \Delta r N \rho}.$$

Construímos nosso histograma escolhendo $\Delta r = 0.04\sigma$, onde σ é o parâmetro de Lennard-Jones para átomos de hélio e vale $2.556\text{\AA}$. Em nosso trabalho todas as grandezas espaciais estão em unidades de σ .

Para o cálculo de $g(s)$ o argumento da função δ da Eq.(4.1) é dado por $(\mathbf{s}_{1j} - \mathbf{s}_{1k} - \mathbf{s})$, ou equivalentemente por $(\mathbf{s}_{2j} - \mathbf{s}_{2k} - \mathbf{s})$. A média destes dois valores fornece o menor erro estatístico para esta quantidade. Aqui não há dependência explícita das configurações $\mathbf{R}_i$.

Resultados

Neste capítulo, apresentamos e discutimos os resultados obtidos com a função de onda sombra de *kernel* simétrico. Os resultados aqui obtidos serão comparados com resultados experimentais e também com aqueles obtidos através da função de onda sombra cujo *kernel* não é simétrico[13].

Iremos nos referir a nossa função de onda de duas maneiras dependendo do pseudo-potencial utilizado [Eq.(2.10)]. A chamaremos de $SKS + M(S)$ sempre que o termo de Jastrow das sombras for com pseudo-potencial de McMillan, ou seja,

$$\Psi_{SKS}^M(\mathbf{R}) = \prod_{i < j}^N e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{b}{r_{ij}} \right)^5} \int d^3S \left(\prod_{k=1}^N \sum_{l=1}^N e^{-C|\mathbf{r}_l - \mathbf{s}_k|^2} \right) \prod_{m < n}^N e^{-\left(\frac{b_S}{s_{mn}} \right)^9}, \quad (5.1)$$

e $SKS + A(S)$ caso o termo de Jastrow das sombras tenha o potencial de Aziz reescalado como pseudo-potencial,

$$\Psi_{SKS}^A(\mathbf{R}) = \prod_{i < j}^N e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{b}{r_{ij}} \right)^5} \int d^3S \left(\prod_{k=1}^N \sum_{l=1}^N e^{-C|\mathbf{r}_l - \mathbf{s}_k|^2} \right) \prod_{m < n}^N e^{-\beta V(\alpha s_{mn})}. \quad (5.2)$$

Na seção 5.1, apresentaremos os resultados relacionados à energia variacional por partícula

e sua equação de estado. Na seção 5.2, discutimos os resultados relacionados à função de distribuição de pares $g(r)$ e $g(s)$.

5.1 Energia Variacional e a Equação de Estado

Como visto, a função de onda tentativa depende de parâmetros variacionais que devem ser ajustados de forma a minimizar a energia variacional. Os parâmetros ótimos para as funções de onda $SKS + M(S)$ e $SKS + A(S)$ encontram-se nas Tabs (5.1) e (5.2) respectivamente.

Tabela 5.1: Parâmetros Variacionais da função de onda $SKS + M(S)$ para diferentes densidades do sólido e do líquido

	$\rho(\sigma^{-3})$	$b(\sigma)$	$b_s(\sigma)$	$C(\sigma^{-2})$
⁴ He Líquido	0.365	1.13	1.29	5.1
⁴ He Sólido	0.491	1.08	1.33	6.3

Tabela 5.2: Parâmetros Variacionais para a função de onda $SKS + A(S)$ para diferentes densidades do sólido e do líquido.

	$(\rho\sigma^{-3})$	$b(\sigma)$	$C(\sigma^{-2})$	$\beta(K^{-1})$	$\alpha(\text{\AA})$
⁴ He Líquido	0.340	1.12	6.0	0.058	0.883
	0.365	1.12	6.0	0.060	0.883
	0.416	1.10	6.6	0.074	0.890
	0.431	1.10	6.8	0.068	0.893
⁴ He Sólido	0.468	1.07	6.2	0.100	0.875
	0.500	1.09	6.2	0.070	0.875
	0.551	1.09	6.4	0.060	0.875
	0.589	1.11	6.7	0.060	0.890

Otmizamos apenas uma densidade para no sólido e no líquido para a função de onda $SKS +$

$M(S)$ pois o pseudo-potencial das variáveis auxiliares na função $SKS + (AS)$ descreve melhor o sistema[12,13]. Utilizando os parâmetros das Tabelas (5.1) e (5.2), foram obtidas as energias variacionais por partícula, que podem ser escritas da seguinte maneira

$$\frac{E_V}{N} = \frac{T}{N} + \frac{V}{N}.$$

Na equação acima, T é a energia cinética variacional, V a energia potencial variacional e $E = T + V$ é uma estimativa da energia de ligação. Os resultados para essas energias, para o sólido e para o líquido seguem nas Tabelas (5.3) e (5.4), tanto para a função $SKS + M(S)$ quanto para a $SKS + A(S)$, onde T_{JF} e T_{PB} são a energia cinética do sistema calculadas a partir de dois métodos diferentes, o de Jackson-Feenberg[22] e o de Pandharipande-Bethe[23] respectivamente. Se o valor dessas energias são iguais dentro do erro, temos uma indicação de que o programa está funcionando corretamente. Seguem abaixo as expressões destas duas energias cinéticas,

$$T_{JF} = \frac{1}{2} \left(T_{PB} - \frac{\hbar^2}{2m_{He}} \int d^3R \sum_{i=1}^N (\nabla_i \Psi_{SKS}(\mathbf{R})) \cdot (\nabla_i \Psi_{SKS}(\mathbf{R})) \right) \text{ e}$$

$$T_{PB} = -\frac{\hbar^2}{2m_{He}} \int d^3R \sum_{i=1}^N \Psi_{SKS}(\mathbf{R}) \nabla_i^2 \Psi_{SKS}(\mathbf{R}).$$

Os dados das Tabelas (5.3) e (5.4) foram colocados em um gráfico da energia em função da densidade, Fig. (5.1), junto com resultados experimentais.

