

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA

Thiago Milograno de Carvalho

**Monte Carlo quântico aplicado
ao estudo do comportamento
quântico-clássico do Neônio**

GOIÂNIA-GO

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA

**Monte Carlo quântico aplicado ao estudo do
comportamento quântico-clássico do Neônio**

Thiago Milograno de Carvalho

*Dissertação apresentada ao Instituto de Física da
Universidade Federal de Goiás como parte dos re-
quisitos para a obtenção do título de Mestre em
Física.*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Ladir Cândido da Silva*

GOIÂNIA-GO

2009

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação na (CIP)
GPT/BC/UFG**

Carvalho, Thiago Milograno de.
C331m Monte Carlo quântico aplicado ao estudo do comportamento quântico-clássico do Neônio [manuscrito] / Thiago Milograno de Carvalho. - 2009.
viii, 85 f. :figs, tabs.

Orientador: Prof. Dr. Ladir Cândido da Silva
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física, 2009.

Bibliografia.
Inclui lista de figuras e tabelas.
Apêndices.

1. Monte Carlo Quântico. 2. Neônio 3. Funções de correlação e distribuição de momento. I. Título.

CDU: 530.145

À minha família.

Agradecimentos

- Primeiramente, ao meu Deus.
- Ao Prof. Dr. Ladir Cândido da Silva pela orientação e paciência; mais que um orientador, foi um amigo.
- Ao Prof. MsC. Bráulio Gabriel Alencar Brito pelo apoio na simulação computacional deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. José Nicodemos por ajudar na correção ortográfica e esclarecer minhas dúvidas.
- Aos professores do IF-UFG que proporcionaram um bom ambiente de trabalho.
- À todos os amigos do mestrado, principalmente ao meu amigo Alexandre Divino de Souza que me ajudou com as figuras e com a estrutura desse trabalho.
- À minha esposa Vanessa, por estar comigo nos bons e maus momentos, suportando meus momentos de stress.
- Aos meus pais Selênio e Esmênia; sem eles nada seria possível. À minha querida irmã Thaís.
- Aos meus sogros Ivan e Francisca, que sempre me trataram como um filho.

Este trabalho foi financiado pelo CNPq.

Conteúdo

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| Lista de Figuras | iv |
| Lista de Tabelas | vi |
| Resumo | vii |
| Abstract | viii |
| Introdução | 1 |
| 1 Introdução | 1 |
| 2 Fundamentos do formalismo da integral de trajetória | 4 |
| 2.1 Ação clássica: O princípio de Hamilton | 4 |
| 2.2 A integral de trajetória | 5 |
| 2.2.1 Amplitudes de probabilidade | 5 |
| 2.2.2 Amplitude de probabilidade para trajetórias e os postulados de Feynman | 7 |
| 2.2.3 Definindo a função de onda | 11 |
| 2.2.4 Equivalência entre os formalismos de Schroedinger e de Feynman | 12 |
| 2.2.5 Solução exata para a partícula livre | 15 |
| 2.3 Isomorfismo | 16 |
| 2.4 A matriz densidade | 20 |
| 2.4.1 Propriedades da matriz densidade | 22 |
| 2.4.2 Relação entre a matriz densidade e a integral de trajetória | 23 |
| 3 Ação | 25 |
| 3.1 A aproximação primitiva | 25 |
| 3.2 Aproximação de Li-Broughton | 27 |

| | | |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 4 | Estimadores e distribuições | 31 |
| 4.1 | Estimador termodinâmico para a aproximação primitiva | 31 |
| 4.2 | Estimador termodinâmico para a aproximação de Li-Broughton | 32 |
| 4.3 | Distribuição de momento e matriz densidade de um corpo | 33 |
| 4.3.1 | A matriz densidade de um corpo | 33 |
| 4.3.2 | Distribuição de momento | 34 |
| 5 | Amostragem | 36 |
| 5.1 | Revisando o algoritmo de Metropolis | 36 |
| 5.2 | Amostragem conta a conta | 39 |
| 5.3 | Método da Bissecção | 40 |
| 5.3.1 | Construção de Lévy | 40 |
| 5.3.2 | Método de Metropolis de vários níveis e o algoritmo da bissecção | 41 |
| 6 | Modelo e Sistema | 46 |
| 6.1 | Adimensionalização do operador Hamiltoniano | 47 |
| 7 | Resultados | 49 |
| 7.1 | Testando o código | 49 |
| 7.1.1 | Estudos de convergência | 49 |
| 7.1.2 | Comparação com os resultados da literatura | 52 |
| 7.2 | Resultados obtidos pela simulação | 54 |
| 7.2.1 | Propriedades estruturais | 55 |
| 7.2.2 | Análise dos limites clássicos e quânticos através do estudo da matriz densidade de um corpo | 57 |
| 7.2.3 | Estudo da distribuição de momento | 67 |
| 8 | Conclusões Gerais | 71 |
| | Apêndices | 73 |
| A | Propagador | 73 |
| A.1 | Existência e propriedades de um propagador | 74 |
| A.2 | Interpretação física do propagador | 74 |
| A.3 | Propagador em termos dos autoestados do operador hamiltoniano | 75 |
| A.4 | Equações satisfeitas pelo propagador | 75 |
| A.5 | Decomposição do propagador em uma soma de amplitudes parciais | 76 |

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| B Correção de Li-Broughton | 77 |
| C Fórmula de Zassenhaus | 80 |
| Referências Bibliográficas | 82 |

Lista de Figuras

| | | |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 | Possíveis trajetórias e a região de interesse para o cálculo da ação. | 10 |
| 2.2 | A figura mostra a região R dividida em duas regiões R' no tempo t' e R'' no tempo t'' , anteriormente e posteriormente ao tempo t , respectivamente. | 11 |
| 2.3 | Representação de um polímero clássico; tal polímero é composto por um conjunto de partículas não físicas chamadas de contas que estão enumerados de 1 a 6. | 17 |
| 2.4 | Representação da interação entre dois anéis poliméricos. Somente contas com mesmo índice interagem entre si. | 18 |
| 2.5 | Comportamento do polímero em relação a temperatura. | 19 |
| 6.1 | A figura mostra o comportamento do potencial 6-12 de Lennard-Jones. | 47 |
| 7.1 | Médias das energias cinética, potencial e total por bloco. | 50 |
| 7.2 | Energias cinéticas por partícula (em Kelvin) para diferentes temperaturas, obtidas através de métodos experimentais e teóricos. | 54 |
| 7.3 | Função de correlação de pares para diferentes números de contas, para o Neônio à temperatura $T = 4.7$ K. | 56 |
| 7.4 | Função de correlação de pares para diferentes números de contas, para o Neônio à temperatura $T = 25.8$ K. | 56 |
| 7.5 | Comportamento da função de correlação de pares como função da temperatura. | 57 |
| 7.6 | Matrizes densidade de um corpo para diferentes números de contas 2, 4, 8, 16 e 32, para densidade $\rho = 33.46 \text{ nm}^{-3}$ e temperatura $T = 4.7$ K. | 58 |
| 7.7 | Matrizes densidade de um corpo para diferentes números de contas 2, 4, 8, 16 e 32, para uma densidade $\rho = 33.46 \text{ nm}^{-3}$ e temperatura $T = 26.4$ K. | 58 |
| 7.8 | Comportamento da matriz densidade de um corpo para diferentes temperaturas $T = 4.7$, 11.4, 17.8 e 35.209 K, para uma densidade fixada em $\rho = 33.46 \text{ nm}^{-3}$ | 59 |
| 7.9 | Logaritmo da matriz densidade como função do quadrado da coordenada, para $T = 4.7$ K e densidade $\rho = 33.46 \text{ nm}^{-3}$ | 61 |

| | | |
|------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 7.10 | Logaritmo da matriz densidade como função do quadrado da coordenada, para $T = 11.4$ K e densidade $\rho = 33.46 \text{ nm}^{-3}$ | 61 |
| 7.11 | Logaritmo da matriz densidade como função do quadrado da coordenada, para $T = 17.8$ K e densidade $\rho = 33.46 \text{ nm}^{-3}$ | 61 |
| 7.12 | Logaritmo da matriz densidade como função do quadrado da coordenada, para $T = 35.209$ K e densidade $\rho = 33.46 \text{ nm}^{-3}$ | 61 |
| 7.13 | Matrizes densidade para as densidades $\rho = 20.00, 35.00, 44.00$ e 58.00 nm^{-3} , para uma temperatura fixada em $T = 25.8$ K. | 62 |
| 7.14 | Logaritmo da matriz densidade como função do quadrado da coordenada, para densidade $\rho = 20.00 \text{ nm}^{-3}$ e temperatura $T = 25.8$ K. | 64 |
| 7.15 | Logaritmo da matriz densidade como função do quadrado da coordenada, para densidade $\rho = 35.00 \text{ nm}^{-3}$ e temperatura $T = 25.8$ K. | 64 |
| 7.16 | Logaritmo da matriz densidade como função do quadrado da coordenada, para densidade $\rho = 44.00 \text{ nm}^{-3}$ e temperatura $T = 25.8$ K. | 64 |
| 7.17 | Logaritmo da matriz densidade como função do quadrado da coordenada, para densidade $\rho = 58.00 \text{ nm}^{-3}$ e temperatura $T = 25.8$ K. | 64 |
| 7.18 | Distribuições de momento para as temperaturas $T = 4.7, 11.4, 17.8,$ e 35.209 K, para uma densidade fixada em $\rho = 33.46 \text{ nm}^{-3}$ | 67 |
| 7.19 | Distribuições de momento para as densidades $\rho = 20.00, 35.00, 44.00,$ e 58.00 nm^{-3} , para uma temperatura fixada em $T = 25.8$ K. | 67 |
| 7.20 | Comparação entre as distribuições de momento clássica e a obtida através da transformada de Fourier da matriz densidade de um corpo (simulação) para temperatura $T = 35.209$ K e densidade $\rho = 33.46 \text{ nm}^{-3}$ | 68 |
| 7.21 | Comparação entre as distribuições de momento clássica e a obtida através da transformada de Fourier da matriz densidade de um corpo (simulação) para densidade $\rho = 20.00 \text{ nm}^{-3}$ e temperatura $T = 25.8$ K. | 68 |

Lista de Tabelas

| | | |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 7.1 | Energias cinética, potencial e total por partícula (em Kelvin), para temperatura $T = 9.4$ K e densidade $\rho = 3.346 \text{ nm}^{-3}$, para aproximação primitiva. | 51 |
| 7.2 | Energias cinética, potencial e total por partícula (em Kelvin), para temperatura $T = 9.4$ K e densidade $\rho = 3.346 \text{ nm}^{-3}$, para aproximação de Li-Broughton. | 51 |
| 7.3 | Os resultados para a energia cinética por partícula (em Kelvin) do presente trabalho que foram obtidos pelo método PIMC, são comparados com os resultados experimentais obtidos por <i>Peek et al.</i> e <i>Timms et al.</i> , para diferentes densidades e temperaturas. | 52 |
| 7.4 | Os resultados para a energia cinética por partícula (em Kelvin) apresentados, foram obtidos através do método PIMC por <i>Cuccoli et al.</i> e <i>Timms et al.</i> , para diferentes densidades e temperaturas. | 53 |
| 7.5 | Resultados para a energia cinética excedente por partícula (em Kelvin) foram obtidos pelo método PIMC, para diferentes temperaturas e densidade fixada em $\rho = 3.346 \text{ nm}^{-3}$ | 66 |
| 7.6 | Resultados para a energia cinética excedente por partícula (em Kelvin) foram obtidos pelo método PIMC, para diferentes densidades e temperatura fixada em $T = 25.8$ K. | 66 |

Resumo

Neste trabalho aplicamos o método de Monte Carlo Quântico à temperatura finita conhecido como Path Integral Monte Carlo (PIMC) a fim de estudar o comportamento quântico-clássico do Neônio. Calculamos a matriz densidade de um corpo, bem como a distribuição de momento atômica que mostrou ser significativamente diferente da distribuição clássica de Maxwell-Boltzmann nos intervalos de densidade e temperatura estudados. Os desvios de uma gaussiana clássica são substanciais porém esses desvios diminuem para temperaturas acima de $T = 35$ K ou densidades abaixo de $\rho = 20 \text{ nm}^{-3}$. Além disso, para baixas temperaturas os resultados mostram que há mais átomos com momentos menores do que na distribuição clássica gaussiana.

Abstract

In this work we have applied Quantum Monte Carlo method at finite temperature known as Path Integral Monte Carlo (PIMC) to study the quantum-classical behavior of the Neon. We have calculated the one body density matrix as well as the atomic momentum distribution which have shown to be significantly different from the classical Maxwell-Boltzmann distribution in the range of densities and temperatures studied. The deviations from a classical gaussian are substantial but it decreases as one goes to temperatures above $T = 35$ K or densities below $\rho = 20 \text{ nm}^{-3}$. Furthermore, at low temperature the results show that there are more low momentum atoms than in a classical gaussian distribution.

Capítulo 1

Introdução

Por volta de 1920, Schroedinger e Heisenberg desenvolveram as formulações padrões para a mecânica quântica. Em 1945, Dirac publicou um artigo, no qual sugeria o uso do formalismo lagrangeano aplicado à mecânica quântica [1]. Feynman, partindo dessa idéia, publicou em 1948 um artigo que continha o terceiro formalismo da mecânica quântica [2], conhecido como *integral de trajetória*. Mais tarde, Feynman usando os mesmos princípios que o levaram à dedução desse novo formalismo, desenvolveu uma nova formulação para a eletrodinâmica quântica [3] e a técnica dos diagramas para a teoria de perturbação [4–6].

Com o avanço dos computadores, as idéias de Feynman começam a ser aplicadas de maneira mais eficiente. Além de fornecer uma descrição precisa de um sistema quântico, o formalismo da integral de trajetória pode ser implementado em uma técnica computacional calculando propriedades microscópicas de um sistema quântico. Chega-se então a um ponto em que é necessário o surgimento de um método computacional ao qual se pode aplicar as idéias do formalismo da integral de trajetória; tal método é conhecido como Path integral Monte Carlo (PIMC) [7]. O método PIMC tem uma grande vantagem sobre os outros métodos de Monte Carlo quântico porque pode ser usado em simulações para sistemas à temperaturas finitas [8,9].

A idéia central do método PIMC é a utilização de uma propriedade fundamental da matriz densidade de um sistema em equilíbrio termodinâmico. Tal propriedade diz que a convolução de duas matrizes densidade, à temperatura T , tem como resultado uma nova matriz densidade à temperatura $\frac{T}{2}$. Assim é possível estudar sistemas a baixas temperaturas através da matriz densidade de sistemas com temperaturas mais altas. A forma da matriz densidade a baixa temperatura em termos do produto de matrizes densidades à altas

temperaturas é formalmente o mesmo do formalismo da integral de trajetória. A única diferença é que a integral de trajetória não possui temperatura [10], ao invés disso, há um fator temporal imaginário.

A mecânica quântica de sistemas de muitos corpos [11] é atualmente apresentada como um problema complicado e vários fenômenos, tais como a condensação de Bose, são geralmente de difícil entendimento. Um estudo bem sucedido de Feynman foi o mapeamento com integrais de trajetória de um sistema quântico através de um modelo clássico de polímeros interagentes. O polímero [12], pode ser visto como um anel composto de várias partículas não físicas interagindo no tempo imaginário. Isso nos dá uma simples representação clássica, de um sistema quântico complexo, como por exemplo um superfluido [13]. Não é apenas simples, mas é exato para todas as propriedades termodinâmicas.

Neste trabalho fizemos a implementação de um código PIMC visando aplicá-lo a sistemas de sólidos [14–16] e líquidos quânticos [17, 18], mais especificamente para o Neônio (Ne). Nos últimos anos as propriedades do Ne tem sido intensivamente estudadas por físicos experimentais, pois através de técnicas de espalhamento de nêutrons [19–21] pode-se retirar propriedades estruturais e termodinâmicas, tais como a energia cinética. O Ne, além de ser um ótimo modelo para teste de códigos computacionais [22], tem aplicações comerciais bem úteis. É usado em letreiros luminosos, além de ser um líquido criogênico econômico e que resfria quarenta vezes mais que o hélio. Mas o fato principal de escolhermos o neônio como objeto de estudo é devido às suas características quânticas intermediárias. Desejamos investigar o caráter clássico-quântico do Ne através da matriz densidade de uma única partícula e de sua transformada de Fourier, que representa a distribuição de momento [23, 24].

A partir desse momento, faremos um breve resumo sobre a estrutura do nosso trabalho. Inicialmente, apresentamos o formalismo da integral de trajetória, chamando a atenção para seus principais aspectos e fazendo a conexão entre o isomorfismo e a matriz densidade. Feito isso, apresentamos a metodologia, esclarecendo como extraímos as propriedades termodinâmicas do sistema. Apresentamos, em seguida, como as idéias do formalismo de Feynman podem ser utilizadas computacionalmente, fazendo a fusão entre o formalismo da integral de trajetória e do algoritmo de Metropolis e dando origem ao então conhecido

método PIMC. Dedicamos um capítulo à caracterização do nosso sistema, mostrando que modelo será utilizado para a obtenção dos resultados. No capítulo posterior, expomos e discutimos os resultados obtidos com bastante detalhe, e enfim apresentamos as conclusões gerais e as perspectivas que motivam a continuação do trabalho.

Capítulo 2

Fundamentos do formalismo da integral de trajetória

Vamos apresentar neste capítulo as idéias fundamentais sobre o conceito de amplitude de probabilidade, que estão associadas diretamente com as equações de movimento em função do tempo. A análise consiste em estudar as mudanças, do ponto de vista físico, causadas pela transição da mecânica clássica para a mecânica quântica.

2.1 Ação clássica: O princípio de Hamilton

Em dois trabalhos publicados no século XIX, Hamilton [25,26] enunciou o princípio dinâmico no qual é possível basear toda a mecânica, e também boa parte da física clássica. Podemos enunciar o princípio de Hamilton como:

De todas as trajetórias possíveis que um corpo tem para traçar no espaço das configurações, ele irá percorrer somente o caminho que minimiza a ação.

O princípio de Hamilton descreve o movimento de sistemas mecânicos, cujas forças podem ser obtidas de um potencial escalar, sendo que este deve ser uma função das coordenadas, das velocidades e do tempo. Para sistemas desse tipo o princípio de Hamilton pode ser enunciado da seguinte maneira:

O movimento de um sistema entre os tempos t_1 e t_2 é tal que a integral

$$S = \int_{t_1}^{t_2} dt L(x, \dot{x}; t), \quad (2.1)$$

com $L(x, \dot{x}; t)$ sendo a lagrangeana do sistema, deve ter um valor estacionário para a trajetória real do sistema em questão. S é conhecida como ação clássica.

Temos então que entre todas as trajetórias que uma partícula poderia descrever, ela realizará aquela cujo valor da integral na eq. (2.1) seja estacionário. Isso significa que essa integral terá o mesmo valor dentro dos infinitésimos de primeira ordem, ou seja, a noção de um valor estacionário para uma integral de linha corresponde a uma derivada primeira nula.

Podemos resumir essas idéias, afirmando que o movimento é tal que a variação da integral de linha S entre dois instantes t_1 e t_2 , é nula

$$\delta S = \delta \int_{t_1}^{t_2} dt L(q, \dot{q}; t) = 0. \quad (2.2)$$

O princípio de Hamilton é uma condição suficiente para deduzirmos as equações de movimento, possuindo ainda vantagens como a invariância em relação aos sistemas de coordenadas generalizadas usadas para expressar a lagrangeana, e também por constituir uma formulação que é base fundamental para outras áreas da física, como por exemplo a teoria de campos.

2.2 A integral de trajetória

2.2.1 Amplitudes de probabilidade

Seja um experimento em que deseja-se medir de forma consecutiva três quantidades, A , B e C . Suponhamos que as três quantidades A, B e C tenham autovalores a, b e c respectivamente, sendo que tais autovalores não são degenerados. Podemos definir P_{ab} , como sendo a probabilidade clássica de medirmos A e obtermos o autovalor a , e em seguida, medirmos B e encontrarmos b . Procedendo da mesma forma podemos definir a probabilidade P_{abc} . Caso os eventos entre a e b sejam independentes daqueles entre b e c , então temos que

$$P_{abc} = P_{ab}P_{bc} \quad (2.3)$$

Isso está de acordo com a mecânica quântica quando declara-se que $B = b$ se trata de uma

especificação completa do estado. Para qualquer outro evento, temos

$$P_{ac} = \sum_b P_{abc}. \quad (2.4)$$

A diferença essencial entre a mecânica clássica e a mecânica quântica está na eq. (2.4); na mecânica clássica ela é sempre verdadeira, mas na mecânica quântica ela é frequentemente falsa. A eq. (2.4) é substituída pela seguinte lei na mecânica quântica: existem números complexos φ_{ab} , φ_{bc} e φ_{ac} , tais que

$$P_{ab} = |\varphi_{ab}|^2; P_{bc} = |\varphi_{bc}|^2; P_{ac} = |\varphi_{ac}|^2. \quad (2.5)$$

A lei clássica obtida combinando-se a eqs. (2.3) e (2.4), é

$$P_{ac} = \sum_b P_{ab}P_{bc} \quad (2.6)$$

que de forma mais adequada para a mecânica quântica é dada por

$$\varphi_{ac} = \sum_b \varphi_{ab}\varphi_{bc}. \quad (2.7)$$

Podemos dizer que se a eq. (2.7) é verdadeira logo a eq. (2.6) é falsa. O erro cometido ao deduzir a eq. (2.6) está em assumir que para ir de a para c o sistema deve ir através de uma condição em que o operador B tenha um valor definido b . Caso B seja medido entre os experimentos A e C , então a eq. (2.6) está correta. Isso quer dizer que se o aparato experimental preparado para medir B seja de fato usado, não significa que seja necessário consultar tal resultado de B , logo podemos afirmar sob tais condições que a eq. (2.6) é válida. Podemos fazer tal afirmação porque o aparato que mediu B já realizou seu papel; se for necessário ou desejado, consultar o resultado da medida, podemos fazê-lo sem perturbar o equilíbrio de qualquer sistema.