Tabela 5.3: Energias variacionais para a função de onda $SKS + A(S)$ em função da densidade.

	$\rho\sigma^3$	$T_{JF}/N(K)$	$T_{PB}/N(K)$	$V(K)/N$	$E_V/N(K)$
${}^4\text{He}$ Líquido	0.340	13.01 ± 0.03	13.00 ± 0.05	-19.48 ± 0.02	-6.47 ± 0.04
	0.365	14.53 ± 0.03	14.52 ± 0.04	-21.03 ± 0.02	-6.50 ± 0.03
	0.416	17.89 ± 0.06	17.88 ± 0.06	-23.96 ± 0.04	-6.09 ± 0.03
	0.431	19.40 ± 0.05	19.39 ± 0.05	-25.27 ± 0.03	-5.88 ± 0.04
${}^4\text{He}$ Sólido	0.468	24.59 ± 0.01	24.58 ± 0.02	-29.74 ± 0.02	-5.16 ± 0.03
	0.500	26.56 ± 0.01	26.51 ± 0.03	-31.26 ± 0.06	-4.75 ± 0.06
	0.551	31.76 ± 0.01	31.77 ± 0.02	-35.34 ± 0.03	-3.56 ± 0.03
	0.589	36.43 ± 0.01	36.42 ± 0.03	-38.45 ± 0.02	-2.03 ± 0.01

Tabela 5.4: Energias variacionais para a função de onda $SKS + M(S)$ em função da densidade.

	$\rho(\sigma^{-3})$	$T_{JF}/N(K)$	$T_{PB}/N(K)$	$V(K)/N$	$E_V(K)/N$
${}^4\text{He}$ Líquido	0.365	14.62 ± 0.02	14.62 ± 0.03	-20.53 ± 0.01	-5.91 ± 0.02
${}^4\text{He}$ Sólido	0.491	26.12 ± 0.03	26.12 ± 0.01	-30.99 ± 0.04	-4.86 ± 0.04

Do gráfico, nota-se que na fase líquida a função de onda $SKS + A(S)$ fornece um resultado em melhor acordo com resultados experimentais do que a função de onda $SKS + M(S)$, e que na fase sólida a diferença entre o resultado fornecido por ambas não é apreciável. Talvez isso ocorra pelo fato de na fase sólida as variáveis sombra se moverem muito menos do que na fase líquida, e dessa forma não modifica-se tanto os resultados. Comparadas com os dados experimentais, estas funções de onda fornecem um valor de energia de ligação um pouco superior, como era esperado já que o método utilizado foi o variacional. Como $SKS + A(S)$ foi a função de onda que ofereceu melhores resultados nessa etapa do trabalho, usaremos somente ela para calcular a função de distribuição radial.

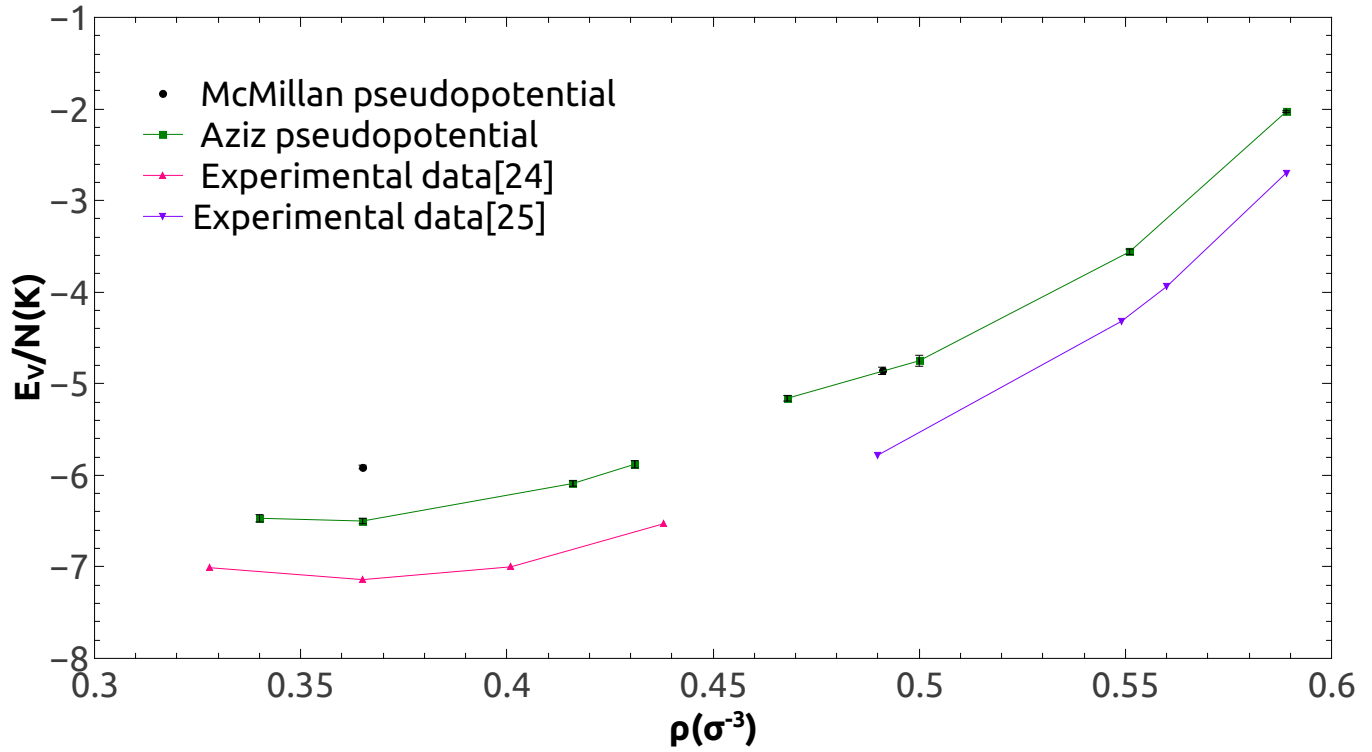


Figura 5.1: Energia de Ligação por partícula comparadas entre as funções de onda $SKS+M(S)$, $SKS+A(S)$ e resultados experimentais[24,25].

Comparamos também nossos resultados com os obtidos através da função de onda sombra de Macfarland e colaboradores cujo *kernel* não é simétrico, veja Fig.(5.2). Notamos que os resultados estão em bom acordo e que para o maior valor de densidade considerado ($\rho\sigma^3 = 0.589$), nossa energia variacional é menor dentro da margem de erro, sugerindo que para densidades mais altas a troca entre as posições dos átomos compondo o sistema passa a ser mais frequente, o que faz sentido, pois quanto maior é a densidade mais próximos os átomos estão.

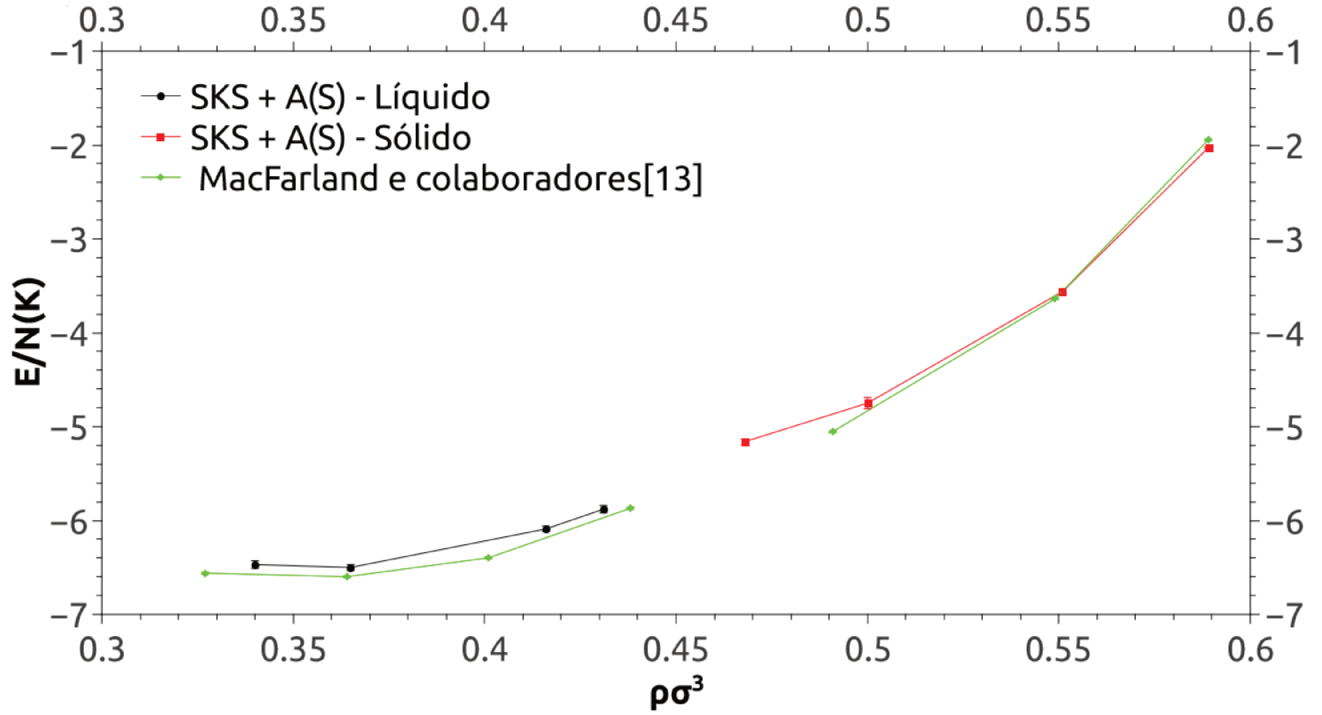


Figura 5.2: Energia de Ligação por partícula comparadas entre as funções de onda $SKS + A(S)$ e a de MacFarland e colaboradores[13].

Nossos resultados de energia foram ajustados aos polinômios das Eqs. (3.4) e (3.5). Os valores dos coeficientes destas equações seguem nas Tabs. (5.5) e (5.6). Dadas as equações de estado nestas duas fases e as Eqs. (3.6) e (3.7) pudemos calcular as densidades ρ_f de solidificação e ρ_m de fusão, os resultados, comparados com os experimentais e com a da função de onda usada por MacFarland e colaboradores[13], encontram-se na Tab.(5.7). Para ilustrar as equações de estado nas fases líquida e sólida, traçamos o gráfico da Fig.(5.3), onde os pontos verdes são as densidades de solidificação e fusão.

Tabela 5.5: Coeficientes da equação de estado do líquido.