A eq. (2.7) é a representação típica da natureza ondulatória da matéria. Vemos que a probabilidade de encontrar uma partícula indo de a para c , pelas diferentes trajetórias possíveis, sendo tais trajetórias os valores de b , e se não é realizada uma medida para determinar essas trajetórias, podemos representar então essa probabilidade como sendo o quadrado

da soma de várias quantidades complexas, sendo cada uma dessas quantidades referentes a uma trajetória.

A generalização das eqs. (2.6) e (2.7) para um grande número de medidas $A, B, C, D \dots L$, com autovalores $a, b, c, d \dots l$, é

$$P_{abcd\dots l} = |\varphi_{abcd\dots l}|^2. \quad (2.8)$$

Classicamente podemos escrever a probabilidade de resultar a, c, l , caso b, d resultem da medida de B e D , como

$$P_{acl} = \sum_b \sum_d \dots P_{abcd\dots l}. \quad (2.9)$$

Já na mecânica quântica, caso não hajam medidas entre A e C , ou entre C e L , isto é,

$$P_{acl} = \left| \sum_b \sum_d \dots \varphi_{abcd\dots l} \right|^2, \quad (2.10)$$

sendo que a quantidade $\varphi_{abcd\dots l}$ pode ser chamada de amplitude de probabilidade, para a condição $A = a, B = b, C = c, D = d, \dots L = l$.

2.2.2 Amplitude de probabilidade para trajetórias e os postulados de Feynman

Imaginemos que uma partícula tem seu movimento limitado a uma dimensão e pode assumir vários valores da coordenada x . Suponhamos que seja possível realizar um grande número de medidas e que todas elas estejam separadas por um tempo τ . Assim temos que a sequência dessas medidas, tais quais $A, B, C \dots$, é realizada nos tempos $t_{i+1} = t_i + \tau$, com $i = 0, 1, 2 \dots$, correspondendo aos tempos $t_1, t_2, t_3 \dots$ e assim por diante.

Vamos assumir que o valor da medida realizada no tempo t_i seja dado por x_i . Assim, de um ponto de vista clássico, os sucessivos valores da coordenada x definem a trajetória $x(t)$, sendo que a probabilidade é uma função dos valores de x dada por $P(x_1, \dots, x_i, x_{i+1} \dots)$. A probabilidade de que a trajetória esteja numa determinada região R do espaço é obtida integrando essa probabilidade sobre toda região em questão.

Seja então que a probabilidade de que x_i esteja entre a_i e b_i , e que, x_{i+1} esteja

entre a_{i+1} e b_{i+1} , e assim por diante é dada por

$$\begin{aligned} & \cdots \int_{a_i}^{b_i} \int_{a_{i+1}}^{b_{i+1}} dx_1 \dots dx_i dx_{i+1} \dots P(x_1, \dots, x_i, x_{i+1} \dots) \\ & = \int_R dx_1 \dots dx_i dx_{i+1} \dots P(x_1, \dots, x_i, x_{i+1} \dots), \end{aligned} \quad (2.11)$$

que é a eq. (2.9) com a, b, \dots substituídos por x_1, x_2, \dots , e a soma sendo trocada pela integral. A integral \int_R é calculada sobre toda região R do espaço.

Suponha a realização de uma medida que consiga no máximo determinar que a trajetória esteja localizada em algum lugar de R do espaço, e que não é possível determinar uma trajetória precisamente. A medida a ser feita será denominada como medida ideal, cujo resultado deve ser igual a $|\varphi(R)|^2$, em que $\varphi(R)$ é a amplitude de probabilidade para a região R , dada pela eq. (2.10). Se substituirmos a, b, \dots por x_1, x_2, \dots , e trocarmos a soma pela integral, a amplitude de probabilidade da eq. (2.10), passa a ser dada pela expressão

$$\varphi(R) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \int_R dx_1 \dots dx_i dx_{i+1} \dots \Phi(x_1, \dots, x_i, x_{i+1} \dots), \quad (2.12)$$

na qual o número $\Phi(x_1, \dots, x_i, x_{i+1} \dots)$ é uma função das variáveis das coordenadas x_i , que tem o papel de definir a trajetória. Notemos que, caso $\tau \rightarrow 0$, a trajetória torna-se contínua, isto é, Φ passa a depender não das parcelas $(x_i, t_i) \dots (x_{i+1}, t_{i+1}) \dots$, mas de $x(t)$, que corresponde à trajetória inteira.

Podemos agora resumir as idéias apresentadas até o presente momento através do primeiro postulado de Feynman para o formalismo da integral de trajetória:

Se uma medida ideal é realizada para determinar se uma partícula tem uma trajetória em alguma região do espaço, então a probabilidade de que isso seja verdade, é igual ao quadrado do módulo da soma de todas contribuições complexas, sendo que cada contribuição corresponde a uma trajetória na região.

É possível ainda acrescentar a esse postulado a idéia de que uma trajetória é definida somente pelas posições x_i através das quais ela é igualmente espaçada no tempo, segundo a relação $t_{i+1} = t_i + \tau$.

A importância do primeiro postulado está no fato de que ele introduz o tipo de ferramenta a ser usado para o cálculo das probabilidades. Veremos agora que o segundo postulado tem como objetivo a descrição do cálculo da função $\Phi(x_1, \dots, x_i, x_{i+1} \dots)$ para todas as trajetórias. Apresentamos então o segundo postulado de Feynman para o formalismo da integral de trajetória:

Todas as trajetórias contribuem igualmente em magnitude, sendo que a fase de cada uma é dada pela ação clássica.

Esse postulado diz que a contribuição $\Phi(x_1, \dots, x_i, x_{i+1} \dots)$ para uma dada trajetória é proporcional a

$$\Phi(x) \propto \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(x(t))\right), \quad (2.13)$$

em que S é a ação clássica, dada pela eq. (2.1).

Para interpretar o primeiro postulado foi necessário definir uma trajetória dada somente pela sucessão dos pontos x_i através dos quais se forma a trajetória em sucessivos tempos t_i . Para calcular a ação clássica, devemos conhecer todos os pontos da trajetória, e não apenas x_i . Suponhamos que a função $x(t)$ represente a trajetória seguida por uma partícula clássica, com a lagrangeana L . Vamos assumir também, que $x(t)$ esteja entre o intervalos de tempo t_i e t_{i+1} e que a partícula parte de (x_i, t_i) e chega em (x_{i+1}, t_{i+1}) . Tal situação é ilustrada pela Figura (2.1). Seja a trajetória clássica aquela que minimiza a ação, logo podemos escrever

$$S = \sum_i S(x_{i+1}, x_i), \quad (2.14)$$

em que

$$S(x_{i+1}, x_i) = \text{Min} \int_{t_i}^{t_{i+1}} dt L(\dot{x}(t), x(t)). \quad (2.15)$$

A ação escrita nessa forma só nos fornece informações clássicas, tais como a lagrangeana. Vamos chamar a atenção para um fato importante na eq. (2.14): mesmo que o tempo τ seja finito, a soma ainda é infinita, logo não tem significado; deve-se então considerar um tempo arbitrariamente longo, porém finito.

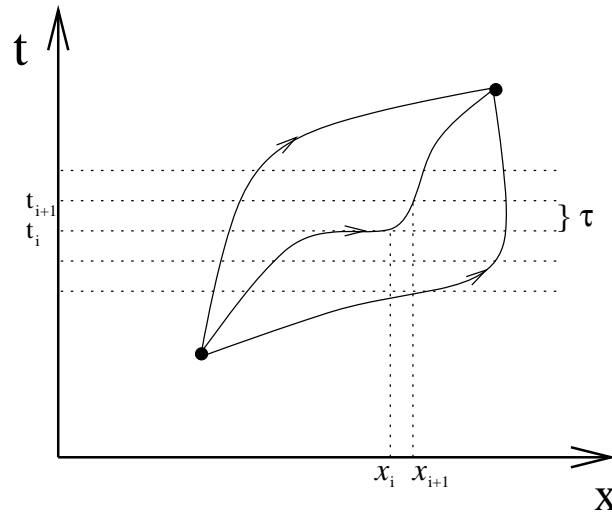


Figura 2.1: Possíveis trajetórias e a região de interesse para o cálculo da ação.

Para termos idéia quantitativa em relação à eq. (2.13), devemos nos lembrar que para dimensões macroscópicas o valor da ação clássica S é grande se comparado com valor de \hbar ; se uma partícula livre com uma massa de 1 Kg percorre a distância de 1 m em um intervalo de tempo de 1 s , temos que o valor da ação clássica é dado por

$$S_{class} = \frac{1}{2} Kg \frac{m^2}{s^2} s = 0,5 \text{ J.s.} \quad (2.16)$$

Sabendo que $\hbar = 1.054 \times 10^{-34} \text{ J.s}$, temos então a razão $\frac{S}{\hbar} = 4,74 \times 10^{33}$, um número absurdamente grande. Conseqüentemente haverá efeitos de interferência destrutiva entre as trajetórias que contribuem para a probabilidade, isto é, o caráter ondulatório da matéria não se manifesta. Já para o caso microscópico, a ação se torna muito pequena, o que provoca uma menor variação da exponencial, provocando uma diminuição na interferência destrutiva e conseqüentemente provocando uma incerteza na trajetória da partícula.

Substituindo as eqs. (2.13), (2.14) e (2.15) na eq. (2.12), e usando os postulados de Feynman, obtemos a amplitude de probabilidade na seguinte forma

$$\varphi(R) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \int_R \frac{dx_1}{C} \dots \frac{dx_i}{C} \frac{dx_{i+1}}{C} \dots e^{\frac{i}{\hbar} \sum_i S(x_{i+1}, x_i)}, \quad (2.17)$$

em que $\frac{1}{C}$ é o fator de normalização para cada instante.

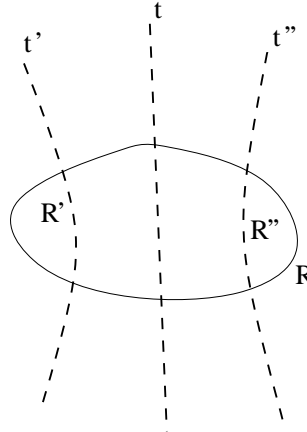


Figura 2.2: A figura mostra a região R dividida em duas regiões R' no tempo t' e R'' no tempo t'' , anteriormente e posteriormente ao tempo t , respectivamente.

2.2.3 Definindo a função de onda

Seja uma determinada região R , num instante t qualquer. Vamos dividir essa região R em duas partes, de forma que uma região R' esteja num tempo t' e que a região R'' esteja no tempo t'' , correspondendo às regiões e tempos anteriores e posteriores ao tempo t , respectivamente. O esquema é mostrado na Figura (2.2). Então, a probabilidade de que a trajetória que estava em R' no tempo t' , vá para R'' no tempo t'' é dada por $|\varphi(R', R'')|^2$. Vamos supor que o tempo t corresponde a um ponto particular k da subdivisão temporal, em intervalos iguais a τ , isto é, vamos assumir $t = t_k$, onde o índice k , depende da subdivisão τ , é claro. Logo, a exponencial da eq. (2.17), pode ser separada em um produto de dois fatores:

$$\exp \left[\frac{i}{\hbar} \sum_{i=-\infty}^{k-1} S(x_{i+1}, x_i) \right] \times \exp \left[\frac{i}{\hbar} \sum_{i=k}^{\infty} S(x_{i+1}, x_i) \right], \quad (2.18)$$

em que o primeiro termo possui somente coordenadas com índices menores que k , e consequentemente o segundo termo possui coordenadas com índices maiores ou iguais a k .

Devemos então realizar a integração sobre todas as variáveis; x_i para $i < k$ realizada sobre o primeiro termo na eq. (2.18) e depois x_i para $i > k$ para o segundo termo. Conseqüentemente $|\varphi(R', R'')|^2$ pode ser escrita como produto dos dois fatores supracitados, e estes são integrados sobre x_k . Então, sejam estes dois fatores denotados por $\chi^*(x_k, t)$ e

$\psi(x_k, t)$, temos

$$\varphi(R', R'') = \int dx \chi^*(x, t) \psi(x, t), \quad (2.19)$$

com

$$\psi(x_k, t) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \int_{R'} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \sum_{i=-\infty}^{k-1} S(x_{i+1}, x_i) \right] \frac{dx_{k-1}}{C} \frac{dx_{k-2}}{C} \dots, \quad (2.20)$$

e

$$\chi^*(x_k, t) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \int_{R''} \exp \left[\frac{i}{\hbar} \sum_{i=k}^{\infty} S(x_{i+1}, x_i) \right] \frac{dx_{k+1}}{C} \frac{dx_{k+2}}{C} \dots, \quad (2.21)$$

em que o asterisco em χ^* denota o complexo conjugado.

A quantidade ψ depende somente da região R' , anterior ao tempo t , e é completamente definida se esta região for conhecida, não dependendo de maneira alguma do que acontece num dado tempo posterior a t , pois as informações “futuras” estão contidas somente após o instante t , dadas pela quantidade χ . Uma partícula que antes estava na região R' , no tempo t' , pode ter seu estado descrito por uma quantidade $\psi(x, t)$, definida como função de onda. Enfim podemos resumir as idéias apresentadas até agora, pela equação

$$\left| \int dx \chi^*(x, t) \psi(x, t) \right|^2 \quad (2.22)$$

que representa a probabilidade de um sistema que se encontra no estado ψ ser encontrado por uma medida do aparato experimental cujas características são dadas por χ .

2.2.4 Equivalência entre os formalismos de Schroedinger e de Feynman

Como próximo passo do desenvolvimento da teoria, é relevante mostrarmos que apesar do formalismo da integral de trajetória apresentar uma ferramenta muito útil e revolucionária para alguns campos da física, em especial para a eletrodinâmica quântica, não representa uma nova teoria física. Logo, devemos ser capazes de obter a equação de onda de Schroedinger partindo das idéias de Feynman, mostrando assim, a equivalência entre ambos os formalismos.

Podemos resumir todas as idéias sobre o formalismo da integral de trajetória a partir da seguinte afirmação: a probabilidade de uma partícula partir do ponto x_1 no tempo t_1 e chegar ao ponto x_2 no tempo t_2 é $P(2, 1) = |K(2, 1)|^2$, em que a amplitude é dada pelo propagador (apêndice A)

$$|K(2, 1)| = \sum_{TTP} \Phi(x(t)), \quad (2.23)$$

em função da contribuição de todas trajetórias possíveis (*TTP*) de $\Phi(x(t))$, que pode ser escrita similarmente à eq. (2.13). Então temos

$$\Phi(x(t)) = C e^{\frac{i}{\hbar} S(x(t))} \quad (2.24)$$

em que C é uma constante de normalização e S é a ação clássica da trajetória em questão. Considerando o fato de que a eq. (2.23) é o análogo discreto a uma integral de Riemann no caso contínuo, podemos fatiar $\Phi(x(t))$ em muitos intervalos, cada fatia possuindo largura τ , de modo que quanto mais fatias fizermos, mais perto estaremos do valor da integral. Tomando o limite de $\tau \rightarrow 0$, podemos reescrever a eq. (2.23) como

$$K(2, 1) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \int \cdots \int \exp\left(\frac{i}{\hbar} S(2, 1)\right) dx_1 \cdots dx_{N-1} \frac{1}{C^N}, \quad (2.25)$$

A eq. (2.25), é a equação central do formalismo da integral de trajetória.

Uma vez que conhecemos a equação que descreve o formalismo de Feynman para a mecânica quântica, podemos então, a partir daí, recuperar o formalismo de Schroedinger. Para tanto, vamos escrever a função de onda em termos do propagador:

$$\psi(x_2, t_2) = \int_{-\infty}^{\infty} dx_1 K(x_2, t_2; x_1, t_1) \psi(x_1, t_1), \quad (2.26)$$

em que representamos através dele a função ψ num tempo t_2 . Escrevemos t_2 como a soma de t_1 com um incremento τ . Assim, para um tempo $t_i = t_{i-1} + \tau$, podemos reescrever a eq.(2.26) numa forma mais geral, dada por

$$\begin{aligned} \psi(x_i, t_{i-1} + \tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} dx_{i-1} K(x_i, t_i; x_{i-1}, t_{i-1}) \psi(x_{i-1}, t_{i-1}) \\ &= \frac{1}{C} \int_{-\infty}^{\infty} dx_{i-1} \exp\left(\tau \frac{i}{\hbar} L\left(\frac{x_i - x_{i-1}}{\tau}, x_i\right)\right) \psi(x_{i-1}, t_{i-1}) \end{aligned} \quad (2.27)$$

onde C é uma constante de normalização a ser determinada e L é a lagrangeana,

$$L = \frac{1}{2}m\dot{x}^2 - V(x, t) \quad (2.28)$$

m a massa, \dot{x} a velocidade e $V(x, t)$ a energia potencial. A velocidade pode ser expressa na forma discreta, $\dot{x} = \frac{x_i - x_{i-1}}{\tau}$, x_i , como mostrado no argumento da lagrangeana na eq. (2.27).

Substituindo a lagrangeana da eq. (2.28) na eq. (2.27), temos

$$\begin{aligned} \psi(x_i, t_{i-1} + \tau) &= \frac{1}{C} \int_{-\infty}^{\infty} dx_{i-1} \exp \frac{1}{2} \left(\frac{i m (x_i - x_{i-1})^2}{\hbar \tau^2} \right) \times \\ &\times \exp \left(- \frac{i}{\hbar} \tau V(x_i, t) \right) \psi(x_{i-1}, t_{i-1}). \end{aligned} \quad (2.29)$$

Essa integral será calculada tomando pequenos incrementos ($x_i - x_{i-1}$). Substituindo $x_{i-1} = x_i + \eta$ na eq. (2.29) e considerando η muito pequeno, obtemos

$$\psi(x_i, t_{i-1} + \tau) = \frac{1}{C} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \exp \left(\frac{i m \eta^2}{\hbar 2\tau} \right) \exp \left(- \frac{i}{\hbar} \tau V(x_i, t) \right) \psi(x_{i-1}, t_{i-1}). \quad (2.30)$$

O próximo passo, consiste em expandirmos a eq. (2.30) em uma série de potências até a primeira ordem em τ e até segunda ordem em η , logo ficamos com

$$\begin{aligned} \psi(x_i, t) + \tau \frac{\partial \psi(x_i, t)}{\partial t} &= \frac{1}{C} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \exp \left(\frac{i m \eta^2}{2\hbar \tau} \right) \left(1 - \frac{i\tau V(x_i, t)}{\hbar} \right) \times \\ &\times \left(\psi(x_i, t) + \eta \frac{\partial \psi(x_i, t)}{\partial x_i} + \frac{1}{2} \eta^2 \frac{\partial^2 \psi(x_i, t)}{\partial x_i^2} \right). \end{aligned} \quad (2.31)$$

Aqui trocamos t_{i-1} por t , afim de simplificar a notação. Comparando os termos de mesma ordem em ambos os lados da eq. (2.31), encontramos as relações:

$$\frac{1}{C} \int_{-\infty}^{\infty} d\eta \exp \left(\frac{i m \eta^2}{2\hbar \tau} \right) = 1. \quad (2.32)$$

Para ordem zero em τ temos

$$C = \left(\frac{2\pi i \hbar \tau}{m} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.33)$$

que é o valor para a constante de normalização C . Já para a primeira ordem em τ , encontramos,

$$\psi + \tau \frac{\partial \psi}{\partial t} = \psi - \frac{i\tau}{\hbar} V \psi - \frac{\hbar \tau}{2im} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2}, \quad (2.34)$$

que é válida somente se a função ψ satisfaz a relação

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + V(x, t)\psi, \quad (2.35)$$

que nada mais é que a equação de Schroedinger.

2.2.5 Solução exata para a partícula livre

Vamos escrever agora o propagador, dado pela eq. (2.25), para o caso da partícula livre que caminha de um ponto 1 a um ponto 2. A Lagrangeana de uma partícula livre é

$$L = m \frac{\dot{x}^2}{2}, \quad (2.36)$$

sendo m e \dot{x} , a massa e a velocidade da partícula respectivamente. Seja o propagador para partícula livre dado por

$$K(2, 1) = \lim_{\tau \rightarrow 0} \int \cdots \int \exp \left[\frac{im}{2\hbar\tau} \sum_{i=1}^N (x_i - x_{i-1})^2 \right] dx_1 \cdots dx_{N-1} \frac{1}{C^N}, \quad (2.37)$$

sendo C dado pela eq. (2.33).