$A_0(K)$	$B_0(K)$	$C_0(K)$	$\rho_0\sigma^3$
-6.50972	17.6966	-15.5685	0.356557

Tabela 5.6: Coeficientes da equação de estado do sólido.

$A_1(K)$	$B_1(K)$	$C_1(K)$	$\rho_1\sigma^3$
-5.41544	0.46744	19.9192	0.380977

Tabela 5.7: Densidades de solidificação e de fusão.

	$SKS + A(S)$	<i>Macfarland</i>	<i>Experimento</i>
$\rho_f(\sigma^3)$	0.457	0.430	0.431
$\rho_m(\sigma^3)$	0.495	0.491	0.468

5.2 Função de Distribuição de Pares

A função de distribuição de pares dos átomos de ^4He e das variáveis auxiliares foram traçadas nos gráficos da Fig.(5.4) e Fig.(5.5) respectivamente para diversas densidades do líquido. Os resultados foram obtidos através da função de onda $SKS + A(S)$.

Comparando a distribuição radial dos átomos e das variáveis auxiliares na fase líquida, ilustradas nas Fig.(5.4) e Fig.(5.5), nota-se que o pico principal das variáveis auxiliares é muito mais intenso e mais estreito, o que indica que elas apresentam uma dispersão menor, ou seja, que são mais estruturadas. Isso reforça a idéia dada no capítulo 2 de que as variáveis auxiliares interagem entre si assim como partículas “clássicas”, apresentando então uma dispersão menor do que a de uma partícula quântica, como um átomo de ^4He . O formato da curva da Fig.(5.4) está em concordância com aquela obtida através do método que fornece estimativas de valores experimentais para a densidade de equilíbrio ($\rho = 0.365\sigma^{-3}$). Sendo que a altura do pico mais alto obtido pela $SKS + A(S)$ está menos que 0.02 menor, e sua posição deslocada menos de

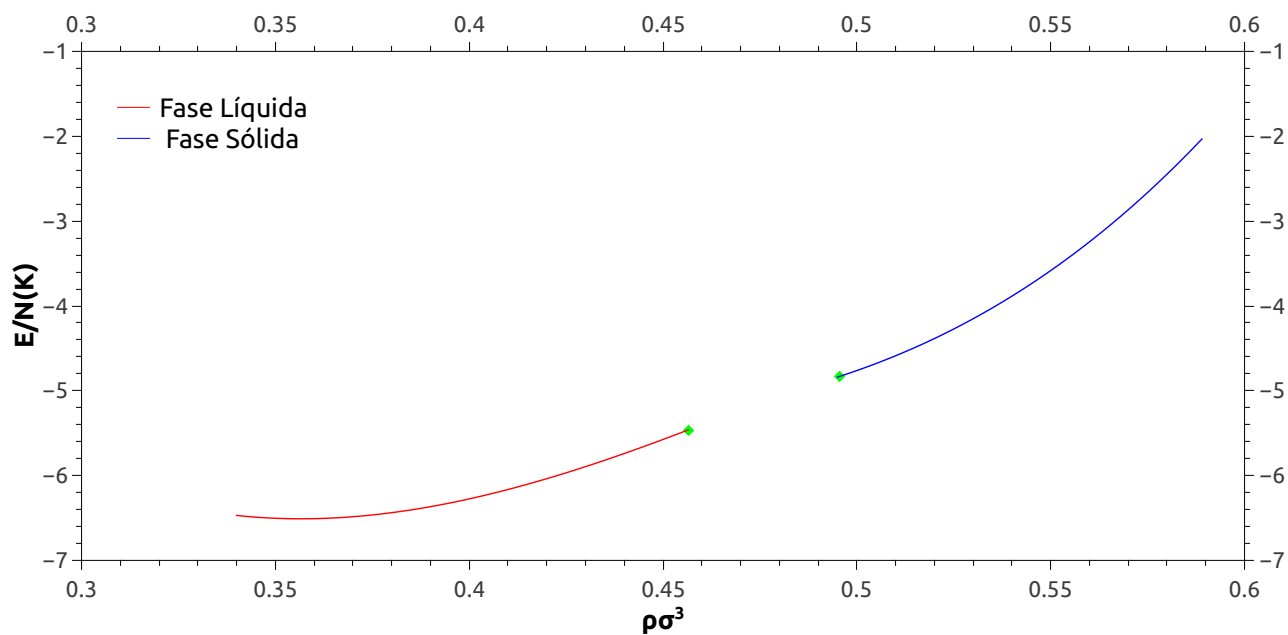


Figura 5.3: Equação de estado, sendo a linha vermelha para o líquido e a azul para o sólido.

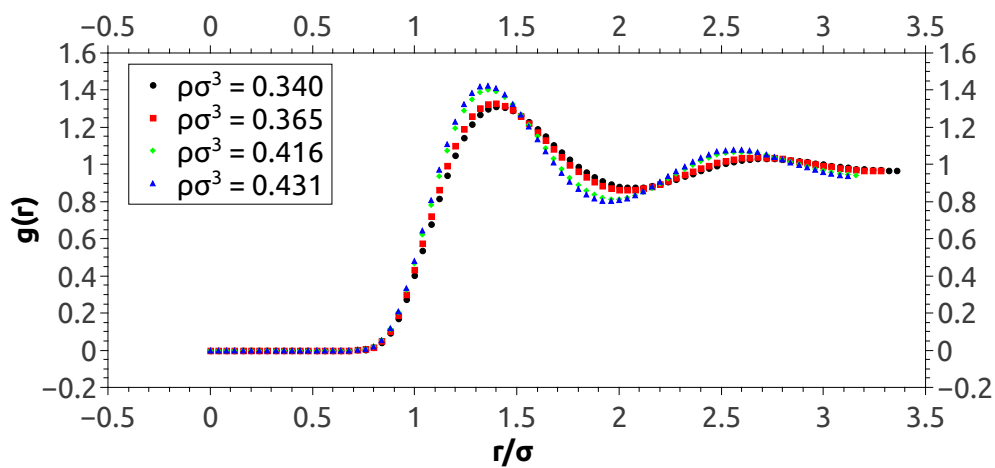


Figura 5.4: Distribuição de pares em função da densidade para os átomos de ^4He na fase líquida.

$0.03\sigma^{-1}$ para a direita com respeito às estimativas dos valores experimentais.

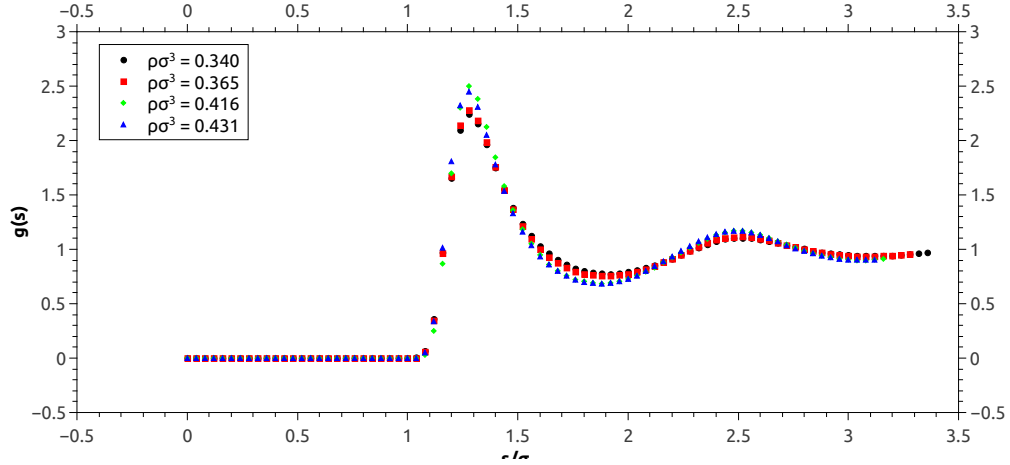


Figura 5.5: *Distribuição de pares em função da densidade para as variáveis auxiliares na fase líquida.*

Nas figuras Fig.(5.6) e Fig.(5.7) seguem a distribuição de pares para os átomos de ^4He e para as variáveis auxiliares, ambos na fase sólida.

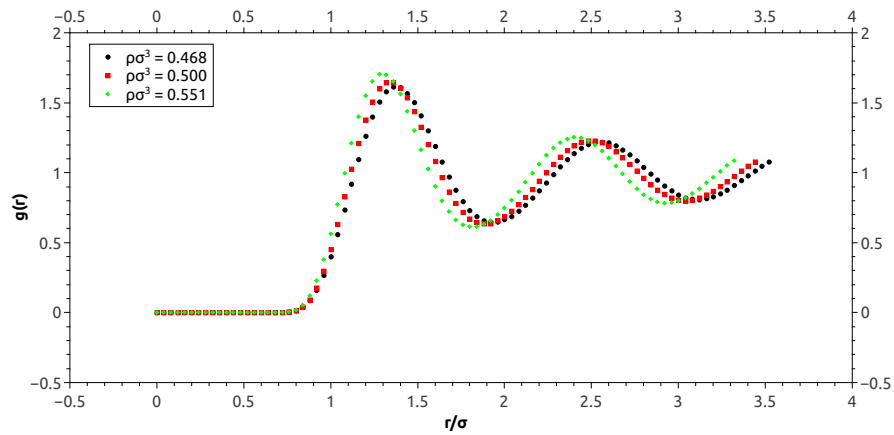


Figura 5.6: *Distribuição de pares em função da densidade para os átomos de ^4He na fase sólida.*

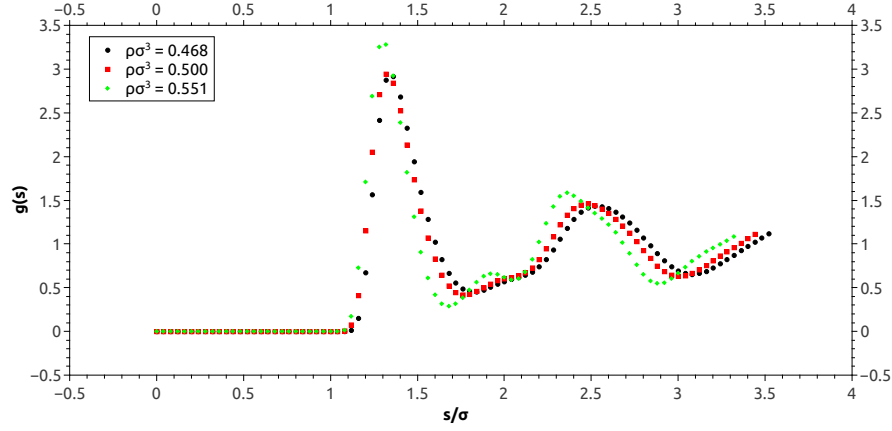


Figura 5.7: *Distribuição de pares em função da densidade para as variáveis auxiliares na fase sólida.*

Comparando a distribuição radial das variáveis auxiliares e dos átomos de ${}^4\text{He}$ na fase sólida, nota-se que, assim como no líquido, as variáveis auxiliares apresentam uma estrutura mais definida, como já esperado. Outro ponto a notar é que a distribuição radial na fase sólida apresenta mais estrutura do que na líquida, como esperado.