A integral da eq. (2.37) pode ser dividida em integrais gaussianas, se desenvolvermos a soma que se encontra no termo exponencial. Feito isso, teremos $N - 1$ integrais com a seguinte forma:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{2\pi i\hbar\tau}{m} \right)^{-1} \exp \left\{ \frac{mi}{2\hbar\tau} [(x_{i+1} - x_i)^2 + (x_i - x_{i-1})^2] \right\} dx_i. \quad (2.38)$$

A integral tem como resultado

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2 + \beta x} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} e^{\frac{\beta^2}{4\alpha}}. \quad (2.39)$$

Assim, obtemos então a solução para a eq. (2.38),

$$\left(\frac{2\pi i\hbar 2\tau}{m} \right)^{-\frac{1}{2}} \exp \left[\frac{m}{4i\hbar\tau} (x_{i+1} - x_{i-1})^2 \right]. \quad (2.40)$$

Procedendo dessa forma $N - 1$ vezes, encontramos a solução completa para a integral da eq. (2.37)

$$\left(\frac{2\pi i\hbar n\tau}{m} \right)^{-\frac{1}{2}} \exp \left[\frac{m}{2i\hbar n\tau} (x_n - x_a)^2 \right] \quad (2.41)$$

com $n\tau = t_b - t_a$.

Como pode ser visto da eq. (2.41), para a partícula livre, o resultado da amplitude é exata em termos da ação clássica, o que geralmente não é verdade quando adicionamos um potencial à lagrangeana. Quando acrescentamos a energia potencial à ação, a integral da eq. (2.37) se torna muitas vezes insolúvel exatamente. Porém, computacionalmente, somos capazes de contornar o problema, usando métodos de amostragem para o potencial em questão.

2.3 Isomorfismo

Apresentamos agora uma ferramenta muito útil para a compreensão de processos na escala quântica: o isomorfismo. O isomorfismo serve para mapearmos classicamente um sistema quântico. O procedimento se baseia no isomorfismo de flúidos poliatômicos usando mecânica estatística clássica, e que surge da discretização da formulação da integral de caminho para a mecânica quântica.

Na representação da integral de trajetória, a função partição canônica é representada por uma soma pesada pelo fator de Boltzmann, que é realizada sobre trajetórias contínuas no espaço de configurações. É bem conhecido que quando essas trajetórias são discretizadas usando M estados configuracionais, a função partição quântica para N partículas se torna uma função partição clássica de $M \times N$ partículas. Se desprezarmos os efeitos de troca (ficará claro mais adiante que há a possibilidade de ocorrer troca de partículas entre dois polímeros), podemos mais facilmente escrever a função partição sob a forma de um sistema clássico composto de N moléculas em forma de anel. Cada uma dessas moléculas flexíveis contém M átomos, também chamados de contas. A configuração espacial associada com os átomos adicionais corresponde à dispersão quântica que por sua vez está relacionada com o princípio de incerteza.

O isomorfismo clássico apresenta moléculas em formas de anéis, como pode ser visto na fig. (2.3), porque a função partição é o traço de uma matriz densidade, ou seja,

no equilíbrio térmico a matriz densidade só possui elementos na diagonal. Então, cada

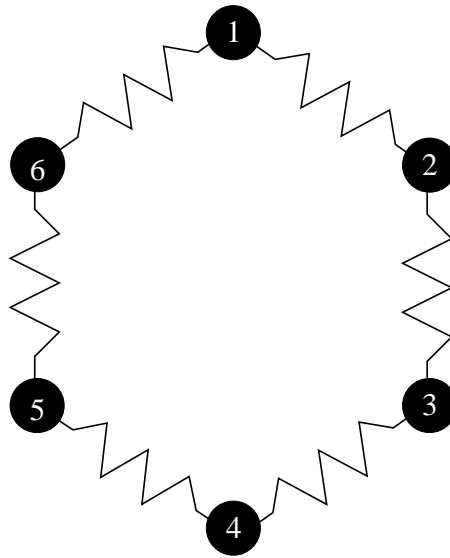


Figura 2.3: Representação de um polímero clássico; tal polímero é composto por um conjunto de partículas não físicas chamadas de contas que estão enumerados de 1 a 6.

trajetória precisa começar e terminar num mesmo ponto do espaço das configurações. Uma molécula fechada representa uma matriz densidade diagonal, enquanto que uma molécula aberta representa uma matriz densidade com elementos fora da diagonal.

Como veremos mais tarde, podemos considerar a expressão para a matriz densidade como a sendo a integral que fornece uma configuração clássica. A ação é análoga a uma energia potencial clássica dividida por $k_B T$. Na analogia clássica, a ação cinética corresponde a um potencial tipo mola, conectando os M átomos ou contas do polímero, representando o mesmo átomo em sucessivas fatias temporais.

O sistema clássico é um conjunto de contas, conectadas por molas, como é mostrado na fig. (2.3). Tal conjunto é denominado polímero. De fato, esse modelo é muito útil para descrever um sistema quântico. A ação potencial (ou ação de interação) representa forças entre contas de diferentes polímeros, mantendo-os afastados (potencial repulsivo). O potencial é representado por um potencial interpolimérico que do ponto de vista clássico, somente contas que estiverem no mesmo tempo imaginário e em polímeros diferentes podem interagir. Representamos a interação dada por esse potencial na fig. (2.4).

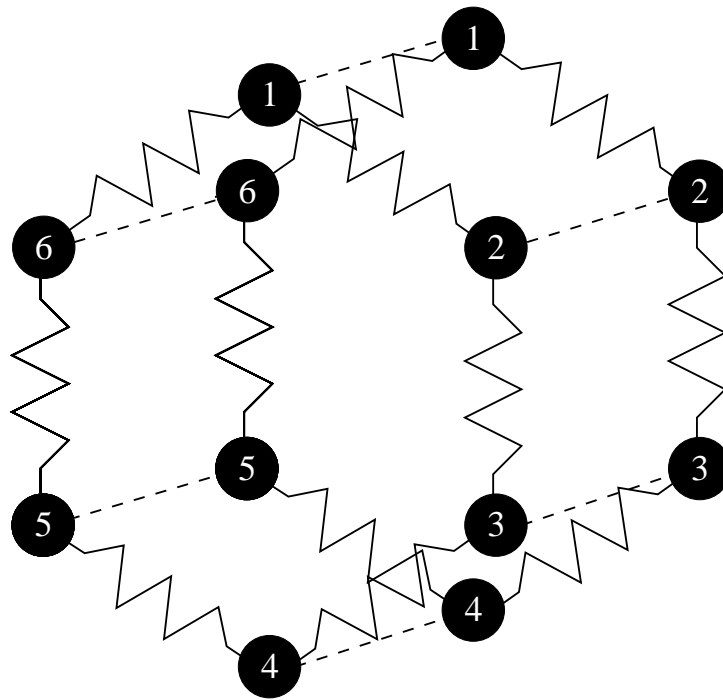


Figura 2.4: Representação da interação entre dois anéis poliméricos. Somente contas com mesmo índice interagem entre si.

Propriedades estáticas e termodinâmicas, são determinadas pelo traço da matriz densidade. A fórmula para elementos diagonais da matriz densidade envolve um caminho que retorna ao ponto inicial após M passos, formando então o anel polimérico.

A importância do isomorfismo está principalmente no fato de que a função partição do sistema quântico é igual à do sistema clássico. Da função partição podemos retirar grande parte das informações necessárias para descrever o sistema. Porém, a linguagem que liga um sistema quântico com o modelo do polímero pode ser às vezes muito confusa; a mesma palavra aplicada a um sistema quântico pode ter um significado totalmente diferente para um sistema clássico. Por exemplo quando falamos da “energia do polímero” na verdade estamos falando da ação. Sabemos que a entropia de um sistema quântico decresce com a temperatura. Porém para baixas temperaturas o sistema polimérico se torna mais desordenado, sendo que se o contrário acontece, ou seja, se a temperatura aumenta, o polímero se torna a mais localizado no espaço. Uma representação dessa situação é dada na fig. (2.5). A confusão surge porque a temperatura do polímero não é a mesma da temperatura quântica.

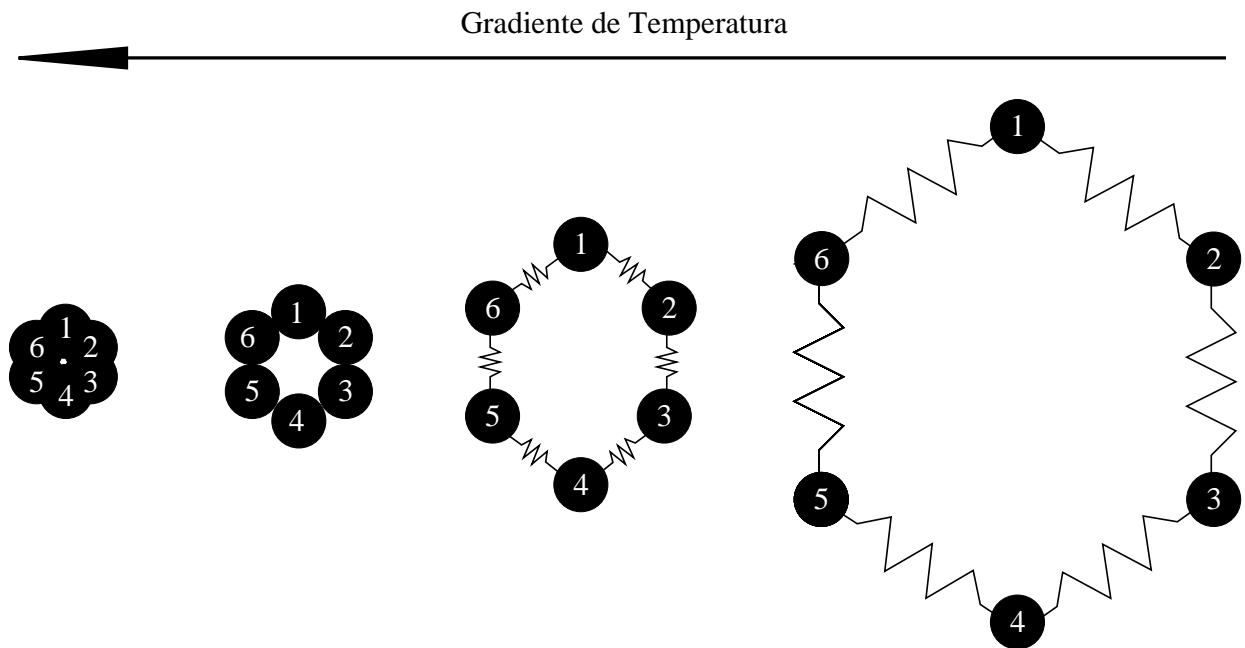


Figura 2.5: Comportamento do polímero em relação a temperatura.

A melhor maneira de sanar essa dúvida é usando equação

$$\tau = \frac{\beta}{M}, \quad (2.42)$$

na qual $\beta = \frac{1}{k_B T}$, T é a temperatura e τ é o passo temporal. Vemos que a temperatura é inversamente proporcional ao número de fatias temporais. Logo quanto menor for a temperatura, mais contagens terá o polímero, o que significa que ele se encontra mais delocalizado; uma temperatura igual a zero corresponde a um polímero infinitamente grande.

Tempo é uma palavra que em nosso trabalho tem pelo menos três significados diferentes; o tempo real do sistema quântico, o tempo imaginário da integral de caminho e o tempo computacional que dá a evolução do sistema na simulação computacional. O tempo na simulação é chamado de *passo temporal*. Já o tempo da integral de caminho se confunde um pouco com o tempo real. Por exemplo a “velocidade” de uma conta é definida como o deslocamento de uma fatia temporal para outra dividido por τ . Mas essa definição nos impele a interpretar que átomos “rápidos” correspondem a átomos mais energéticos, o que não é verdade já que a temperatura é menor, e por consequência estão mais delocalizados no espaço. Por outro lado, partículas que estão concentradas numa pequena região do espaço

tem menor “velocidade” e alta energia. Essa inversão do significado provém da definição de velocidade por meio do tempo imaginário.

Como será visto mais tarde, a energia cinética na aproximação primitiva, por exemplo, é dada por

$$\langle \mathcal{T} \rangle = \mathcal{K} - \left\langle \left(\frac{r_i - r_{i-1}}{\hbar\tau} \right)^2 \right\rangle, \quad (2.43)$$

onde vemos que a energia cinética é uma constante \mathcal{K} , menos o quadrado da “velocidade imaginária”. Essa constante garante que a energia sempre permaneça positiva; para uma única trajetória é possível que o polímero se desloque muito e a energia para aquela trajetória pode ser negativa, mas a média é sempre positiva.

Qualquer observável que corresponde a uma função escalar das coordenadas consegue mapear o sistema quântico de maneira direta através do polímero; por exemplo, a densidade de partículas pode ser obtida simplesmente como a média das contas

$$\langle \rho(\vec{r}) \rangle = \left\langle \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_{im}) \right\rangle, \quad (2.44)$$

em que a média é calculada sobre todas as configurações do polímero. Uma vez que os polímeros são periódicos no tempo imaginário, podemos fazer uma média sobre todas as M fatias temporais, assim como sobre todos os caminhos.

2.4 A matriz densidade

Para que possamos ter uma idéia mais clara sobre como funciona o método PIMC, é necessário conhecer as relações existentes entre o formalismo da integral de trajetória e a matriz densidade. É relevante mencionarmos que todo nosso trabalho é realizado utilizando o ensemble canônico, ou seja, nosso sistema possui o número de partículas N , o volume V e a temperatura T fixos, sendo a variável em questão a energia total E . Quando falamos sobre o número de partículas, nos referimos ao número de átomos, que na linguagem do método PIMC, significa o número de anéis poliméricos.

Todas as propriedades estáticas, e em princípio, propriedades dinâmicas de um sistema quântico em equilíbrio, são obtidas de uma matriz densidade térmica. Suponhamos que os autovalores e autovetores exatos de uma Hamiltoniana \mathcal{H} são ϕ_i e E_i . No equilíbrio térmico, a probabilidade de um dado estado i ser ocupado é dada pelo peso de Boltzman

$$P_i \propto e^{-\beta E_i}, \quad (2.45)$$

em que $\beta = \frac{1}{k_B T}$, sendo k_B a constante de Boltzman e T a temperatura.

Sabemos que no limite de baixas temperaturas, efeitos quânticos passam a ter relevância, e assim, vamos trabalhar com a estatística de Boltzman no regime quântico, a qual permanece válida a menos que a temperatura se torne tão baixa que comecem a aparecer efeitos de indistinguibilidade.

Seja o valor de equilíbrio de um operador O

$$\langle O \rangle = Z^{-1} \sum_i \langle \phi_i | O | \phi_i \rangle e^{-\beta E_i}, \quad (2.46)$$

no qual a função partição é dada por $Z = \sum_i e^{-\beta E_i}$. Na notação de operador podemos escrever essas equações de maneira mais simples $Z = \text{Tr}(e^{-\beta \mathcal{H}})$ e $\langle O \rangle = \text{Tr}(O e^{-\beta \mathcal{H}})/Z$. O operador $e^{-\beta \mathcal{H}}$ é a matriz densidade e Tr é o traço da matriz.

Embora os traços das matrizes possam ser calculados em qualquer base completa, trabalharemos exclusivamente na base das posições, na qual as partículas podem ser rotuladas. Trabalhamos na base da posição porque todos elementos da matriz densidade são positivos e podem ser interpretados como probabilidades. Na representação do espaço, a matriz densidade pode ser escrita como

$$\rho(R, R'; \beta) = \langle R | e^{-\beta \mathcal{H}} | R' \rangle = \sum_i \phi_i^*(R) \phi_i(R') e^{-\beta E_i}, \quad (2.47)$$

em que $R = \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$ e \vec{r}_i é a posição da i -ésima partícula. Se assumirmos estar num espaço tridimensional, $\rho(R, R'; \beta)$ é então, uma função de $6N + 1$ variáveis. Na representação do espaço, o valor esperado de O é

$$\langle O \rangle = Z^{-1} \int dR dR' \rho(R, R'; \beta) \langle R | O | R' \rangle. \quad (2.48)$$

sendo que

$$Z = \int dR \rho(R, R; \beta). \quad (2.49)$$

é função partição do sistema.

2.4.1 Propriedades da matriz densidade

Apresentamos em seguida a propriedade que constitui a base do método PIMC. O produto de duas matrizes densidade é também uma matriz densidade. Isso implica no fato de que existe a convolução de duas matrizes densidade em uma matriz densidade a uma temperatura mais baixa. A fim de demonstrarmos tal propriedade, vamos partir da definição da matriz densidade dada pela eq. (2.47), para uma partícula que sai de R_1 e vai para R_3 ,

$$\rho(R_1, R_3; \beta) = \langle R_1 | e^{-\beta \mathcal{H}} | R_3 \rangle. \quad (2.50)$$

Podemos reescrever a equação acima de outra forma, se assumirmos que $\beta = \beta_1 + \beta_2$. Assim,

$$\rho(R_1, R_3; \beta_1 + \beta_2) = \langle R_1 | e^{-\beta_1 \mathcal{H}} e^{-\beta_2 \mathcal{H}} | R_3 \rangle. \quad (2.51)$$

Aplicando o operador identidade no lado direito da eq. (2.51), temos

$$\rho(R_1, R_3; \beta_1 + \beta_2) = \int dR_2 \rho(R_1 R_2; \beta_1) \rho(R_2 R_3; \beta_2), \quad (2.52)$$

que representa a propriedade da convolução.

A fórmula para a integral de trajetória da matriz densidade de muitos corpos é obtida utilizando a propriedade do produto M vezes, dando uma expressão para a matriz densidade à temperatura T , em termos de matrizes densidade a uma temperatura MT .

Assim temos que

$$e^{-\beta \mathcal{H}} = (e^{-\tau \mathcal{H}})^M, \quad (2.53)$$

onde o passo temporal é $\tau = \frac{\beta}{M}$. Para M fatias temporais temos

$$\rho(R_0, R_M; \tau) = \int dR_1 dR_2 \dots dR_{M-1} \rho(R_0 R_1; \tau) \rho(R_1 R_2; \tau) \dots \rho(R_{M-1}, R_M; \tau). \quad (2.54)$$

Notemos que este resultado é exato para $M \geq 1$. O número M fatias temporais corresponde à quantidade de *contas*. Se M for finito, temos um caminho discreto. No limite em que $M \rightarrow \infty$, temos um caminho contínuo. Sabendo que $\beta \propto \frac{1}{T}$, então as matrizes densidade do lado direito da eq. (2.54) são MT vezes mais altas que $\rho(R_0, R_M; \tau)$. Assim se tais matrizes estiverem a uma temperatura suficientemente alta, podem ser consideradas matrizes densidade clássicas.

Como mencionado anteriormente, a matriz é não negativa para todos os valores que a compõem, desde que estejamos lidando com partículas clássicas ou bósons. Logo podemos interpretar tais elementos matriciais como probabilidades, e enfim, amostrá-los.

2.4.2 Relação entre a matriz densidade e a integral de trajetória

Até o presente momento mostramos algumas das principais características da matriz densidade, e discutimos o isomorfismo clássico, onde nos referimos às *contas* como sendo partículas não físicas conectadas por molas no tempo imaginário. Agora vamos mostrar a relação temperatura e tempo dentro do contexto do formalismo da integral de trajetória.

Consideremos uma única partícula em uma dimensão, cujo hamiltoniano seja dado por

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R). \quad (2.55)$$

Afim de alcançar nosso propósito vamos começar derivando a eq. (2.47) com respeito à β .

Assim obtemos

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \rho(R, R'; \beta) = - \sum_i E_i \phi_i^*(R) \phi_i(R') e^{-\beta E_i} \quad (2.56)$$

o que nos leva à

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \rho(R, R'; \beta) = - \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R) \right) \rho(R, R'; \beta), \quad (2.57)$$

que é chamada de equação de Bloch.

Por outro lado, temos a equação de Schroedinger dada para a função de onda

$\psi(x, t)$,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) \psi(x, t). \quad (2.58)$$

Devemos nos lembrar que é possível obter a evolução temporal da função de onda por meio do propagador como

$$\psi(x, t) = \int dx' K(x, t; x', t') \psi(x', t'), \quad (2.59)$$

tendo em mente que o propagador satisfaz a equação de Schrodinger (apêndice A). Portanto,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} K(x, t; x', t') = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \right) K(x, t; x', t'), \quad (2.60)$$

com a condição de contorno necessária,

$$K(x, t; x', t') = \delta(x - x'). \quad (2.61)$$

Finalmente fica evidente a equivalência entre as eqs. (2.57) e (2.60) se substituirmos $t = -i\beta\hbar$ e $R = x$. Em outras palavras, a matriz densidade é o propagador para a evolução no tempo imaginário,

$$\rho(R, R'; \beta) = K(-i\beta\hbar, x; t', x'). \quad (2.62)$$

A eq. (2.62) nos dá uma conexão entre a mecânica quântica e a mecânica estatística quântica.

Capítulo 3

Ação

Podemos dizer que para a implementação de um bom código de PIMC devemos nos atentar basicamente à construção da ação, da amostragem e por fim ao cálculo das propriedades, que se dá por meio dos estimadores, os quais serão estudados mais tarde. Mostraremos nesse capítulo dois tipos básicos de aproximação para a ação: a aproximação primitiva e a de Li-Broughton. Para tanto, usaremos as idéias que foram desenvolvidas sobre o isomorfismo clássico. Como vimos anteriormente, o isomorfismo tem um papel fundamental na compreensão de um sistema quântico utilizando-se de argumentos clássicos simples.