Conclusão

Nossa função de onda tentativa se mostrou capaz de descrever de maneira satisfatória um sistema de átomos de ^4He , e para altas densidades foi capaz de fornecer energias inferiores às aquelas obtidas em trabalhos anteriores com funções de onda do tipo sombra, o que indica que quanto maior a densidade do sistema, mais frequente é a troca entre a posição de dois átomos. Além disso a estrutura de nosso sistema está em excelente acordo com a experiência, o que é evidenciado pelas funções de distribuição radial que obtivemos. Também calculamos a equação de estado do líquido e do sólido, e através delas estimamos as densidades de solidificação e fusão do sistema a $T = 0$ K.

Com o uso desta mesma função de onda pretendemos calcular a fração de condensado de nosso sistema na fase líquida, e esperamos que o cálculo desta grandeza seja mais simples para a nossa função de onda do que foi para outras funções de onda sombra já usadas na literatura. Esperamos que como nosso núcleo acopla cada partícula a todas as variáveis auxiliares, esse termo não vá a zero quando fizermos o deslocamento de um átomo em $\rho_1(r)$, Eq.(3.12). No cálculo da fração de condensado das funções de onda sombra da literatura é necessário um laborioso método para o cálculo desta quantidade. É necessário a realização de simulações onde

a energia não pode ser calculada já que é a expressão original, Eq.(3.10), da matriz densidade de um corpo que deve ser usada nos cálculos.

Em resumo a introdução de uma função de onda variacional sombra de *kernel* simétrico mantém características importantes desta classe de funções tentativa e introduz a possibilidade de que o *exchange* entre partículas ocorra de forma mais efetiva durante os cálculos. Entre as características que podemos mencionar está o fato desta ser uma função que introduz correlações de todas as ordens entre as partículas do sistema e de a cristalização ser um efeito destas interações de muitos corpos.

Estes resultados e alguns adicionais serão publicados na referência [26].

Apêndices

Apêndice I - Energia Variacional Como Um Limite Superior da Energia do Estado Fundamental

Queremos mostrar que a energia variacional definida pela Eq.(3.1) fornece um limite superior e pode ser usada como uma estimativa da energia do estado fundamental do sistema[17]. Para isso considere variações $\delta\Psi$ e $\delta\Psi^*$ na função de onda e em sua conjugada respectivamente. Estas mudanças geram uma variação $\delta\langle H\rangle$ no valor esperado do Hamiltoniano dada por,

$$\delta\langle H\rangle = \frac{\int d^3R (\Psi^* + \delta\Psi^*) H (\Psi + \delta\Psi)}{\int d^3R (\Psi^* + \delta\Psi^*) (\Psi + \delta\Psi)} - \frac{\int d^3R \Psi^* H \Psi}{\int d^3R \Psi^* \Psi}.$$

Omitindo termos de segunda ordem nas variações da função de onda e sua conjugada tais como $(\delta\Psi)^2$, $(\delta\Psi^*)^2$ ou $\delta\Psi\delta\Psi^*$ é possível mostrar que,

$$\delta\langle H\rangle \approx \frac{\int d^3R \Psi^* \Psi (\int d^3R \delta\Psi^* H \Psi + \int d^3R \Psi^* H \delta\Psi) - \int d^3R \Psi^* H \Psi (\int d^3R \delta\Psi^* \Psi + \int d^3R \Psi^* \delta\Psi)}{(\int d^3R \Psi^* \Psi)^2}. \quad (1)$$

Se Ψ for uma das auto-funções normalizadas do Hamiltoniano, ou ainda $\Psi = \Psi_k$ tal que $H\Psi_k = E_k\Psi_k$ e $\int d^3R \Psi_k^2\Psi_k = 1$, segue que,

$$\delta \langle H \rangle = E_k \left(\int d^3 R \delta \Psi_k^* \Psi_k + \int d^3 R \Psi_k^* \delta \Psi_k \right) - E_k \left(\int d^3 R \delta \Psi_k^* \Psi_k + \int d^3 R \Psi_k^* \delta \Psi_k \right) = 0.$$

Nota-se então que se $\Psi = \Psi_k$ é auto-função do Hamiltoniano, a variação $\delta \langle H \rangle$ é nula em primeira ordem, ou ainda, as auto-energias E_k são extremos do valor esperado $\langle H \rangle$ com respeito à variável Ψ .

Dessa maneira pode-se concluir que a energia do estado fundamental E_0 é o menor valor que se pode encontrar para o valor de $\langle H \rangle$ com respeito às variações de Ψ , e dessa forma pode-se afirmar que a energia variacional $E_V = \langle H \rangle$, definida pela Eq. (3.1), é um limite superior de E_0 . Além disso se Ψ se aproximar da auto-função do estado fundamental, E_V se torna uma boa estimativa de E_0 , e assim, neste método, procura-se escolher uma função de onda tentativa capaz de satisfazer da melhor maneira possível características do sistema já conhecidas.