Quando se trabalha com o método PIMC é muito importante saber como construir uma ação consistente. Uma ação pode ser considerada eficiente caso ela nos forneça resultados exatos no limite em que passos temporais tendem para o infinito. Podemos dizer também, que uma boa ação converge rapidamente para um valor bem definido, utilizando menos contas durante a simulação. A primeira quantidade com a qual deparamos é a energia total devido a sua ligação direta com a função partição, mas outras grandezas tais como a energia cinética, a energia potencial e a função correlação de pares devem ser estudadas com muito cuidado. No presente trabalho, usaremos estudos de convergência das principais quantidades de interesse, que são muito importantes para julgar se uma ação é boa ou não.

3.1 A aproximação primitiva

Suponhamos que a hamiltoniana possa ser escrita em duas partes, $\mathcal{H} = \mathcal{T} + \mathcal{V}$,

onde \mathcal{T} e \mathcal{V} são os operadores energia cinética e potencial respectivamente. Temos então que

$$e^{-\tau(\mathcal{T}+\mathcal{V})} = e^{-\tau\mathcal{T}}e^{-\tau\mathcal{V}}e^{-\frac{\tau^2}{2}[\mathcal{T},\mathcal{V}]...} \quad (3.1)$$

No limite $\tau \rightarrow 0$, os termos de ordem superior a partir de τ^2 se tornam muito pequenos e podemos desprezá-los. Esta aproximação é conhecida como *aproximação primitiva*.

Vimos que quanto menor a temperatura, maior é o número de fatias temporais necessárias. Um grande número M de fatias é necessário portanto, implicando num caminho construído sobre muitas matrizes densidade de altas temperaturas. Levando isso em conta consideremos a seguinte função partição

$$Z = \int dx_1 \dots dx_M \rho(x_1, x_2; \frac{\beta}{M}) \dots \rho(x_{M-1}, x_M; \frac{\beta}{M}) \rho(x_M, x_1; \frac{\beta}{M}) \quad (3.2)$$

para uma grande número de contagens. No caso em que a energia potencial é nula na eq. (2.57), temos

$$\frac{\partial}{\partial \beta} \rho(R, R'; \beta) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \rho(R, R'; \beta), \quad (3.3)$$

em que $R = x_1, x_2, \dots$. Se observarmos atentamente, vemos que a eq. (3.3) tem a forma da equação de difusão, em que β exerce o papel do tempo e $\frac{\hbar^2}{2m}$ o do coeficiente de difusão. Assim, $\rho(x, x'; \beta)$ pode ser considerada como a probabilidade de se encontrar partículas difundidas na posição x , sendo que à temperatura $\beta = 0$ todas estão em $x = x'$. Logo, todos os elementos da matriz $\rho(x, x'; \beta)$ são positivos ou nulos.

Seguindo a mesma linha de raciocínio, encontramos então a solução da eq. (3.3) na seguinte forma

$$\rho(x, x'; \beta) = \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m}{2\beta\hbar^2}(x-x')^2}, \quad (3.4)$$

e vemos então que, considerando $V(x) = 0$, temos um resultado exato. Porém, se considerarmos $V(x) \neq 0$, de fato a solução ainda é exata e dada por

$$\rho(x, x'; \beta) = \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{m}{2\beta\hbar^2}(x-x')^2 - \beta V(x)}. \quad (3.5)$$

Caso a diferença $x - x'$ aumente e β diminua, o primeiro termo do expoente se tornará dominante; então podemos considerar a energia potencial como constante mesmo que ela

seja dependente de x . O resultado válido para β pequeno e para M grande pode ser escrito como

$$\rho(x, x'; \frac{\beta}{M}) \simeq \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mM}{2\beta\hbar^2}(x-x')^2 - \frac{\beta}{M}V(x)}. \quad (3.6)$$

Enfim podemos obter a função partição para a aproximação primitiva, substituindo a eq. (3.6), na equação para a função partição

$$Z = \int dR \rho(x, x'; \beta). \quad (3.7)$$

Logo

$$Z_M \simeq \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{M}{2}} \int dx_1 \dots dx_M \exp \left[-\beta \sum_{i=1}^M \left(\frac{mM}{2\beta^2\hbar^2} (x_{i+1} - x_i)^2 + \frac{1}{M} V(x_i) \right) \right], \quad (3.8)$$

que é exata quando o número de contas se torna infinito, ou seja $Z = \lim_{M \rightarrow \infty} Z_M$.

Observando a eq. (3.8), vemos que o argumento da exponencial é composto por dois termos, sendo o primeiro referente à energia cinética e o segundo à energia potencial. O termo cinético tem a forma de um potencial do tipo mola, enquanto que o termo potencial pode ser em princípio qualquer tipo de interação. Do ponto de vista do isomorfismo, o termo cinético dá a interação entre as contas da mesma trajetória, enquanto o termo potencial descreve a interação entre contas de diferentes trajetórias desde que as mesmas estejam no mesmo tempo imaginário.

3.2 Aproximação de Li-Broughton

Apresentamos a partir de agora uma correção para aproximação primitiva, desenvolvida por Li e Broughton em 1987 [27]. Essa aproximação melhora a convergência da simulação usando um número menor de contas. Isso diminui significativamente as flutuações na energia cinética durante a simulação computacional, bem como a diminuição do tempo de simulação. Conseguimos tal feito, considerando mais termos na fórmula da Zassenhaus (Apêndice C), sendo que na aproximação primitiva se utiliza somente os dois primeiros termos dessa fórmula, que pode ser escrita como:

$$e^{-\tau(A+B)} = e^{-\tau A} e^{-\tau B} e^{\tau^2 C_2} e^{-\tau^3 C_3} e^{\tau^4 C_4} \dots, \quad (3.9)$$

onde A e B são operadores que não comutam e os coeficientes C_2, C_3, C_4 são calculados no apêndice C.

Antes de começarmos os cálculos sobre a aproximação de Li-Broughton, vale a pena voltarmos nossa atenção para algumas características do isomorfismo. Uma dada conta do polímero sente a atuação de um potencial externo provocado pela presença das outras contas que se encontram no mesmo tempo imaginário e internamente um potencial harmônico produzido pelas molas que conectam as contas. Podemos expressar a soma desses dois potenciais através de um único potencial efetivo, ou seja,

$$V_{ef}(x_1, \dots, x_M) = \frac{mM}{2\hbar^2\beta^2} \sum_{i=1}^M (x_{i+1} - x_i)^2 + \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M V(x_i). \quad (3.10)$$

Temos então a função partição escrita em termos do potencial efetivo como

$$Z = \left(\frac{mM}{2\pi\beta^2\hbar^2} \right)^{\frac{M}{2}} \int dx_1 \dots dx_M \exp[-\beta V_{ef}(x_1, \dots, x_M)]. \quad (3.11)$$

Quanto à aproximação da exponencial, podemos escrevê-la como

$$e^{-\tau(A+B)} = g_4(A, B, \tau) + O(\tau^5), \quad (3.12)$$

onde

$$g_4(A, B, \tau) = e^{-\tau A/2} e^{-\tau B/2} e^{\tau^3 C/24} e^{-\tau B/2} e^{-\tau A/2}, \quad (3.13)$$

onde $C = [[B, A], A + 2B]$. Logo, a função partição passa a ser escrita como

$$Z = Tr [g_4(A, B, \tau)]^N. \quad (3.14)$$

As eqs. (3.13) e (3.14) não são adequadas ao nosso propósito, ou seja, não são apropriadas para o uso em simulação computacional. Para torná-las úteis ao nosso interesse, usaremos a idéia sugerida por Li-Broughton. Podemos reescrever a eq. (3.13) de duas formas diferentes porém equivalentes

$$e^{-\tau^3 C/24} e^{-\tau A/2} e^{-\tau B} e^{-\tau A/2} e^{\tau^4 [A+B, C]/48}, \quad (3.15)$$

ou senão,

$$e^{-\tau A/2} e^{-\tau B} e^{-\tau A/2} e^{-\tau^3 C/24} e^{-\tau^4 [A+B, C]/48} \quad (3.16)$$

Substituindo as eqs. (3.15) e (3.16) na função partição da eq. (3.14), podemos montar outras aproximações, tais como

$$g_4^{(1)} = e^{-\tau B/2} e^{-\tau A/2} e^{-\tau^3 C/24} e^{-\tau A/2} e^{-\tau B/2} e^{\tau^4 [A+B,C]/48}, \quad (3.17)$$

e

$$g_4^{(2)} = e^{-\tau B/2} e^{-\tau A/2} e^{-\tau^3 C/24} e^{-\tau A/2} e^{-\tau B/2} e^{-\tau^4 [A+B,C]/48}. \quad (3.18)$$

Sendo as eqs. (3.17) e (3.18) duas funções de partição, a média das duas também é uma função de partição e por isso a nova aproximação é válida para

$$g_4^{(3)} = e^{-\tau B/2} e^{-\tau A/2} e^{-\tau^3 C/24} e^{-\tau A/2} e^{-\tau B/2}. \quad (3.19)$$

Comparando as eqs. (3.13) e (3.19), vemos que são iguais, exceto pela troca na sequência de A e B . Agora, fazendo $A = T$ e $B = V$ na eq. (3.13), e $A = V$ e $B = T$ na eq. (3.19) e em seguida combinando as duas da seguinte forma

$$g_4^{(4)} = \frac{2}{3} g_4(T, V; \tau) + \frac{1}{3} g_4(V, T; \tau), \quad (3.20)$$

obtemos a seguinte função

$$g_4^{(4)} = e^{-\tau T/2} e^{-\tau V/2} e^{-\tau^3 C'/24} e^{-\tau V/2} e^{-\tau T/2}, \quad (3.21)$$

onde

$$C' = [[V, T], V] = \frac{\hbar^2}{m} (\nabla V)^2. \quad (3.22)$$

Substituindo a eq. (3.22) na eq. (3.14), obtemos um novo potencial efetivo

$$V_{ef}^{LB} = V_{ef} + \frac{\beta^2 \hbar^2}{24 N^3 m} \sum_{i=1}^N [\nabla_i V(r_i)]^2. \quad (3.23)$$

O último termo da eq. (3.23) é chamado de correção de Li-Broughton para a aproximação primitiva, podendo ser convertido de forma direta e simples para a linguagem computacional. Detalhes da álgebra que mostra que o comutador de C' pode ser escrito em termos do gradiente de V são encontrados no apêndice B.

Por fim, podemos escrever a função partição para a aproximação de Li-Broughton da seguinte forma

$$Z = \int dx_1 \cdots dx_M \left(\frac{mM}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{MD}{2}} \exp[-\beta V_{ef}^{LB}(x_1, \cdots, x_M)], \quad (3.24)$$

em que $D = 1, 2$ ou 3 , representa o número de dimensões.

Capítulo 4

Estimadores e distribuições

4.1 Estimador termodinâmico para a aproximação primitiva

Resta-nos agora saber como calcular as energias, o que será feito usando estimadores. O estimador usado para calcular as propriedades do nosso sistema será o estimador termodinâmico. Para se obter o estimador termodinâmico da energia, vamos começar pela definição de média termodinâmica para a energia como

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta} = \frac{1}{Z} \text{Tr} H e^{-\beta H} = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}, \quad (4.1)$$

em que E_i são as autoenergias do operador hamiltoniano. Fazendo $\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{1}{M} \frac{\partial}{\partial \tau}$ e derivando a eq. (3.8) em relação a τ (lembrando que $\tau = \frac{\beta}{M}$), calculamos o estimador termodinâmico da energia para a aproximação primitiva como

$$\langle E \rangle = \frac{M}{2\beta} - \frac{m}{2\hbar^2 M} \left\langle \sum_{i=1}^M \left(\frac{x_i - x_{i-1}}{\tau} \right)^2 \right\rangle + \frac{1}{M} \left\langle \sum_{i=1}^M V(x_i) \right\rangle, \quad (4.2)$$

em que $\langle E \rangle$ é a energia total por partícula. Devemos observar que no caso em que $M = 1$, a eq. (4.2), volta ao limite clássico do valor da energia. O valor exato para a energia quântica é obtido quando fazemos o limite $M \rightarrow \infty$. Na eq. (4.2), o último termo representa a energia potencial e o primeiro corresponde ao valor da energia cinética multiplicado pelo número de contas. O segundo termo tem o papel de corrigir o valor do primeiro termo. Vale a pena citar, que não é possível separar a energia cinética total em um termo clássico e outro quântico e analisá-los separadamente; assim haveriam momentos em que a energia cinética

total assumiria valores negativos o que não tem sentido físico. A generalização para três dimensões é direta.

4.2 Estimador termodinâmico para a aproximação de Li-Broughton

A partir do presente momento, faremos uma breve demonstração, que visa obter o estimador termodinâmico para a correção da aproximação primitiva. Seja a função partição de um sistema tridimensional

$$Z = \left(\frac{mM}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3M}{2}} e^{-\beta V_{ef}}, \quad (4.3)$$

em que V_{ef} é o potencial efetivo e M o número de contas do polímero. Segundo a mecânica estatística, a energia termodinâmica é dada por

$$E = -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \beta} Z. \quad (4.4)$$

Efetuada a derivação na eq. (4.4), temos

$$\begin{aligned} E &= -\frac{1}{Z} \left\{ e^{-\beta V_{ef}} \left(\frac{mM}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{3M}{2}} \left(\frac{3M}{2} \right) \beta^{-\frac{3M}{2}-1} \right. \\ &\quad \left. + e^{-\beta V_{ef}} \left[-V_{ef} e^{-\beta V_{ef}} - \beta \left(\frac{\partial V_{ef}}{\partial \beta} \right) e^{-\beta V_{ef}} \right] \right\} \\ &= \frac{3M}{2\beta} + V_{ef} + \beta \left(\frac{\partial V_{ef}}{\partial \beta} \right). \end{aligned} \quad (4.5)$$

Sabendo que o potencial efetivo para a aproximação de Li-Broughton é dado por

$$\begin{aligned} V_{ef} &= \frac{mM}{2\pi\hbar^2\beta^2} \sum_i^M (\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i)^2 + \frac{1}{M} \sum_i^M V(R_i) \\ &= \frac{\beta^2\hbar^2}{24mM^3} \sum_i^M (\nabla_i V(R_i))^2, \end{aligned} \quad (4.6)$$

e novamente derivando a eq. (4.6) em relação a β obtemos

$$\frac{\partial V_{ef}}{\partial \beta} = -\frac{mM}{\hbar^2\beta^3} \sum_i^M (\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i)^2 + \frac{\beta\hbar^2}{12mM^3} \sum_i^M (\nabla_i V(R_i))^2. \quad (4.7)$$

Assim, para uma única partícula em três dimensões obtemos o estimador da energia para a aproximação de Li-Broughton da seguinte forma,

$$\begin{aligned} \langle E_{LB} \rangle &= \frac{3M}{2\beta} - \frac{mM}{2\hbar^2\beta^2} \left\langle \sum_i^M (\vec{R}_{i+1} - \vec{R}_i)^2 \right\rangle \\ &+ \frac{1}{M} \left\langle \sum_i^M \left\{ V(\vec{R}_i) + \frac{\beta^2\hbar^2}{8mM^2} [\nabla_i V(\vec{R}_i)]^2 \right\} \right\rangle. \end{aligned} \quad (4.8)$$

Ao longo do nosso trabalho, mostraremos alguns resultados comparativos entre essa aproximação e a aproximação primitiva.

4.3 Distribuição de momento e matriz densidade de um corpo

A distribuição de momento é um observável de grande importância, que pode ser obtido através de experimentos de espalhamento de nêutrons. Por outro lado, não menos importante, temos a matriz densidade de um corpo, que fornece informações valiosas sobre o regime em que o sistema se encontra. Além disso, a partir dela podemos obter a distribuição de momento, o que permite uma comparação direta com o experimento. Nesta seção mostraremos brevemente como calcular a distribuição de momento, e da mesma forma como obter a matriz densidade de um corpo.

4.3.1 A matriz densidade de um corpo

Podemos definir a matriz densidade de um corpo da seguinte forma,

$$n(\vec{r}) = \frac{1}{Z} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \cdots d\vec{r}_M \langle \vec{r}_1, \vec{r}_2 \cdots, \vec{r}_M | e^{-\beta\mathcal{H}} | \vec{r}_1 + \vec{r}, \vec{r}_2 \cdots, \vec{r}_M \rangle \quad (4.9)$$

em que, Z é a função partição. A eq. (4.9) mostra que para obtermos a matriz densidade de um corpo é necessário que haja um termo fora da diagonal. Segundo o isomorfismo, uma matriz densidade não diagonal representa um polímero aberto, ou seja, fora do equilíbrio térmico. Durante a simulação, o sistema em algum momento tem um polímero aberto, isto é, fora do equilíbrio. Quando o sistema é termalizado, o polímero se fecha; daí tiramos as propriedades termodinâmicas do sistema.

O método usado nesse trabalho para se obter a matriz densidade de um corpo é conhecido como método “trail”. Este método é bem simples e baseia-se na amostragem direta da posição \vec{r} de uma conta do polímero segundo a equação,

$$\vec{r}'_i = \vec{r} + \frac{i\vec{\eta}}{M} \quad (4.10)$$

em que $\vec{\eta}$ é um vetor aleatório.

4.3.2 Distribuição de momento

A distribuição de momento é definida como a transformada de Fourier da matriz densidade de uma única partícula,

$$n(k) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\vec{r} \exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) n(\vec{r}), \quad (4.11)$$

sendo a distribuição de momento normalizada com a condição

$$\int d\vec{k} n(\vec{k}) = 1. \quad (4.12)$$

De acordo com as eqs. (4.9) e (4.11), a distribuição de momento é a transformada de Fourier de uma matriz densidade não diagonal. Logo, a idéia de que a trajetória de uma partícula termina e começa no mesmo ponto não pode ser usada para calcular a distribuição de momento.

Consideremos agora a distribuição de momento clássica. De acordo com a mecânica estatística, uma distribuição clássica que tem a forma de uma gaussiana é chamada de distribuição de Maxwell-Boltzman e é dada por,

$$n_{class}(k) = A e^{-\frac{\hbar^2 k^2}{2mk_B T}}, \quad (4.13)$$

com $p = \hbar k$. Usando a eq. (4.12), podemos encontrar a constante de normalização A

$$A = \left(\frac{\lambda}{\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (4.14)$$

em que $\lambda = \frac{\hbar^2}{2m}$.

A partir das eqs. (4.13) e (4.14), podemos encontrar a forma clássica para a matriz densidade de um corpo aplicando a transformada de Fourier inversa

$$n_{class}(r) = \int d\vec{k} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} n(\vec{k}). \quad (4.15)$$

Substituindo a eq. (4.13) na eq. (4.15), obtemos

$$\begin{aligned} n_{class}(r) &= 4\pi A \int_{-\infty}^{\infty} dk k^2 e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} e^{-\frac{\hbar^2 k^2}{2mk_B T}} \\ &= -A \left(\frac{\pi k_B T}{\lambda} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{k_B T r^2}{4\lambda}}. \end{aligned} \quad (4.16)$$

Agora, basta substituímos eq. (4.14) na eq. (4.16) para encontrar

$$n_{class}(r) = e^{-\frac{k_B T}{4\lambda} r^2}, \quad (4.17)$$

que dá a expressão clássica para a matriz densidade de um corpo. Essa equação será muito usada para a análise dos limites clássico e quântico.

Capítulo 5

Amostragem

Na simulação de sistemas clássicos (Dinâmica Molecular) os átomos são tratados como partículas e a evolução temporal desses sistemas é feita através da resolução das equações de movimento de Newton. No método PIMC cada átomo é representado por várias partículas, que segundo o isomorfismo estão conectadas por molas. Isto leva a um custo computacional muito grande fazendo com que a termalização do sistema seja mais demorada, devido aos longos tempos de correlação. Tendo isso em vista, se torna importante estudar métodos eficientes de amostragem. Mostraremos dois tipos de amostragem: conta a conta e bisseção, apontando suas principais diferenças. Faremos ainda uma revisão sobre o algoritmo Metropolis além de introduzir uma implementação mais sofisticada deste algoritmo, chamado de algoritmo de Metropolis de vários níveis.

5.1 Revisando o algoritmo de Metropolis

A principal exigência quando se faz uma simulação em física estatística é que se encontre um método que seja capaz de gerar uma sequência de estados aleatórios, com a condição de que cada um desses estados tenha ocorrido com igual probabilidade. Uma maneira usual de se fazer isso é construindo o que chamamos de cadeias de Markov. Uma cadeia de Markov é uma sequência de tentativas de movimento que satisfazem as seguintes condições:

- O resultado de cada tentativa de movimento pertence a um conjunto finito de resultados

s_0, s_1, s_2, \dots chamado de espaço amostral ou espaço de estados;

- O resultado de cada tentativa de movimento depende somente do resultado imediatamente anterior.

Para construirmos uma cadeia de Markov, devemos mudar o estado do sistema de acordo com uma regra de transição, denotada por $P(s \rightarrow s')$. Aplicando repetidamente essa regra de transição, será então gerado um passeio aleatório pelo sistema. Para que haja a convergência do estado para uma situação de equilíbrio, a probabilidade de transição precisa ser ergódica, ou seja, deve ser possível passar de um estado para outro com um número finito de passos com uma probabilidade não nula. A probabilidade de transição deve satisfazer a equação do balanço detalhado

$$\pi(s)P(s \rightarrow s') = \pi(s')P(s' \rightarrow s), \quad (5.1)$$

em que $\pi(s)$ é a população relativa do estado s no equilíbrio. Se assumimos que há ergodicidade no sistema, então a condição do balanço detalhado é suficiente para garantir que no limite de muitos passos a distribuição $\pi(s)$ será amostrada.