Apêndice II - Algoritmo de Metropolis

O método de Monte Carlo pode ser usado para se estimar o valor de integrais da forma

$$I = \int d^3X p(\mathbf{X}) F(\mathbf{X}),$$

onde $\mathbf{X}$ pode ser uma variável chamada de configuração do sistema, $F(\mathbf{X})$ uma função desta variável e $p(\mathbf{X})$ a probabilidade dela, através de uma soma discreta,

$$I = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M F(\mathbf{X}_i),$$

com $\mathbf{X}_i$, $i = 1, 2, \dots, M$, pertencendo a um conjunto de configurações sorteadas a partir do espaço de todas as possíveis configurações de acordo com a probabilidade $p(\mathbf{X})$. O sorteio destas configurações é feito a partir do algoritmo de Metropolis[10]. Para $\mathbf{X} = (\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$, $\mathbf{x}_i = (x_i, y_i, z_i)$, sendo uma variável $3N$ -dimensional, como por exemplo a posição dos N átomos em um cristal, o algoritmo de Metropolis é da seguinte forma: partindo de uma configuração inicial $\mathbf{X}_1$ aleatória, cria-se uma sequência onde uma dada configuração $\mathbf{X}_{i+1}$ é criada a partir de sua anterior $\mathbf{X}_i$. Escolhe-se uma das coordenadas de $\mathbf{X}_i$, digamos $\mathbf{x}_j$, e desloca-se ela para uma posição $\mathbf{x}'_j$ a partir de um passo aleatório dentro de um cubo de aresta Δ , isto é,

$$x'_j = x_j + \left(\epsilon_1 - \frac{1}{2} \right) \Delta,$$

$$y'_j = y_j + \left(\epsilon_2 - \frac{1}{2} \right) \Delta,$$

$$z'_j = z_j + \left(\epsilon_3 - \frac{1}{2} \right) \Delta,$$

onde ϵ_i , $i = 1, 2$ e 3 , são três números aleatórios entre 0 e 1. Dessa forma, cria-se uma configuração tentativa $\mathbf{X}_T$ diferente de $\mathbf{X}_i$ apenas pela troca de $\mathbf{x}_j$ por $\mathbf{x}'_j$. Esta troca é posta então a prova para que a configuração $\mathbf{X}_{i+1}$ seja criada, caso $\frac{p(\mathbf{X}_T)}{p(\mathbf{X}_i)} > \epsilon$, ϵ sendo um número aleatório entre 0 e 1, temos $\mathbf{X}'_{i+1} = \mathbf{X}_T$, caso contrário temos $\mathbf{X}'_{i+1} = \mathbf{X}_i$. Diferenciamos $\mathbf{X}'_{i+1}$

de $\mathbf{X}_{i+1}$ pois a última só será gerada após todas as variáveis $\mathbf{x}_j$ de $\mathbf{X}_i$ terem passado pelo processo descrito acima. O valor de Δ é escolhido para que a aceitação seja de 50%, e dessa forma as configurações $\mathbf{X}_i$ são sorteadas a partir da probabilidade $p(\mathbf{X})$.

Apêndice III - Integrais de Caminho de Feynman

As propriedades de um sistema de N corpos quânticos a uma temperatura absoluta T podem ser calculadas através de sua matriz densidade $\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \beta)$, $\beta = \frac{1}{k_B T}$, definida no *ensemble* canônico como,

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \beta) = \langle \mathbf{R} | e^{-\beta H} | \mathbf{R}' \rangle = \sum_n e^{-\beta E_n} \phi_n(\mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{R}') \quad (2)$$

onde ϕ_n e E_n formam o conjunto de todas as autofunções de H e seus respectivos autovalores. Pode-se mostrar que, dada uma configuração intermediária $\mathbf{R}''$ entre $\mathbf{R}$ e $\mathbf{R}'$,

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \beta) = \int d^3 R'' \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}'', \beta') \rho(\mathbf{R}'', \mathbf{R}', \beta - \beta'),$$

para isso basta notar que as autofunções do Hamiltoniano são ortonormais e que portanto,

$$\begin{aligned} & \int d^3 R'' \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}'', \beta') \rho(\mathbf{R}'', \mathbf{R}', \beta - \beta') = \\ &= \int d^3 R'' \left(\sum_n e^{-\beta' E_n} \phi_n(\mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{R}'') \right) \left(\sum_m e^{-(\beta - \beta') E_m} \phi_m(\mathbf{R}'') \phi_m(\mathbf{R}') \right) = \\ &= \left(\sum_n e^{-\beta' E_n} \phi_n(\mathbf{R}) \right) \left(\sum_m e^{-(\beta - \beta') E_m} \phi_m(\mathbf{R}') \right) \int d^3 R'' \phi_n(\mathbf{R}'') \phi_m(\mathbf{R}'') = \\ &= \sum_{n,m} e^{-\beta' E_n - (\beta - \beta') E_m} \phi_n(\mathbf{R}) \phi_m(\mathbf{R}') \delta_{nm} = \\ &= \sum_n e^{-\beta E_n} \phi_n(\mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{R}') = \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \beta), \end{aligned}$$

generalizando para M pontos intermediários $\mathbf{R}^i$ ($i = 1, \dots, M$), segue que

$$\rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}', \beta) = \int d^3 R^1 \dots \int d^3 R^M \rho \left(\mathbf{R}, \mathbf{R}^1, \frac{\beta}{M} \right) \rho \left(\mathbf{R}^1, \mathbf{R}^2, \frac{\beta}{M} \right) \dots \rho \left(\mathbf{R}^M, \mathbf{R}', \frac{\beta}{M} \right) \quad (3)$$

Propriedades do sistema são obtidas através de sua função de partição, definida como o traço da matriz densidade, ou ainda,

$$Z = \frac{1}{N!} \int d^3 R \rho(\mathbf{R}, \mathbf{R}, \beta),$$

que pelo uso da Eq.(3) na equação acima segue,

$$Z = \frac{1}{N!} \int d^3 R \int d^3 R^1 \dots \int d^3 R^M \langle \mathbf{R} | e^{-\frac{\beta}{M} H} | \mathbf{R}^1 \rangle \dots \langle \mathbf{R}^M | e^{-\frac{\beta}{M} H} | \mathbf{R} \rangle.$$