Podemos fatorar a probabilidade de transição em uma distribuição de amostragem a “priori”, denotada por $T(s \rightarrow s')$, e a probabilidade de aceitação $A(s \rightarrow s')$. A regra de transição pode ser escrita como

$$P(s \rightarrow s') = T(s \rightarrow s')A(s \rightarrow s'). \quad (5.2)$$

No procedimento geral do método de Metropolis, uma tentativa de movimento é aceita ou rejeitada segundo a expressão

$$A(s \rightarrow s') = \min \left[1, \frac{T(s' \rightarrow s)}{T(s \rightarrow s')} \right], \quad (5.3)$$

que satisfaz a equação do balanço detalhado. Embora originalmente $T(s \rightarrow s')$ seja igual a $T(s' \rightarrow s)$ no método de Metropolis, a probabilidade $T(s \rightarrow s')$ pode ser escolhida da maneira que for mais conveniente para o problema.

Ao seguir o raciocínio sobre o método de Metropolis, somos levados naturalmente ao estudo sobre os critérios de aceitação. Como dito anteriormente, a probabilidade de transição para um dado estado microscópico s' é completamente determinada caso conheçamos o estado s . Tal probabilidade de transição pode ser denotada por

$$W_{s,s'} = P(s', t' | s, t), \quad (5.4)$$

em que $P(s', t' | s, t)$, é a probabilidade de que o sistema que se encontrava no estado s num tempo t sofra uma transição para o estado s' no tempo t' . Usando o fato de que os processos markovianos obedecem a equação mestra

$$\frac{dP(s, t)}{dt} = \sum_i [P(s_{i+1}, t)W(s_{i+1}, i, t) - P(s_i, t)W(s_i, i+1, t)]. \quad (5.5)$$

Na situação de equilíbrio, ou seja, quando o $t \rightarrow \infty$, temos que a probabilidade $P(s, t)$ tende a um valor estacionário $P_e(s)$. Assim, fazendo $\frac{dP(s, t)}{dt} = 0$ na eq. (5.5), obtemos

$$P_e(s')W(s_{i+1}, i) = P_e(s)W(s_i, i+1), \quad (5.6)$$

que nada mais é do que a equação do balanço detalhado, eq. (5.1).

Podemos escrever a distribuição de probabilidades para o formalismo da integral de trajetória como sendo

$$P_e(s) = \frac{1}{Z} \exp\left[-\sum_j^M S^j\right], \quad (5.7)$$

em que S^j é a ação da j -ésima conta.

Para analisarmos se a transição pode ou não ser realizada, calculamos a diferença entre a ação dos estados de interesse

$$\frac{P_e(s')}{P_e(s)} = \frac{W(s_{i+1}, i)}{W(s_i, i+1)} = \exp\left[\sum_j^M \Delta S^j\right], \quad (5.8)$$

sendo ΔS^j a variação na ação da j -ésima conta. Enfim, a probabilidade de transição de um estado microscópico s para outro s' segue o seguinte critério de aceitação

$$W_{s,s'} = \begin{cases} 1, & \text{se } \Delta S \leq 0, \\ \exp\left[-\sum_{j=1}^M S^j\right], & \text{se } \Delta S > 0. \end{cases} \quad (5.9)$$

Em outras palavras, esse é o critério usado para a aceitação ou não de um movimento no algoritmo. Caso $\Delta S < 0$, o movimento é aceito, pois a ação é minimizada; se $\Delta S > 0$ o valor $\exp[-\sum_{j=1}^M S^j]$ é comparado com um número aleatório r e se este número aleatório for menor que o termo exponencial, isto é, $r > \exp[-\sum_{j=1}^M S^j]$ o movimento é aceito. Se ocorrer que $r < \exp[-\sum_{j=1}^M S^j]$, o processo é rejeitado, e o algoritmo tenta um novo movimento através da criação de um novo estado microscópico.

5.2 Amostragem conta a conta

A amostragem conta a conta é a maneira mais simples de amostrarmos uma distribuição de probabilidade que tem a forma geral dada por

$$P = \frac{1}{Z} \exp \sum A^i, \quad (5.10)$$

em que Z é uma constante de normalização e A a grandeza a ser amostrada. O algoritmo funciona de maneira bastante simples e seu esquema é apresentado a seguir:

- I) Calculamos a ação total do sistema;
- II) Realizamos um deslocamento aleatório de uma conta do polímero;
- III) Calculamos a ação. Se houver diminuição da ação o movimento é aceito, senão ele será submetido aos critérios de Metropolis, segundo a eq. 5.9. Caso o movimento seja aceito, as novas posições são atualizadas pelo algoritmo; caso contrário, as posições antigas permanecem, até a tentativa de outro movimento.

Uma boa alternativa para melhorarmos as chances de aceitação do movimento é estabelecer a aceitação direta da parte cinética da ação através da expressão

$$T_i \propto \exp \left[-\frac{(\vec{R} - \vec{R}_M)^2}{2\lambda\tau} \right], \quad (5.11)$$

que corresponde então à parte não interagente da matriz densidade que tem a forma de uma distribuição gaussiana cujo centro é localizada em R_M e largura $\sqrt{\lambda\tau}$. Com isto a

probabilidade de transição de um estado s para um estado s' pode ser dividido em duas partes, sendo uma delas a distribuição a “priori”, dada pela eq. (5.11), e a outra como a probabilidade de aceitação (que será submetida aos critérios de Metropolis), da mesma forma como é mostrado na eq. (5.2). A probabilidade de aceitação será dada por

$$A_{s,s'} = \min \left[1, \frac{T(s' \rightarrow s)}{T(s \rightarrow s')} \right]. \quad (5.12)$$

Embora satisfaça todas as condições exigidas, e, ainda que façamos melhorias na probabilidade de aceitação, a amostragem conta a conta apresenta muitas limitações. Para ilustrar tais inconveniências do método em questão, suponhamos que estamos usando uma aproximação qualquer para a ação. Para tanto, devemos partir de uma matriz densidade de altas temperaturas. Para diminuirmos a temperatura de um sistema como esse, é necessário usar a propriedade de convolução das matrizes muitas vezes, tendo como consequência a necessidade de muitas contas para a simulação o que aumenta as flutuações no valor da energia cinética tornando a simulação mais lenta e dificultando a convergência. Na próxima sessão, será proposto um método que visa contornar tais dificuldades.

5.3 Método da Bisseção

5.3.1 Construção de Lévy

A construção de Lévy (1939) é um algoritmo que tem como objetivo amostrar o caminho de uma partícula livre, ou seja, no caso em que $V = 0$. Na construção de Lévy, escolhe-se inicialmente dois pontos fixos da trajetória, sejam estes R_0 no tempo $t = 0$ e R_β no tempo $t = t_\beta$. Então, o ponto médio $R_{\beta/2}$ é amostrado exatamente pela expressão

$$\vec{R}'_{\beta/2} = \frac{\vec{R}_0 + \vec{R}_\beta}{2} + \vec{\eta} \left(\frac{\lambda\beta}{2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (5.13)$$

em que $\vec{\eta}$ é um vetor aleatório, cuja distribuição é gaussiana, e $\lambda = \frac{\hbar^2}{2m}$. Devido ao fato da distribuição ser exata, não há rejeições ao movimento. Aplicando este algoritmo recursivamente em dois intervalos $[0, \beta/2]$ e $[\beta/2, \beta]$, podemos gerar outros dois pontos, $R_{\beta/4}$ e $R_{3\beta/4}$.

O algoritmo continua até que a diferença entre os intervalos seja τ . Este método, além de simples, pode acelerar significativamente a simulação computacional de sistemas quânticos, principalmente se combinado com o método de Metropolis de vários níveis, que é discutido a seguir.

5.3.2 Método de Metropolis de vários níveis e o algoritmo da bisseção

O método de Metropolis de vários níveis é um algoritmo usado para amostragem de qualquer função distribuição que possua propriedades de convolução em seus operadores exponenciais. Esta técnica usa a mesma idéia do método de Metropolis convencional, porém usando muitos passos de rejeição e aceitação ao mesmo tempo, ou seja, mais de um movimento pode ser aceito ou rejeitado de uma só vez.

Nos casos em que a função probabilidade é muito difícil de calcular, ou senão, caso a tentativa de um movimento seja difícil de se construir, fazemos uma estimativa grosseira, tal como está dada pela eq. (5.3). Consequentemente, espera-se que os critérios de aceitação não sejam muito criteriosos, gerando muitas aceitações ou rejeições nos movimentos. Isso torna a escolha de tal estimativa pouco eficiente.

Pode-se realizar o método de Metropolis de vários níveis, incluindo no método tradicional uma série de passos intermediários. Assim, com esse intuito, vamos dividir uma dada configuração de um estado s em $l + 1$ níveis, sendo $s = (s_0, s_1, \dots, s_l)$, com s_0 permanecendo fixo, então s_1 é amostrado no primeiro nível, s_2 no segundo nível, e assim por diante. Sejam $s' = (s'_0, s'_1, \dots, s'_l)$ as novas posições, com $s'_0 = s_0$. Sendo a distribuição exata para o último nível, temos

$$\pi_l(s) = \pi(s_0, s_1, \dots, s_l). \quad (5.14)$$

Seja T_k a regra de amostragem para o nível k . Temos que tal amostragem é aceita segundo a probabilidade

$$A_k(s') = \min \left\{ 1, \frac{T_k(s_k)\pi_k(s')}{T_k(s'_k)\pi_k(s)} \right\}. \quad (5.15)$$

Se o nível k for aceito, seguimos para o próximo nível; se não, voltamos para o início e começamos uma nova tentativa, isto é, realizamos uma nova divisão na configuração. A probabilidade de aceitação é construída de modo que satisfaça a equação do balanço detalhado para cada nível,

$$T_k(s_k)\pi_k(s')A_k(s) = T_k(s'_k)\pi_k(s)A_k(s'). \quad (5.16)$$

Enfim, o movimento será aceito se o movimento de cada nível for aceito independentemente; assim a probabilidade de aceitação total será o produto da probabilidade de aceitação de cada nível, ou seja,

$$P(s \rightarrow s') = \prod_{k=1}^l T_k(s'_k)A_k(s'). \quad (5.17)$$

Até o presente momento usamos a construção de Lévy como a regra de amostragem, denotada por T_k . Sabendo que a construção de Lévy amostra a energia cinética de maneira exata, o critério de aceitação ou rejeição envolve então somente a energia potencial. Para um número total l de níveis, consideramos um segmento do polímero de comprimento $2l+1$, com os dois extremos do segmento fixados. Em seguida, fazemos uma tentativa de movimento, amostrando o ponto médio do segmento do polímero por meio da construção de Lévy. O movimento será aceito ou rejeitado de acordo com o critério de Metropolis. Chamamos este de primeiro nível ou nível rudimentar da amostragem. Se o primeiro nível for aceito, continuamos a dividir cada novo segmento em duas partes, usando a construção de Lévy, sendo o critério de aceitação o mesmo que foi usado para o nível anterior. Os dois novos pontos médios gerados devem ser aceitos ao mesmo tempo, pois estes pertencem ao mesmo nível, e, caso isso não ocorra, esses novos pontos são rejeitados. Procedemos assim até alcançarmos o nível mais refinado ou último nível.

Esse procedimento é conhecido como o algoritmo da bisseção. Ele surge da junção do método de Metropolis de vários níveis e da construção de Lévy. Então vemos que são amostrados apenas movimentos que possuem grande probabilidade de aceitação. Esse método além de simples e rápido, evita que movimentos desnecessários sejam realiza-

dos. A seguir mostraremos um esquema detalhado sobre o algoritmo da bisseção.

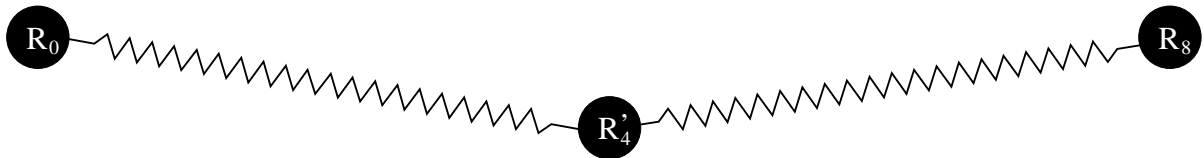
- I) Inicialmente tomamos um segmento do polímero:



- II) Fixamos os extremos desse segmento: amostramos então ponto médio do segmento.



Se o movimento for aceito, seguimos para o próximo nível. A coordenada R_4 é



amostrada, usando a relação

$$R_4' = \frac{\vec{R}_0 + \vec{R}_8}{2} + \vec{\eta} \left(\frac{2\tau\hbar^2}{m} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (5.18)$$

Calculamos então $U(R_4; 4\tau)$, que é a energia da posição R_4 , dada pela expressão geral

$$U(R_M; k\tau) = k\tau V(R_M), \quad (5.19)$$

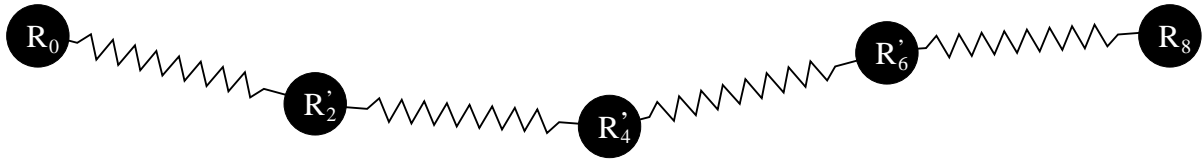
onde k é a constante de Boltzman, M é o numero de contas e $M\tau = \beta$. A diferença de energia dada é pela posição da conta antes e após o movimento, pela expressão

$$\delta U(4\tau) = U(R_4'; 4\tau) - U(R_4; 4\tau). \quad (5.20)$$

A probabilidade de aceitação para que ocorra o próximo movimento é dada por,

$$A_{4\tau} = \min \{1, \exp(-\delta U_{4\tau})\}. \quad (5.21)$$

- III) Amostramos novos pontos médios R_2 e R_6 do segmento resultante. As coordenadas



das dos novos pontos amostrados são

$$\vec{R}'_2 = \frac{\vec{R}_0 + \vec{R}'_4}{2} + \vec{\eta} \left(\frac{\tau \hbar^2}{m} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.22)$$

e

$$\vec{R}'_6 = \frac{\vec{R}'_4 + \vec{R}_8}{2} + \vec{\eta} \left(\frac{\tau \hbar^2}{m} \right)^{\frac{1}{2}} . \quad (5.23)$$

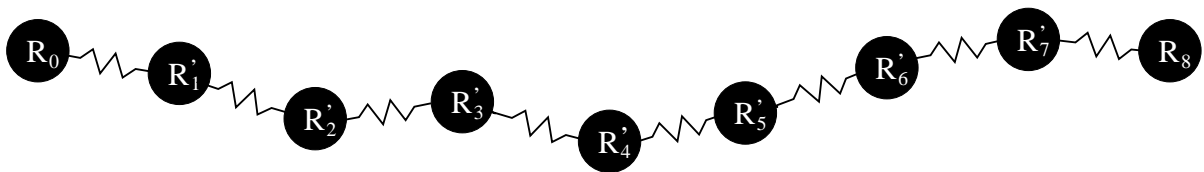
Calculamos então a diferença de energia

$$\delta[U_{2\tau} = U(R'_2; 2\tau)] - [U(R_2; 2\tau) + U(R'_6; 2\tau) - U(R_6; 2\tau)], \quad (5.24)$$

e então a probabilidade de aceitação para o próximo passo é

$$A_{2\tau} = \min \{1, \exp(-\delta U_{2\tau} + \delta U_{4\tau})\} . \quad (5.25)$$

- IV) Uma vez que o movimento anterior foi aceito, devemos fazer a amostragem do nível mais refinado. As coordenadas dos pontos supracitados são as seguintes:



$$\begin{aligned} \vec{R}'_1 &= \frac{\vec{R}_0 + \vec{R}'_2}{2} + \vec{\eta} \left(\frac{\tau \hbar^2}{2m} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \vec{R}'_3 &= \frac{\vec{R}'_4 + \vec{R}'_4}{2} + \vec{\eta} \left(\frac{\tau \hbar^2}{2m} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \vec{R}'_5 &= \frac{\vec{R}'_4 + \vec{R}'_6}{2} + \vec{\eta} \left(\frac{\tau \hbar^2}{2m} \right)^{\frac{1}{2}} \\ \vec{R}'_7 &= \frac{\vec{R}'_6 + \vec{R}_8}{2} + \vec{\eta} \left(\frac{\tau \hbar^2}{2m} \right)^{\frac{1}{2}} , \end{aligned} \quad (5.26)$$

sendo que a diferença de energia entre as configurações, é

$$\delta[U_\tau = U(R_1'; \tau)] - [U(R_1; \tau) + U(R_3'; \tau) - U(R_3; \tau)] + U(R_5'; \tau) - [U(R_5; \tau) + U(R_7'; \tau) - U(R_7; \tau)]. \quad (5.27)$$

É importante notarmos que no último nível todos os pontos foram amostrados, exceto os dois extremos que sempre permanecem fixos. A probabilidade de aceitação do último nível pode ser escrita como

$$A_\tau = \min \{1, \exp(-\delta U_\tau + \delta U_{2\tau})\}, \quad (5.28)$$

sendo que somente quando este nível for aceito é que substituímos a antiga configuração pela mais nova. Ainda que os outros níveis sejam aceitos e este último nível rejeitado, a configuração mais antiga prevalece.

Após usar todas as probabilidades aproximadas das eqs. (5.21), (5.25) e (5.28), na verdade amostramos a distribuição exata

$$[\exp(-\delta U_{4\tau})] \times [\exp(-\delta U_{2\tau} + \delta U_{4\tau})] \times [\exp(-\delta U_\tau + \delta U_{2\tau})] = \exp(-\delta U_\tau). \quad (5.29)$$

O cálculo de todas as propriedades termodinâmicas deve ser feito somente após o último nível ser aceito. Assim obtemos a distribuição de forma correta.

Capítulo 6

Modelo e Sistema

O sistema em estudo é constituído por átomos de Neônio (Ne). Os gases nobres em geral têm sido estudados intensivamente durante os últimos anos devido à suas estruturas simples de camadas fechadas, que permitem estudos de sistemas de muitos corpos. Esses sistemas, além disso, servem como bons modelos que podem ser usados em medidas experimentais. Embora muitos dos gases nobres sejam tratados como sistemas clássicos, aproximações quânticas são necessárias para entender o comportamento dos gases mais leves, Hélio e Neônio, à baixas temperaturas.

O Ne tem atraído o interesse de cientistas da matéria condensada devido ao seu comportamento quântico intermediário, o que fornece valiosas idéias físicas se comparado com outros sistemas clássicos e quânticos. Além disso, uma das maiores motivações para se estudar o Ne está no fato de que medidas experimentais da energia cinética podem ser comparadas diretamente com resultados obtidos por métodos computacionais.

Seja o hamiltoniano \mathcal{H} , escrito na forma mais geral

$$\mathcal{H} = \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i<j} v(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|), \quad (6.1)$$

sendo a energia potencial \mathcal{V} qualquer potencial de interação.

Nosso sistema em particular, é bem descrito pelo potencial 6-12 de Lennard-Jones

$$v(|\vec{R}_i - \vec{R}_j|) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \right)^6 \right], \quad (6.2)$$

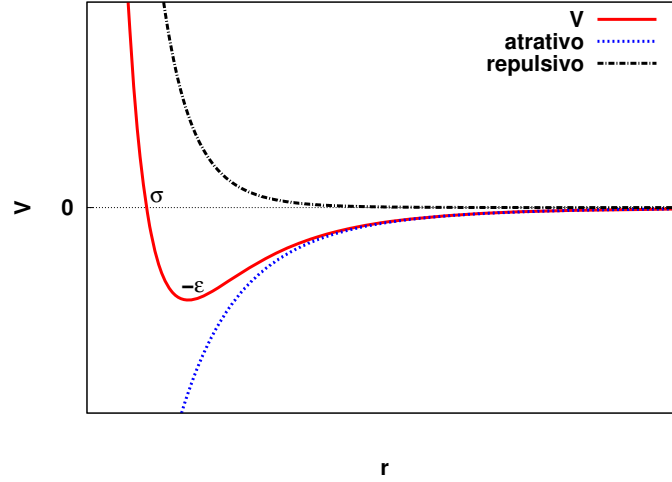


Figura 6.1: A figura mostra o comportamento do potencial 6-12 de Lennard-Jones.

em que σ é o raio da nuvem eletrônica e ε é a profundidade do potencial. Como mostra o gráfico da Figura (6.1), o potencial é atrativo para grandes valores de $|\vec{R}_i - \vec{R}_j|$, atingindo seu mínimo para $|\vec{R}_i - \vec{R}_j| = 1.22\sigma$. É fortemente repulsivo para $|\vec{R}_i - \vec{R}_j| = \sigma$, tendendo ao infinito quando a distância entre os átomos tende para um valor nulo. O termo $|\vec{R}_i - \vec{R}_j|^{-12}$ é dominante para pequenas distâncias, descrevendo a repulsão entre dois átomos e evitando que se aproximem muito. Para grandes distâncias, o termo $|\vec{R}_i - \vec{R}_j|^{-6}$ é dominante e descreve a atração entre dois átomos.