Na interpretação de Feynman da integral sobre todos os caminhos que ligam dois pontos A e B , os caminhos entre estes pontos são divididos em pontos intermediários, e integrando-se sobre todos os pontos intermediários, todos os caminhos entre A e B são abrangidos, desde que o número de pontos intermediários seja grande o suficiente[14]. Na função de partição acima pode-se pensar nas integrais, como sendo uma integral sobre todos os caminhos entre os pontos $A = B = \mathbf{R}$, e que os $\mathbf{R}^i$ são pontos intermediários deste caminho, que é fechado já que $A = B$. Além disso a função de partição acima pode ser formalmente relacionada à função de partição da interação entre N polímeros com $M + 1$ monômeros a uma temperatura efetiva $\frac{\beta}{M}$ [15,16]. Nesta interpretação cada partícula do sistema é representada por uma trajetória fechada com M pontos intermediários, cada um destes pontos é um monômero, e o conjunto deles forma um polímero. Como o sistema é composto por N átomos, o número de polímeros é igual a N , cada um deles com $M + 1$ monômeros. Se M é grande o suficiente, vale a aproximação,

$$\rho \left(\mathbf{R}^i, \mathbf{R}^j, \frac{\beta}{M} \right) \approx \rho_0 \left(\mathbf{R}^i, \mathbf{R}^j, \frac{\beta}{M} \right) e^{-\frac{\beta}{M} V(\mathbf{R}^j)},$$

onde V é o potencial de interação interatômico e ρ_0 a matriz densidade da partícula livre,

$$\rho_0 \left(\mathbf{R}^i, \mathbf{R}^j, \frac{\beta}{M} \right) \propto \prod_{k=1}^N e^{-C|\mathbf{r}_k^{(i)} - \mathbf{r}_k^{(j)}|^2}.$$

Na equação acima $\mathbf{r}_k^{(i)}$ é a posição da k -ésima partícula na i -ésima configuração intermediária. Pode-se então decompor o caminho formado por M pontos intermediários como sendo o centro de massa destes pontos e flutuações em torno dele, e assim podemos interpretar uma dada variável sombra $\mathbf{s}_k$ como este centro de massa associado à k -ésima partícula, e a posição $\mathbf{r}_k$

desta partícula como sendo uma flutuação em torno desse centro de massa, ou seja, uma posição instantânea (Fig. (2.3)).

Referências

- [1] J. F. Annet, *Superconductivity, Superfluids and Condensates* (Oxford, 2004)
- [2] Russell J. Donnelly and Carlo F. Barenghi, *The Observed Properties of Liquid Helium at the Saturated Vapor Pressure* (American Institute of Physics and American Chemical Society, 1998)
- [3] F. London, *Superfluids Volume II, Macroscopic Theory of Superfluid Helium* (Constable and Co. Ltd. 1954)
- [4] W. L. McMillan, Phys. Rev. **138**, A 442 (1965).
- [5] L. H. Nosanow, Phys. Rev. Lett. **13**, 270 (1964).
- [6] J. P. Hansen and D. Levesque, Phys. Rev. **165**, 293 (1968).
- [7] S. Vitiello, K. Runge, and M. H. Kalos, Phys. Rev. Lett. **60** (1988).
- [8] R. A. Aziz, V. P. S. Nain, J. S. Carley, W. L. Taylor and G. T. McConville, J. Chem. Phys. **70**, 4330 (1979).
- [9] R. Jastrow, Phys. Rev. **98**, 1479 (1955).
- [10] A. Bijl, Physica **7**, 869 (1940).
- [11] C. Cazorla, G. E. Astrakharchik, J. Casulleras and J. Boronat, New J. of Phys. **11** (2009).
- [12] S. Vitiello, K. L. Runge, G. V. Chester and M. H. Kalos, Phys. Rev. B **42**, 228 (1990).

- [13] T. MacFarland, S. Vitiello, L. Reatto, G. V. Chester and M. H. Kalos, Phys. Rev. B **50**, 577 (1994).
- [14] R. P. Feynman and A. R. Hibbs, *Quantum Mechanics and Path Integrals* (Mc Graw-Hill, New York, 1965).
- [15] D. Chandler and P. G. Wolynes, J. Chem. Phys. **74**, 7 (1981).
- [16] K. S. Schweitzer, R. M. Stratt, D. Chandler and P. G. Wolynes, J. Chem. Phys. **75**, 3 (1981).
- [17] E. Merzbacher, *Quantum Mechanics* (John Wiley & Sons, Inc. 1998)
- [18] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Clarendon 1987)
- [19] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics* (Plenum Press, New York 1981).
- [20] O. Penrose and L. Osanger, Phys. Rev. **104**, 576 (1956).
- [21] C. Abrams, *Molecular Simulations* (Syllabus for Molecular Simulations, taught winter 2003-2004, Drexel University)
- [22] J. W. Clark and P. Westhaus, Phys. Rev. **141**, 833 (1966).
- [23] V. R. Pandharipande and H. A. Bethe, Phys. Rev. C **7**, 1313 (1973).
- [24] R. A. Aziz and R. K. Pathria, Phys. Rev. A **7**, 809 (1973)
- [25] A. D. B. Woods and V. Sears, Phys. rev. Lett. **39**, 415 (1977)
- [26] V. Zampronio, V. Zampronio-Pedroso and S. Vitiello, em preparação.