6.1 Adimensionalização do operador Hamiltoniano

Para usarmos o operador hamiltoniano dado pela eq. (6.1) em cálculos computacionais, é conveniente que façamos a adimensionalização das grandezas envolvidas, em especial o operador Hamiltoniano. O primeiro passo é a adimensionalização da energia potencial dada pela eq. (6.2). Vamos definir uma nova posição como sendo

$$\vec{R}_{ij}^* = \vec{R}_i^* - \vec{R}_j^* = \frac{\vec{R}_{ij}}{\sigma}. \quad (6.3)$$

Substituindo a eq. (6.3) na eq. (6.2), teremos

$$v(|\vec{R}_{ij}^*|) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{1}{|\vec{R}_{ij}^*|} \right)^{12} - \left(\frac{1}{|\vec{R}_{ij}^*|} \right)^6 \right]. \quad (6.4)$$

Agora basta dividirmos a eq. (6.4) por ε , e definirmos um novo potencial adimensional, que será denotado por v^* , dado por

$$\frac{v}{\varepsilon} = v^* = 4 \left[\left(\frac{1}{|\vec{R}_{ij}^*|} \right)^{12} - \left(\frac{1}{|\vec{R}_{ij}^*|} \right)^6 \right]. \quad (6.5)$$

O próximo passo é adimensionalizar a parte cinética do hamiltoniano. Para tanto, tendo em mente que as unidades permanecem as mesmas, devemos dividir a parte cinética por ε , tal como fizemos com a parte potencial. Assim teremos

$$\mathcal{T}^* = \frac{\mathcal{T}}{\varepsilon} = \frac{\hbar^2}{2m\varepsilon} \sum_i^N \nabla_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i^N (n^*)^2 \nabla_i^2, \quad (6.6)$$

em que $(n^*)^2 = \frac{\hbar^2}{m\varepsilon\sigma^2}$. Enfim, o hamiltoniano adimensionalizado toma a forma

$$\mathcal{H}^* = \frac{1}{2} \sum_i^N (n^*)^2 \nabla_i^2 + 4 \sum_{i<j} \left[\left(\frac{1}{|\vec{R}_{ij}^*|} \right)^{12} - \left(\frac{1}{|\vec{R}_{ij}^*|} \right)^6 \right], \quad (6.7)$$

que é utilizado na simulação.

Capítulo 7

Resultados

Neste capítulo realizamos uma discussão detalhada dos resultados obtidos através da simulação computacional usando o método PIMC. Primeiramente, com o intuito de testar nosso código simulacional, realizamos alguns estudos de convergência das propriedades termodinâmicas do sistema, tais como as energias cinética, potencial e total. Em seguida, procuramos reproduzir resultados experimentais e teóricos encontrados na literatura. Assim, após ganharmos confiança, podemos passar para a segunda etapa do trabalho, que consiste no estudo das propriedades do Neônio, tais como as energias cinética, potencial e total. Fizemos também, uma breve análise da estrutura do sistema e afinal o estudo do comportamento clássico-quântico do neônio através do estudo da matriz densidade e da distribuição de momento.

7.1 Testando o código

7.1.1 Estudos de convergência

Vamos começar a nossa discussão estudando a convergência das propriedades termodinâmicas tais como energia total, cinética e potencial. Para tanto, usaremos como parâmetro os valores das energias obtidas pelas médias calculadas por meio da simulação, segundo os critérios que serão mostrados a seguir. Mostraremos qual o comportamento das energias total, potencial e cinética em relação a quantidade de contas usadas na simulação. Como dito anteriormente, as contas são entidades não físicas que servem para representar

uma dada partícula, nesse caso, o átomo de Neônio. Com isso, queremos obter qual a quantidade mínima de contas que precisamos usar na simulação para que não hajam mudanças significativas na energia total do sistema. Não obstante, mostraremos as diferenças de convergência das propriedades entre a aproximação primitiva e a aproximação de Li-Broughton.

Primeiramente fixamos uma quantidade qualquer de contas e calculamos as médias das energias, esperando que o sistema entre em equilíbrio térmico. Realizamos nossas simulações utilizando 200 blocos, sendo que cada bloco corresponde de 200 a 500 passos de simulação. A Figura (7.1) mostra o comportamento das energias total, cinética e potencial,

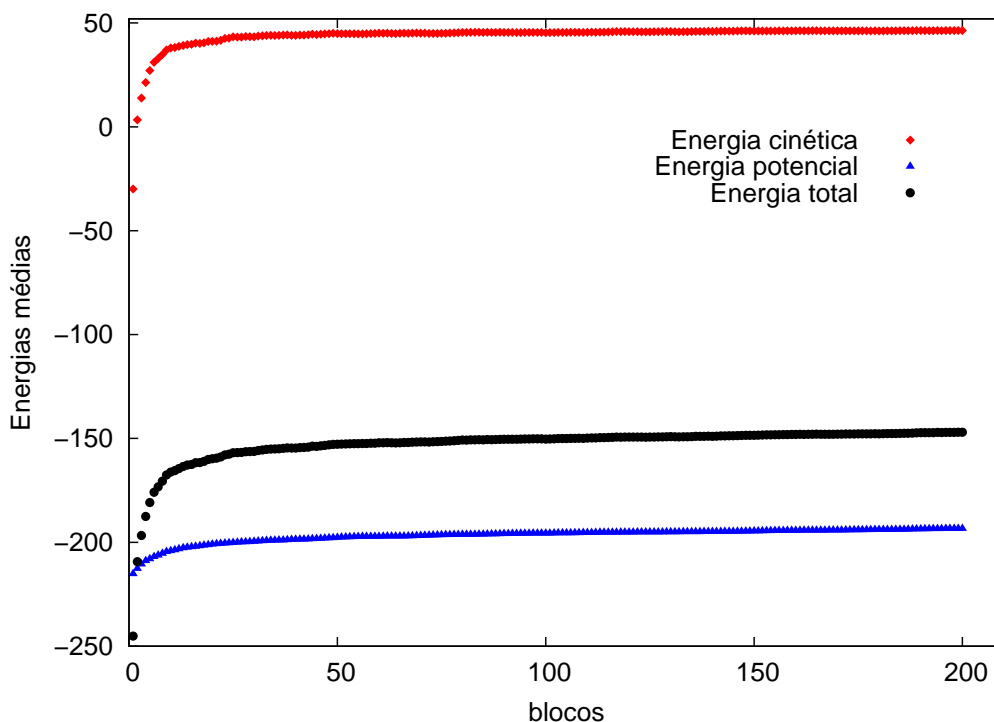


Figura 7.1: Médias das energias cinética, potencial e total por bloco.

como função do número de blocos da simulação. Notamos que para os primeiros blocos a energia ainda cresce significativamente. Se fizermos as médias termodinâmicas considerando as contribuições desses primeiros blocos, teremos médias ruins, e para que elas não interfiram, é necessário aumentar os passos de tempo. Para contornar esse problema, basta realizarmos um corte da parte não convergida, fazendo com que as médias só comecem a ser calculadas a partir de uma certa quantidade de blocos.

Queremos nesse momento mostrar brevemente as diferenças entre os resultados extraídos da aproximação primitiva e de Li-broughton para a ação. Para isso utilizamos o neônio à temperatura $T = 9.4$ K e com densidade $\rho = 3.346 \text{ nm}^{-3}$, utilizando vários números M de contas. A Tabela (7.1), mostra os resultados obtidos usando a aproximação de primitiva, enquanto que a Tabela (7.2) expõe os resultados da aproximação de Li-Broughton. Estudamos as duas aproximações utilizando o mesmo número de passos durante a simulação. Na Tabela(7.1), notamos que as energias cinética, potencial e total, tendem a aumentar com

| M | V (K) | E_c (K) | E_T (K) |
|-----|-------------|-----------|-------------|
| 1 | -216.443(1) | 14.100(1) | -202.343(1) |
| 2 | -230.751(3) | 20.643(1) | -210.108(1) |
| 4 | -221.312(2) | 22.574(1) | -198.737(3) |
| 8 | -206.161(2) | 23.501(3) | -182.660(2) |
| 16 | -206.340(3) | 23.835(2) | -182.505(2) |
| 32 | -206.467(3) | 24.445(1) | -182.022(1) |

Tabela 7.1: Energias cinética, potencial e total por partícula (em Kelvin), para temperatura $T = 9.4$ K e densidade $\rho = 3.346 \text{ nm}^{-3}$, para aproximação primitiva.

o número de contas. Mas o que realmente é de relevância é o fato de que a partir de $M = 8$, os valores de todas as energias começam a convergir para um valor bem definido. Isso sugere que a partir dessa quantidade de contas, já é possível extrairmos resultados confiáveis a partir da simulação. Porém, ao observarmos os dados da Tabela (7.2), notamos que os valores

| M | V (K) | E_c (K) | E_T (K) |
|-----|-------------|-----------|-------------|
| 1 | -202.142(3) | 15.108(1) | -217.250(2) |
| 2 | -204.266(1) | 20.517(1) | -224.783(2) |
| 4 | -209.088(2) | 23.0(1) | -186.088(2) |
| 8 | -206.971(2) | 24.018(2) | -182.258(2) |
| 16 | -206.076(2) | 24.122(2) | -181.954(1) |
| 32 | -206.0(1) | 24.808(1) | -181.192(1) |

Tabela 7.2: Energias cinética, potencial e total por partícula (em Kelvin), para temperatura $T = 9.4$ K e densidade $\rho = 3.346 \text{ nm}^{-3}$, para aproximação de Li-Broughton.

de todas as energias ainda não convergiram como pensávamos, pois as mesmas continuam aumentando. Comparando os resultados da Tabela (7.1) com os da Tabela (7.2), notamos claramente que a aproximação de Li-Broughton para ação exige menos contas para atingir

valores estáveis para as médias termodinâmicas, uma vez que usamos o mesma quantidades de passos durante a simulação em ambas as aproximações. Concluimos que de fato, a aproximação de Li-Broughton constitui uma boa correção para a aproximação primitiva.

7.1.2 Comparação com os resultados da literatura

Afim de provarmos a confiabilidade do nosso código simulacional, podemos reproduzir alguns resultados que podem ser encontrados na literatura.

Inicialmente, comparamos nossos resultados com resultados experimentais obtidos por *Peek et al.* [20] e *Timms et al.* [19]. Em ambos os artigos, os autores calculam as energias cinéticas por partícula para o Neônio, para várias densidades e temperaturas. Para obter esses resultados, ambos os autores utilizaram diferentes aparatos experimentais e diferentes técnicas de espalhamento de neutrons, como por exemplo o Espalhamento Compton de Neutrons (ECN). Nossas simulações foram realizadas usando uma rede cúbica de face centrada (FCC) com 108 átomos de Neônio sendo que, o potencial de interação usado é o potencial 6-12 de Lennard-Jones. No nosso cálculo PIMC, desprezamos efeitos de troca, pois tais efeitos não são importantes para o Neônio.

A tabela a seguir mostra os resultados obtidos através da simulação computacional e os resultados experimentais.

| Temperatura(K) | densidade (nm^{-3}) | $E_c(\text{K})$ -PIMC | $E_c(\text{K})$ -Peek | $E_c(\text{K})$ -Timms |
|----------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| 4.25 | 44.97 | — | — | 44.0(1) |
| 4.7 | 44.95 | 41.310(1) | 49.2(3) | — |
| 9.4 | 44.86 | 41.69(2) | 49.1(4) | — |
| 10.20 | 44.85 | 41.789(1) | — | 43.0(1) |
| 11.4 | 44.80 | 42.67(3) | 49.0(2) | — |
| 17.8 | 44.10 | 45.067(2) | 51.2(3) | — |
| 20.20 | 43.78 | 47.58(2) | — | — |
| 26.4 | 43.25 | 51.142(2) | 57.9(2) | 48.0(1) |

Tabela 7.3: Os resultados para a energia cinética por partícula (em Kelvin) do presente trabalho que foram obtidos pelo método PIMC, são comparados com os resultados experimentais obtidos por *Peek et al.* e *Timms et al.*, para diferentes densidades e temperaturas.

Uma simples análise dos dados apresentados na Tabela (7.3) mostra que os val-

ores experimentais de Peek, são em média 10% maiores que os valores teóricos obtidos pela simulação PIMC. Não encontramos a princípio nada que explicasse essa discordância. Por outro lado, os resultados experimentais de Timms são bem próximos dos obtidos por nós na simulação. Em seguida confrontamos nossos resultados com resultados teóricos conhecidos, obtidos também através do método PIMC. Os trabalhos escolhidos para realizarmos a comparação foram publicados por *Cuccoli et al.* [28] e *Timms et al.* [19]. Em ambos os trabalhos, são calculadas as energias cinéticas por partícula, através do método PIMC. Apresentamos na Tabela (7.4), os resultados da literatura obtidos pela simulação PIMC,

| Temperatura(K) | densidade (nm^{-3}) | E_c (K)-Timms at al | E_c (K)-Cuccoli |
|----------------|-------------------------|-----------------------|-------------------|
| 4.125 | 44.97 | 41.6(1) | — |
| 5.00 | 44.97 | — | 42.8(4) |
| 10.0 | 44.86 | — | 43.2(6) |
| 10.154 | 44.85 | 42.6(1) | — |
| 15.0 | 44.48 | — | 44.7(7) |
| 15.867 | 44.48 | 46.5(1) | — |
| 20.00 | 43.78 | — | 47.7(9) |
| 20.308 | 43.50 | 47.8(1) | — |

Tabela 7.4: Os resultados para a energia cinética por partícula (em Kelvin) apresentados, foram obtidos através do método PIMC por *Cuccoli et al.* e *Timms et al.*, para diferentes densidades e temperaturas.

Se compararmos os valores da Tabela (7.3) com os valores da Tabela (7.4), vemos que todos os resultados da literatura estão em concordância com os resultados deste trabalho, exceto para os valores experimentais obtidos por Peek. Para que possamos comparar os resultados de forma mais qualitativa, basta observarmos atentamente o gráfico da Figura (7.2). O gráfico mostra que a energia cinética sempre aumenta com a temperatura, o que é intuitivamente esperado. A literatura não deixa claro, quais seriam as razões para as divergências entre os resultados obtidos por Peek e os demais, mas sugere que possa haver por exemplo, resíduos de impurezas na amostra avaliada, ou ainda erros sistemáticos na análise de seus dados. Embora hajam diferenças consideráveis nos valores da energia cinética, entre a teoria e o experimento, verificamos, ainda assim, a concordância entre ambos no comportamento da energia cinética e a temperatura.

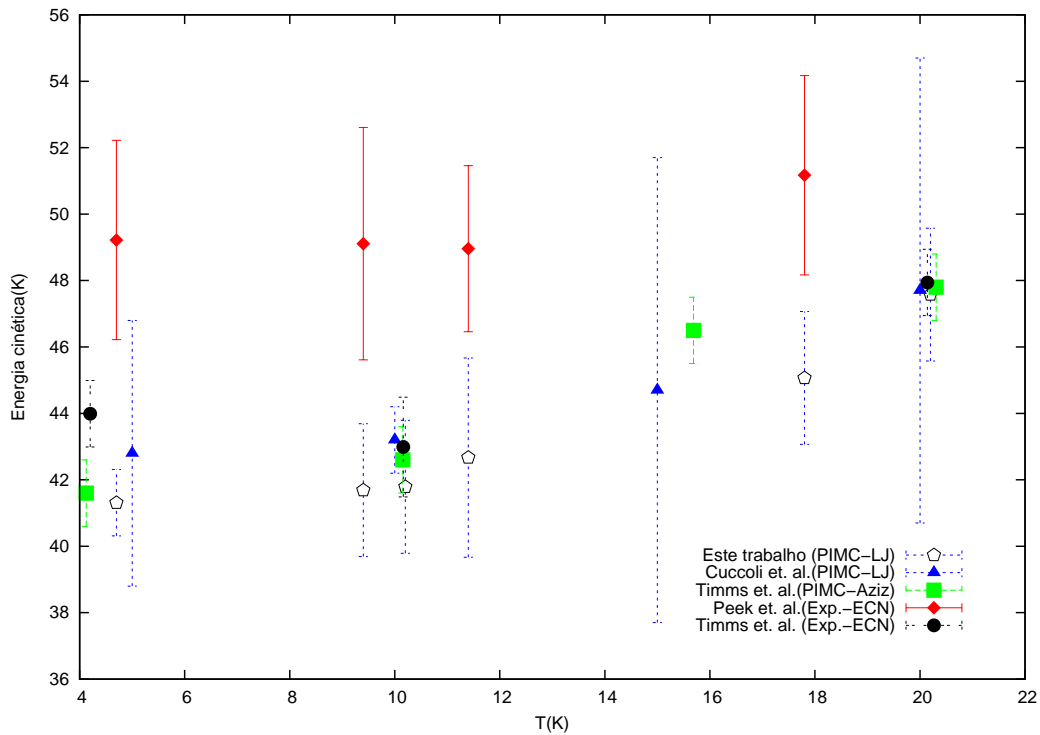


Figura 7.2: Energias cinéticas por partícula (em Kelvin) para diferentes temperaturas, obtidas através de métodos experimentais e teóricos.

Em seu trabalho [19], Timms usou o potencial de Aziz [29], e como citamos anteriormente o potencial de nossa escolha foi o potencial de Lennard-Jones. Os resultados mostram que o Neônio é praticamente insensível quanto a escolha dos potenciais em questão. Sendo assim, podemos considerar que nossa escolha foi bem sucedida.

O sucesso obtido nesta primeira etapa do trabalho, nos proporcionou segurança suficiente para obtermos análises mais detalhadas dos sistemas compostos de gases nobres, no nosso caso, para o Neônio.

7.2 Resultados obtidos pela simulação

Estudaremos nesta sessão a matriz densidade e qual a sua ligação com a temperatura e com a densidade, dando ênfase à análise dos limites clássicos e quânticos de seu comportamento. Além disso, faremos um estudo sobre a transformada de Fourier da matriz densidade de um corpo, que dá origem à distribuição de momentos. Estudaremos ainda a função correlação de pares e o comportamento das energias cinética, potencial e total,

focando nossas atenções principalmente na energia cinética, sendo que as outras energias exercerão o papel de parâmetros para análise de convergência.

7.2.1 Propriedades estruturais

Vamos voltar a nossa atenção neste momento para uma breve análise da estrutura da rede cristalina do Neônio através da função de correlação de pares. A função de correlação de pares é proporcional à probabilidade de encontrarmos um átomo em qualquer direção de uma rede cristalina ou líquido, a partir de um determinado ponto do espaço. Um ponto positivo da função de correlação de pares é que sua obtenção não depende de muitos passos de Monte Carlo, ou seja, uma vez que o sistema está em equilíbrio térmico necessita-se de poucos passos temporais para que consigamos um resultado razoavelmente preciso.

Podemos escrever a probabilidade de encontrar duas partículas separadas por uma distância r como

$$g(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(r - r_{ij}) \right\rangle. \quad (7.1)$$

Aqui N é o número de átomos e V o volume do sistema. Na prática, a eq. (7.1) gera uma fileira de funções delta, formando um histograma. Devemos notar que não rotulamos as contas; fixamos o centro de massa do polímero e calculamos a distância entre os outros centros de massa a partir do que foi escolhido como referência.

A função de correlação de pares pode ser usada também para critérios de convergência, estudando seu comportamento perante a quantidade de contas utilizadas durante a simulação, como pode ser visto no gráfico da Figura (7.3) e no gráfico da Figura (7.4). Além disso, embora não seja seu principal papel, a função de correlação de pares pode servir de indicador do estado em que a matéria se encontra, isto é, se o sistema está na fase líquida, gasosa ou sólida. Não é do nosso maior interesse verificar em qual fase o sistema está, pois para isso seria necessário um estudo detalhado do fator de estrutura, que oferece provas cabais sobre o estado da matéria. Como é possível observar na Figura (7.3) para 2 e 4 contas, as funções de correlação são bem distintas, ao contrário do que acontece a partir de 8

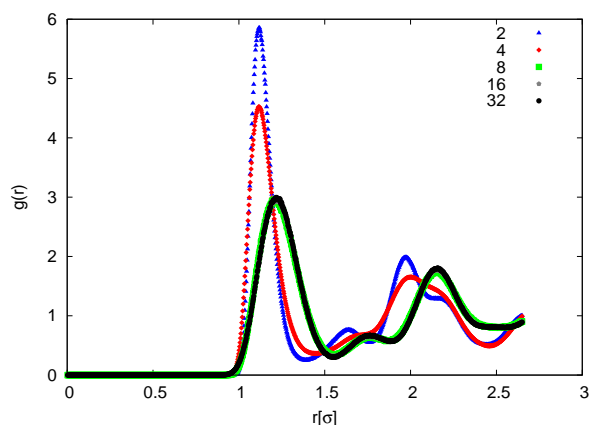


Figura 7.3: Função de correlação de pares para diferentes números de contas, para o Neônio à temperatura $T = 4.7$ K.

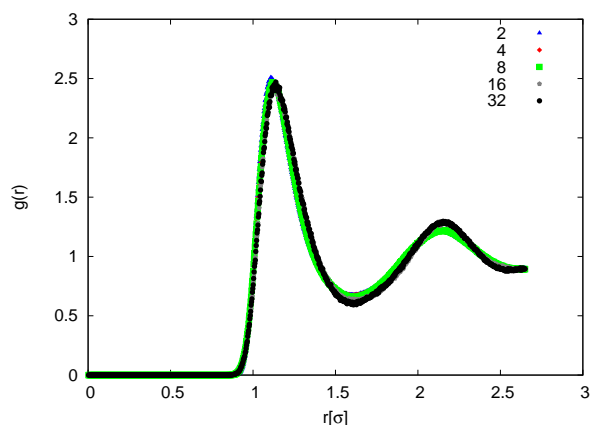


Figura 7.4: Função de correlação de pares para diferentes números de contas, para o Neônio à temperatura $T = 25.8$ K.

contas quando as curvas começam a se sobrepor, indicando que 8 contas é uma quantidade razoavelmente boa para realizarmos a simulação. Vale a pena citar que não conseguimos bons resultados usando apenas 1 conta. Mas o que chama a atenção é quando observamos a Figura (7.4), que apresenta curvas bem similares mesmo para poucas contas. Isso acontece porque para altas temperaturas o polímero está mais localizado e o número de contas não precisa ser muito grande para que a $g(r)$ possa “mapear” a posição das contas desse polímero. Isso significa que quando o polímero está mais localizado suas contas estão mais próximas, o que facilita o cálculo do centro de massa e por sua vez o cálculo da função de correlação de pares.

O gráfico da Figura (7.5), mostra o comportamento da função de correlação de pares com o aumento da temperatura. Notamos que com o aumento da temperatura o pico da função de correlação de pares fica cada vez menor enquanto sua largura aumenta. Isto significa que a probabilidade de encontrarmos um átomo em qualquer direção da rede cristalina aumenta à medida que a temperatura cresce. Para explicarmos porque isso acontece, vamos imaginar um polímero que se encontra em uma alta temperatura. De acordo com o isomorfismo este polímero está bem localizado no espaço, porém no espaço real ele tem uma maior mobilidade, ou seja, move-se mais em torno de uma posição na rede. Assim

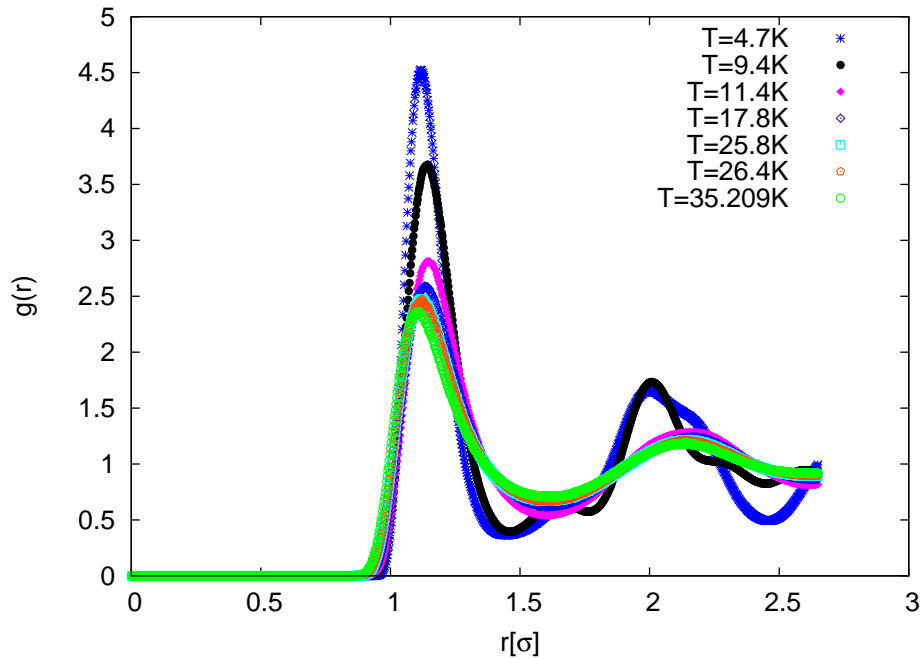


Figura 7.5: Comportamento da função de correlação de pares como função da temperatura.

sendo, é mais provável que encontremos um átomo que se move mais na rede. Este comportamento é típico de um líquido. Para baixas temperaturas os picos são mais estreitos devido à menor mobilidade do polímero. Logo, este fica confinado a uma região menor do espaço, tornando-se mais difícil de encontrá-lo ao caminharmos aleatoriamente sobre a rede. Este tipo de situação é geralmente caracterizada por uma transição para o estado sólido.

7.2.2 Análise dos limites clássicos e quânticos através do estudo da matriz densidade de um corpo

Todas as análises feitas a respeito da função de correlação de pares, embora dêem idéias interessantes, não dão informações precisas sobre o comportamento do nosso sistema, principalmente em relação ao tópico principal: a análise do comportamento clássico-quântico do Neônio. Para que possamos entender melhor como é esse comportamento e quais são os limites clássicos e quânticos, usaremos a matriz densidade de um corpo. Ela nos fornece informações para estudarmos as transições clássicas e quânticas, e ainda mostra fenômenos associados ao comportamento quântico, como por exemplo a formação do condensado de Bose-Einstein. Em termos do isomorfismo, o cálculo da matriz densidade corresponde a

uma simulação na qual o polímero está inicialmente aberto e que se fecha quando o sistema entra em equilíbrio térmico. Logo um polímero fechado corresponde a uma matriz densidade diagonal que por sua vez representa um sistema em equilíbrio térmico.

Visando melhores resultados, podemos verificar como a matriz densidade se comporta com o número de contas usadas na simulação. Podemos ver claramente na Figura (7.7)

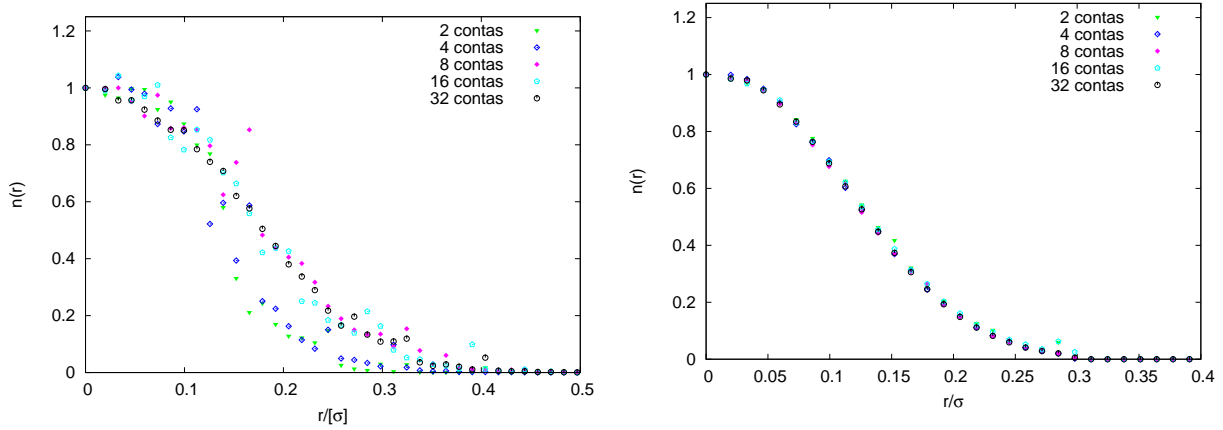


Figura 7.6: Matrizes densidade de um corpo para diferentes números de contas 2, 4, 8, 16 e 32, para uma densidade $\rho = 33.46 \text{ nm}^{-3}$ e temperatura $T = 4.7 \text{ K}$.

Figura 7.7: Matrizes densidade de um corpo para diferentes números de contas 2, 4, 8, 16 e 32, para uma densidade $\rho = 33.46 \text{ nm}^{-3}$ e temperatura $T = 26.4 \text{ K}$.

que o número de contas não influencia de forma significativa o comportamento da matriz densidade no regime de altas temperaturas. Isso não é verdade para baixas temperaturas como pode ser verificado na Figura (7.6). O comentário que fizemos anteriormente para a função $g(r)$, sobre como a mobilidade do sistema influencia nas distribuições, pode ser aplicado também nesse caso. Para baixas temperaturas são necessárias mais contas para realizarmos a simulação, ou então, aumentar a quantidade de passos temporais.

Começamos o estudo da matriz densidade de um corpo, fixando a densidade do sistema em $\rho = 33.46 \text{ nm}^{-3}$, e variando a temperatura, como pode ser visto na Figura (7.8). Notamos na Figura (7.8), que a matriz densidade converge para zero mais rapidamente, quanto mais alta for a temperatura. Este comportamento está de acordo com a expressão para a matriz densidade que obtivemos anteriormente. Para temperaturas menores, o efeito quântico da delocalização é observado, aumentando a largura da distribuição; mesmo que

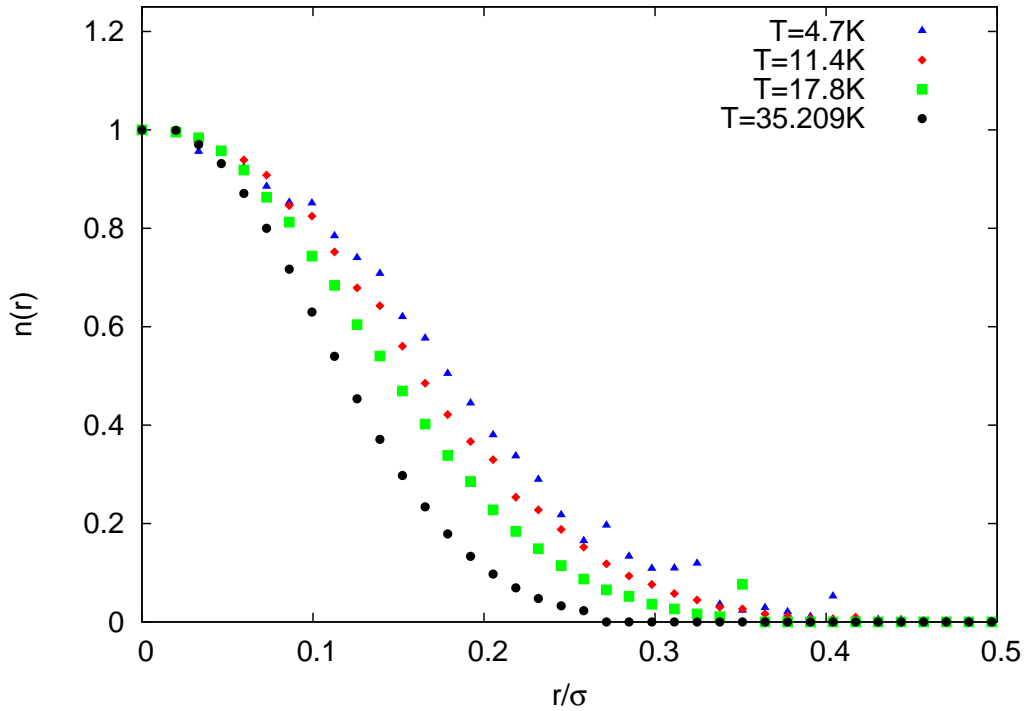


Figura 7.8: Comportamento da matriz densidade de um corpo para diferentes temperaturas $T = 4.7, 11.4, 17.8$ e 35.209 K, para uma densidade fixada em $\rho = 33.46 \text{ nm}^{-3}$.

para baixas temperaturas o polímero tenha menos mobilidade, ele se encontra mais aberto e assim as contas são encontradas mais longe umas das outras, causando um alargamento da distribuição.

Como foi dito anteriormente, a matriz densidade pode nos fornecer informações interessantes tais como a existência de uma fase condensada. Os pioneiros na análise da matriz densidade foram Penrose e Onsager [30]. Eles mostraram que quando a curva da matriz densidade converge para um valor constante diferente de zero, temos a formação de uma fase condensada e que esse valor é proporcional a formação desse condensado. Assim, de acordo com a idéias de Penrose e Onsager, o gráfico da Figura (7.8), não apresenta em nenhum caso a formação de condensado, pois todas as curvas tendem a zero.

Embora a Figura (7.8), não apresente nenhum indício do fenômeno quântico supracitado, não podemos afirmar se as curvas exibem ou não um comportamento clássico ou quântico. Então, mesmo que a matriz densidade não indique a presença de um fenômeno quântico, não significa necessariamente que seu comportamento seja clássico. Para resolver-

mos essa questão, vamos recorrer a sessão 4.3, na qual obtemos a expressão clássica para a matriz densidade. Mostramos que a expressão clássica para a matriz densidade, tem a forma de uma distribuição gaussiana. Embora as curvas obtidas através da simulação PIMC possuam formas similares à de uma distribuição gaussiana, não seria sensato afirmar que todas são de fato distribuições gaussianas, e muito menos afirmar que se tratam de distribuições clássicas.

Tendo em vista as circunstâncias até o presente momento, temos como proposta comparar as curvas obtidas através da simulação com suas respectivas distribuições clássicas. A sequência de Figuras a seguir mostra o logaritmo da matriz densidade como função do quadrado da posição. Dessa maneira, obtemos a distribuição clássica como uma reta. Portanto, qualquer comportamento que difira dessa reta representará um desvio do comportamento clássico.

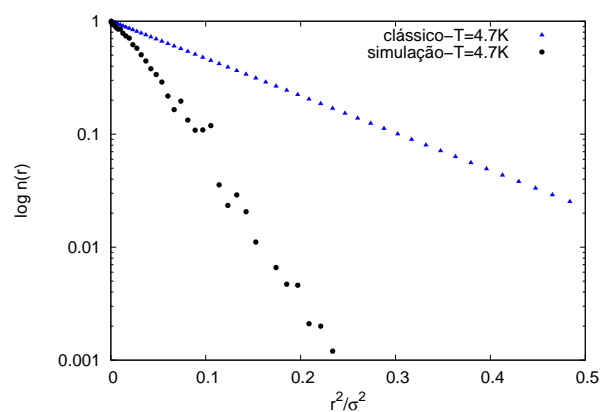


Figura 7.9: Logaritmo da matriz densidade como função do quadrado da coordenada, para $T = 4.7$ K e densidade $\rho = 33.46 \text{ nm}^{-3}$.

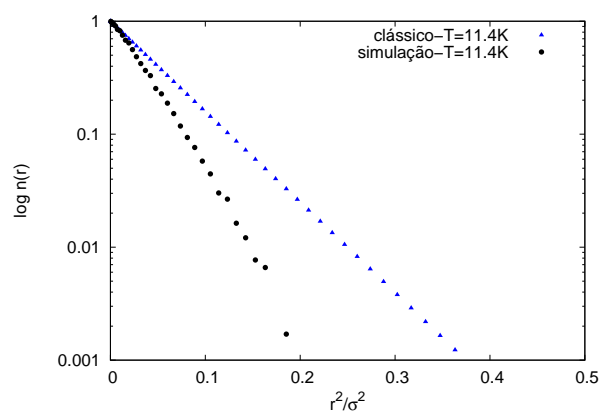


Figura 7.10: Logaritmo da matriz densidade como função do quadrado da coordenada, para $T = 11.4$ K e densidade $\rho = 33.46 \text{ nm}^{-3}$.

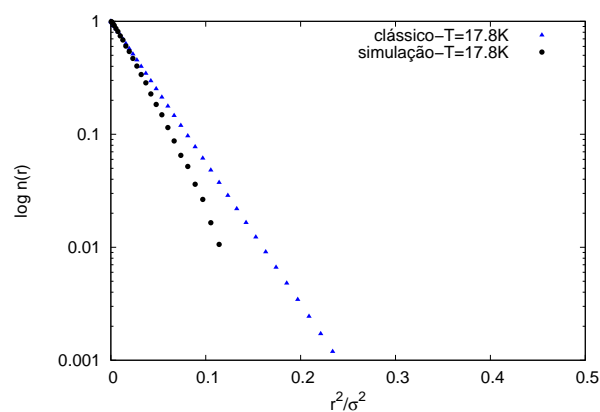


Figura 7.11: Logaritmo da matriz densidade como função do quadrado da coordenada, para $T = 17.8$ K e densidade $\rho = 33.46 \text{ nm}^{-3}$.

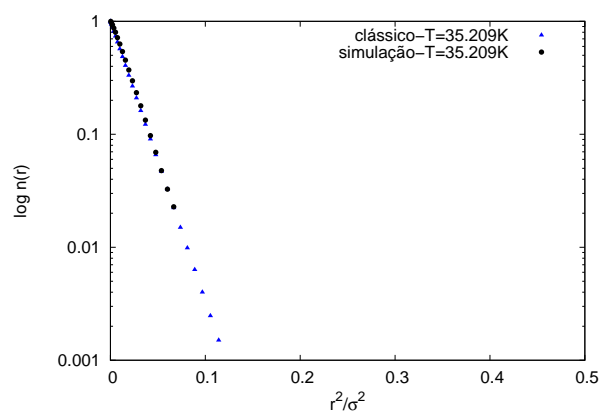


Figura 7.12: Logaritmo da matriz densidade como função do quadrado da coordenada, para $T = 35.209$ K e densidade $\rho = 33.46 \text{ nm}^{-3}$.

Para temperaturas mais baixas, $T = 4.7$ e $T = 11.4$ K nas Figuras (7.9) e (7.10), notamos uma clara divergência entre as curvas clássicas e as curvas provenientes da simulação, o que indica que o sistema nessas condições se encontra no regime quântico. Para a temperatura $T = 17.8$ K, já notamos que a curva simulada começa a se aproximar da curva clássica. Até que finalmente para uma temperatura consideravelmente maior, $T = 35.209$ K, na Figura (7.12), a curva representa um forte indício de que o sistema esteja no regime clássico.

Em seguida, fizemos a mesma análise do limites clássico e quântico, só que dessa vez mantendo o sistema a uma temperatura fixa e variando a sua densidade. Podemos observar na Figura (7.13), o comportamento das matrizes densidade para uma temperatura fixa $T = 25.8$ K, e várias densidades. Como pode ser observado na Figura (7.13), quanto maior a

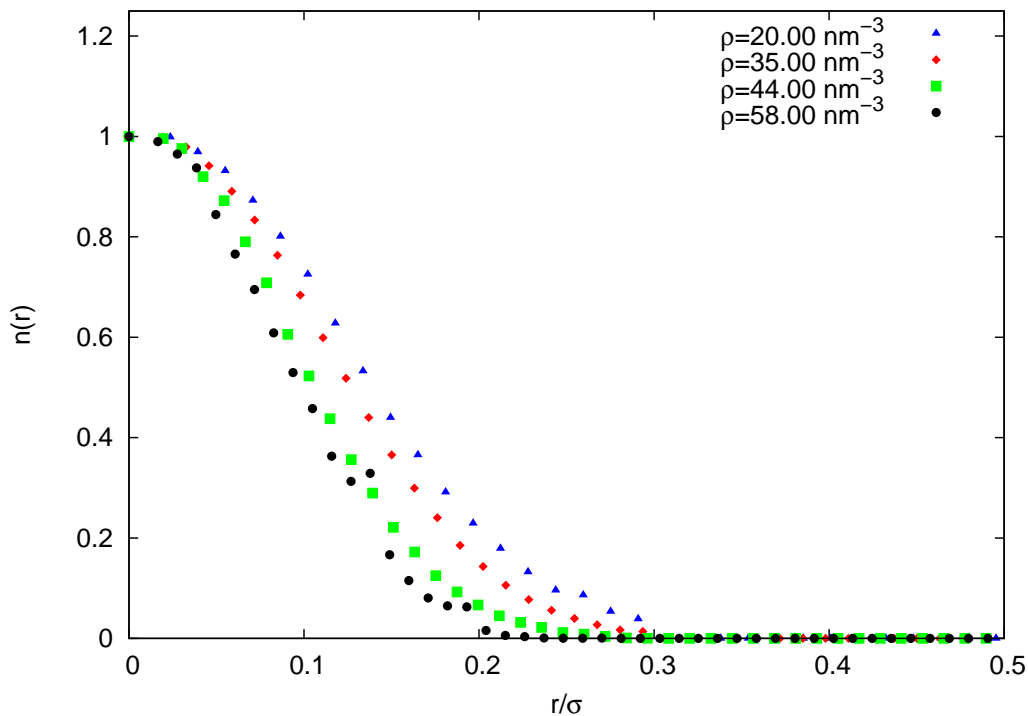


Figura 7.13: Matrizes densidade para as densidades $\rho = 20.00, 35.00, 44.00$ e 58.00 nm^{-3} , para uma temperatura fixada em $T = 25.8$ K.

densidade mais rapidamente as curvas tendem a zero. Podemos atribuir esse comportamento ao fato de que para baixas densidades o polímero tem uma maior liberdade para se mover, provocando assim o alargamento da curva. Para altas densidades ele fica mais confinado em

uma certa região, o que explica o estreitamento da matriz densidade de um corpo.

Assim como no caso da análise para a temperatura, feita anteriormente, as matrizes densidade não indicam a formação de condensado. Procedendo da mesma forma que para a análise da temperatura, construímos gráficos do logaritmo das distribuições e comparamos com os resultados da simulação.

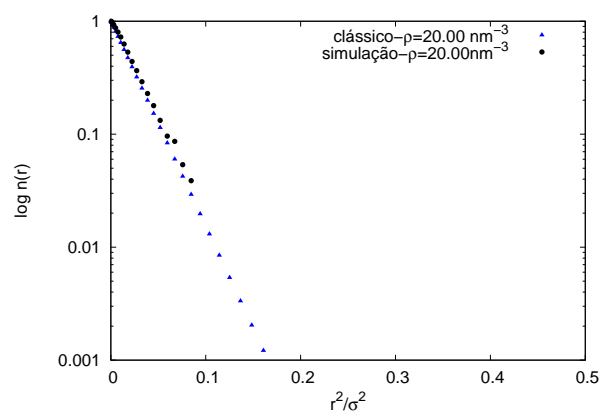


Figura 7.14: Logaritmo da matriz densidade como função do quadrado da coordenada, para densidade $\rho = 20.00 \text{ nm}^{-3}$ e temperatura $T = 25.8 \text{ K}$.

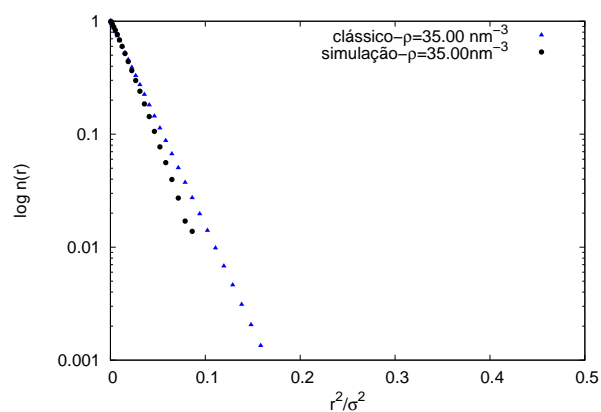


Figura 7.15: Logaritmo da matriz densidade como função do quadrado da coordenada, para densidade $\rho = 35.00 \text{ nm}^{-3}$ e temperatura $T = 25.8 \text{ K}$.

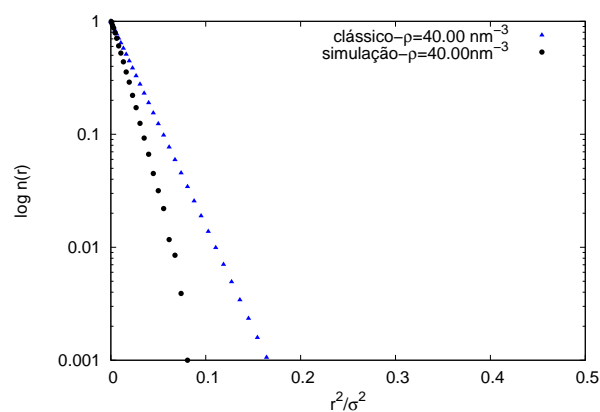


Figura 7.16: Logaritmo da matriz densidade como função do quadrado da coordenada, para densidade $\rho = 44.00 \text{ nm}^{-3}$ e temperatura $T = 25.8 \text{ K}$.

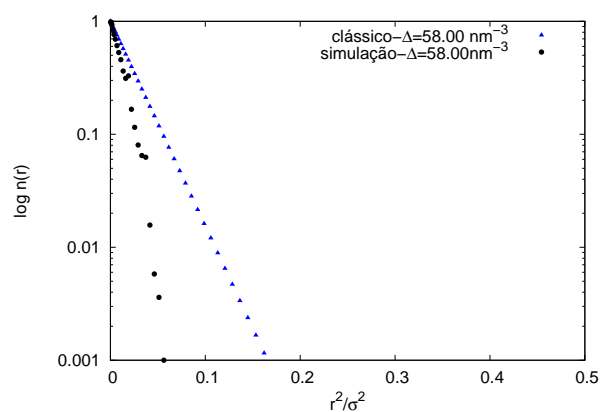


Figura 7.17: Logaritmo da matriz densidade como função do quadrado da coordenada, para densidade $\rho = 58.00 \text{ nm}^{-3}$ e temperatura $T = 25.8 \text{ K}$.

Para a densidade mais baixa na Figura (7.14), vemos que a matriz densidade indica que o comportamento está dentro do limite clássico. De acordo com a mecânica estatística, o limite quântico ocorre para altas densidades, o que pode ser visto nas Figuras (7.15), (7.16) e (7.17).

Através da análise da matriz densidade de um corpo, estudamos os limites clássico e quântico usando o método PIMC. Surge porém uma pergunta: existe necessariamente algum fenômeno associado ao comportamento quântico tanto para o caso de baixas temperaturas como para altas densidades? Se conseguíssemos identificar por exemplo fenômenos tais como a formação de condensado ou uma fase superflúida, poderíamos facilmente relacionar esses fenômenos ao comportamento quântico do nosso sistema; porém, não conseguimos identificar nenhum comportamento desse tipo.

Com todas as indagações anteriores, seria sensato de nossa parte nos questionarmos sobre uma idéia importante: até que ponto podemos confiar nos resultados fornecidos pela matriz densidade? Motivados por essa dúvida, somos levados a procurar outros mecanismos de avaliação sobre os regimes clássico e quântico do nosso sistema.

Uma grandeza que pode ser facilmente calculada a partir dos nossos resultados, e que é capaz de nos fornecer informações sobre o regime do sistema, é o excesso de energia cinética do sistema, dada por

$$E_{exc} = E_{ksim} - E_{kclas}, \quad (7.2)$$

em que o termo E_{ksim} corresponde à energia cinética obtida pelo cálculo PIMC, e $E_{kclas} = \frac{3}{2}k_B T$ é a energia cinética clássica. Logo, se houver energia excedente, oriunda da eq. (7.2), o sistema estará no regime quântico. A análise da energia cinética excedente é apresentada a seguir. Construímos a Tabela (7.5) usando os mesmos valores com os quais fizemos a análise do comportamento quântico-clássico em relação à temperatura para a matriz densidade de um corpo. Os resultados obtidos aqui concordam com a matriz densidade, exceto para a temperatura $T = 35.209$ K. Enquanto a matriz densidade aponta um comportamento clássico do sistema para essa temperatura, como pode ser verificado na Figura (7.12), a análise da

| Temperatura(K) | E_{ksim} (K) | E_{kclas} (K) | E_{exc} (K) |
|----------------|----------------|-----------------|---------------|
| 4.7 | 19.70(2) | 7.05 | 12.65 |
| 11.4 | 26.57(1) | 17.10 | 9.47 |
| 17.8 | 34.89 (2) | 26.70 | 8.19 |
| 35.209 | 60.34 (2) | 52.81 | 7.52 |

Tabela 7.5: Resultados para a energia cinética excedente por partícula (em Kelvin) foram obtidos pelo método PIMC, para diferentes temperaturas e densidade fixada em $\rho = 3.346 \text{ nm}^{-3}$.

energia cinética excedente mostra que ainda há uma notável diferença entre as energias cinéticas obtidas pelo método PIMC e as obtidas pela energia cinética clássica. Fizemos também o mesmo para o estudo do limite quântico-clássico para a densidade, calculando novamente o excesso de energia cinética. Esse estudo é apresentado na próxima tabela.

Comparando a Tabela (7.6), com as Figuras de (7.14) a (7.17), vemos que a todos resultados

| densidade(nm^{-3}) | E_{ksim} (K) | E_{kclas} (K) | E_{exc} (K) |
|-------------------------------|----------------|-----------------|---------------|
| 20.0 | 41.9(1) | 38.7 | 3.2 |
| 35.0 | 48.11(1) | ,, | 9.41 |
| 44.0 | 53.61(3) | ,, | 14.41 |
| 58.0 | 82.96(3) | ,, | 44.26 |

Tabela 7.6: Resultados para a energia cinética excedente por partícula (em Kelvin) foram obtidos pelo método PIMC, para diferentes densidades e temperatura fixada em $T = 25.8 \text{ K}$.

estão em concordância, exceto para densidade $\rho = 20.0 \text{ nm}^{-3}$. Para essa densidade ainda há excesso de energia cinética, embora a matriz densidade indique um comportamento clássico.

Mais uma vez surgem dúvidas. Estariam errados os nossos resultados para a matriz densidade de um corpo? O excesso de energia cinética realmente existe? As respostas para essas questões, a princípio, não podem ser dadas sem que primeiramente façamos uma outra análise embora tudo indique que o excesso de energia realmente exista, e que a matriz densidade não seja possivelmente apropriada para o esse tipo de estudo. Vimos que a matriz densidade está de acordo com análise do excesso de energia cinética para os resultados no limite quântico, mas parece falhar ao apontar limites clássicos. Para que possamos ter uma prova definitiva sobre a validade dos resultados apresentados até aqui, vamos recorrer ao estudo de uma propriedade que esteja relacionada com a energia cinética, o que será feito através do estudo da distribuição de momento.

7.2.3 Estudo da distribuição de momento

Uma importante informação que podemos extrair da matriz densidade de um corpo é a distribuição de momento, que pode ser obtida diretamente da transformada de Fourier, como visto na seção 4.3. A distribuição de momento fornece informações essenciais sobre as correlações presentes no sistema, que não são visíveis em outras propriedades. A sua vantagem sobre a matriz densidade está principalmente no fato de que ela pode ser comparada diretamente com resultados experimentais, tais como espalhamento de nêutrons. Outra grande vantagem de se usar métodos simulacionais para calcular a distribuição de momento é que as medidas experimentais diretas da energia cinética são difíceis de se obter.

As distribuições de momento são dadas nas Figuras (7.18) e (7.19), mostrando seu comportamento em relação à temperatura e em relação à densidade, respectivamente. Para estudarmos a distribuição de momento em termos da temperatura, vamos nos lembrar

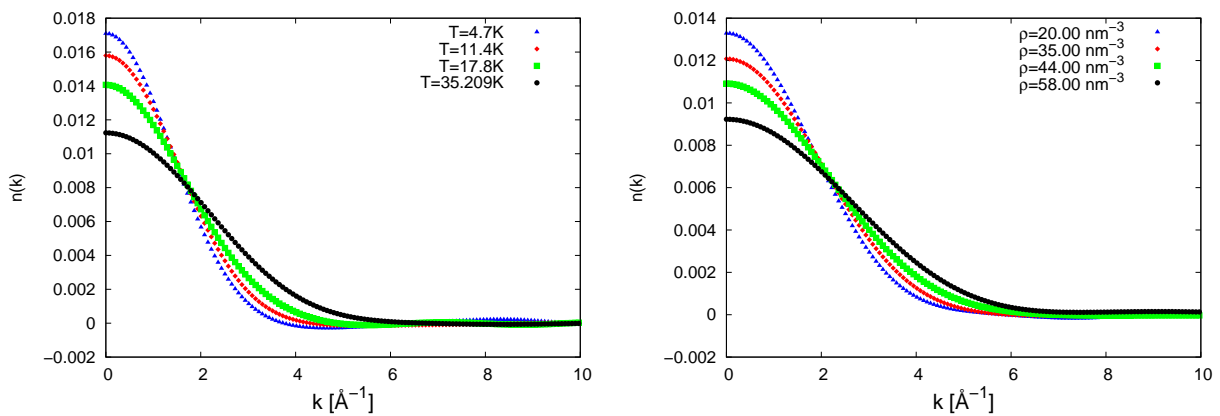


Figura 7.18: Distribuições de momento para as temperaturas $T = 4.7, 11.4, 17.8,$ e 35.209 K, para uma densidade fixada em $\rho = 33.46 \text{ nm}^{-3}$.
 Figura 7.19: Distribuições de momento para as densidades $\rho = 20.00, 35.00, 44.00,$ e 58.00 nm^{-3} , para uma temperatura fixada em $T = 25.8$ K.

do comportamento da matriz densidade de um corpo mostrado anteriormente na Figura (7.8). Matematicamente, quando realizamos a transformada de Fourier da matriz densidade de um corpo, estamos fazendo uma mudança de variáveis, e esperamos que na região em que r é grande, k seja pequeno, e vice-versa, o que explica a mudança na largura da distribuição. Mas, observando de um ponto de vista que realmente interessa, isto é, fisicamente,

o alargamento da distribuição de momento com o aumento da temperatura se dá devido ao fato de que ao aumentarmos a temperatura, estamos dando liberdade para que o sistema ocupe estados k mais altos, como mostra a Figura (7.18). O mesmo comportamento pode ser observado no caso da densidade, como mostra Figura (7.19), porém, os motivos que levam a esse comportamento são totalmente opostos ao caso da temperatura.

Com o aumento da densidade, a limitação de acesso aos estados quânticos provocam um grande aumento no momento das partículas, uma vez que não têm liberdade de ocupar qualquer posição no espaço de fases em que se encontram, o que explica a pequena largura da matriz densidade de um corpo para altas densidades, na Figura (7.13). Um sistema nessas condições é compelido a aumentar sua ocupação no espaço dos momentos.

Resta-nos agora, concluir a análise da distribuição de momento para os casos estudados na subseção anterior. Para isso, vamos comparar a distribuição de momento que obtivemos através do método PIMC com a distribuição de momento clássica, dada pela eq. (4.13). Vamos focar nossa atenção para os casos em que a matriz densidade de um corpo aponta o comportamento clássico, pois nestes, foi verificado um excesso de energia cinética, indicando que o sistema possivelmente se encontra no regime quântico. Observando as

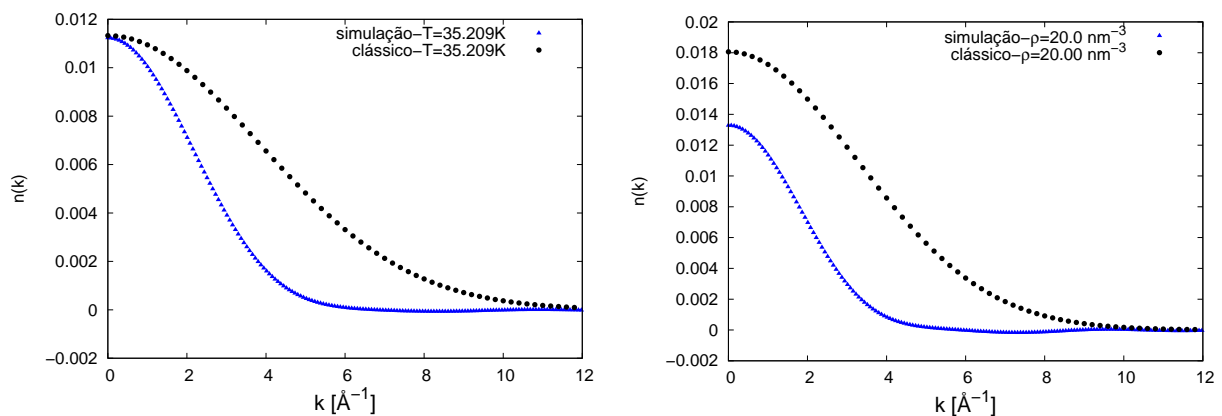


Figura 7.20: Comparação entre as distribuições de momento clássica e a obtida através da transformada de Fourier da matriz densidade de um corpo (simulação) para temperatura $T = 35.209$ K e densidade $\rho = 33.46$ nm⁻³.
 Figura 7.21: Comparação entre as distribuições de momento clássica e a obtida através da transformada de Fourier da matriz densidade de um corpo (simulação) para densidade $\rho = 20.00$ nm⁻³ e temperatura $T = 25.8$ K.

Figuras (7.20) e (7.21), notamos claramente uma diferença entre as distribuições clássicas e as obtidas pela simulação, corroborando a análise feita através do cálculo de excesso de energia cinética. Em ambas as Figuras (7.20) e (7.21), vemos que a distribuição de momento para as curvas obtidas pela simulação, são mais estreitas. Isso acontece porque no regime quântico, as partículas tendem a se concentrar em torno de $k = 0$. Se caso a temperatura e a densidade aumentarem demasiadamente, as distribuições se tornarão mais alargadas, pelos motivos citados anteriormente. O comportamento quântico do nosso sistema, além dos limites para baixas temperaturas e de altas densidades, pode estar relacionado com o fato de que o potencial usado é anarmônico. Num sistema clássico a posição e o momento, não estão correlacionadas; já num sistema quântico essas grandezas estão diretamente ligadas, o que não permite medirmos independentemente cada uma delas. Assim, podemos dizer que k está ligado ao potencial indiretamente através da posição, e pode ser afetado pela anarmonicidade desse potencial, no nosso caso o potencial de Lennard-Jones.

Torna-se inevitável não nos questionarmos sobre esse resultado; por que a matriz densidade de um corpo falha ao descrever o comportamento para os casos estudados? O cálculo do excesso de energia cinética, juntamente com os resultados obtidos para a distribuição de momento, nos levam a pensar que as características quânticas de um sistema, devem estar fortemente relacionadas com a sua energia cinética. Logo, uma distribuição feita sobre o espaço das posições, não constitui a forma mais eficiente de descrever com precisão regimes nas fronteiras entre o comportamento clássico e quântico.

Podemos concluir que a matriz densidade, fornece na verdade um comportamento assintótico do regime do sistema, no caso de altas temperaturas e baixas densidades. Ainda assim, ela é muito usada para descrever fenômenos de superfluidez e de formação de condensado, além de fornecer a distribuição de momento que mostrou ser o instrumento correto para o tipo de análise que procuramos realizar nesse trabalho. Embora não tenhamos conseguido definir exatamente onde se encontram as fronteiras entre os regime clássico e quântico, fomos bem sucedidos na descoberta do método que descreve esses comportamento, motivando-nos

a partir para estudos mais detalhados sobre o sistema discutido nesse trabalho.

O estudo do Ne, foi muito importante para o aprimoramento de nossas técnicas, servindo de base para estudo de sistemas mais complexos. Futuramente, pretendemos estudar qual a influência dos defeitos sobre a anarmonicidade em um cristal de neônio. Também pretendemos trabalhar com um sistema composto por Hélio (He), tendo como objetivo principal estudar o mecanismo de formação da fase superflúida no sólido de He.

Capítulo 8

Conclusões Gerais

Neste trabalho apresentamos o formalismo de integral de trajetória desenvolvido por Feynman, que mostra que as propriedades termodinâmicas de um sistema bosônico são exatamente equivalentes as de um tipo peculiar de sistema clássico de polímeros interagentes na forma de um anel, o que nos permite fazer interpretações físicas valiosas. Usando este tipo de mapeamento quântico-clássico, generalizamos a usual técnica de simulação Monte Carlo para sistemas clássicos, para simular um sistema quântico formado por átomos de Ne. Este procedimento é atualmente conhecido como método "Path Integral Monte Carlo". Como consequência disto, desenvolvemos com sucesso um código baseado no formalismo da integral de trajetória, o que propiciou o estudo do Ne em vários regimes de densidade e temperatura.

Num primeiro momento, achamos que seria importante comparar nossos resultados com alguns conhecidos na literatura. A concordância entre esses resultados, provou que a partir daí podíamos buscar mais detalhes sobre o estudo do Ne. Utilizando a função de correlação de pares, fizemos um breve estudo sobre as propriedades estruturais do Ne.

No ápice do nosso trabalho, usamos a matriz densidade de um corpo para tentar descrever o regime clássico-quântico do Ne. A matriz densidade se mostrou eficiente apenas para demonstrar regimes estritamente quânticos, falhando ao apontar o regime clássico para temperatura $T = 35.209$ K e densidade $\rho = 33.46$ nm⁻³, e também para o caso com temperatura $T = 25.8$ K e densidade $\rho = 20.00$ nm⁻³. Ao calcularmos o excesso de energia cinética,

supomos que os resultados para a matriz densidade nos dois regimes citados, poderiam estar incorretos. Buscamos então estudar a distribuição de momento, que justificou o excesso de energia obtido para esses dois casos, descrevendo corretamente o regime em que o sistema se encontrava.

O Ne da forma como foi modelado neste trabalho, correspondeu às nossas expectativas, mostrando realmente ser um bom sistema-modelo para a investigação do seu comportamento quântico-clássico. A experiência adquirida com o Ne, nos permitirá atacar sistemas mais complexos, com características mais peculiares, como por exemplo, o hélio. Como continuação do estudo do Ne, pretendemos incluir defeitos em sua estrutura e verificar como esses defeitos influenciam tanto no regime clássico-quântico, assim como na anarmonicidade do Ne sólido. Queremos ainda, estudar um problema recente, que tem como ponto principal a investigação do mecanismo que gera a fase superfluida no hélio sólido [31, 32].

Apêndice A

Propagador

Consideremos uma partícula descrita por uma função de onda $\psi(\vec{r}, t)$. A equação de Schroedinger nos permite calcular $\frac{\partial\psi(\vec{r}, t)}{\partial t}$, isto é, a taxa de variação de $\psi(\vec{r}, t)$ com respeito a t . Isso por sua vez, dá a evolução temporal da função de onda $\psi(\vec{r}, t)$, de um ponto de vista diferencial. De uma modo mais direto podemos determinar $\psi(\vec{r}_0, t_0)$, tomando a função de onda num dado ponto \vec{r}_0 , num tempo t_0 , a partir do conhecimento completo da função de onda $\psi(\vec{r}', t')$.

Para considerar essa possibilidade, podemos recorrer ao eletromagnetismo, onde ambos os pontos de vista são possíveis. As equações de Maxwell fornecem as taxas de variação das componentes dos campos elétricos e magnéticos. O princípio de Huygens permite calcular diretamente, quando o campo monocromático é conhecido numa superfície Σ , o campo num ponto P ; soma-se os campos radiados no ponto P por fontes secundárias f_1, f_2, \dots, f_n , situadas em Σ e cujas amplitudes e fases são determinadas pelo valor de f_1, f_2, \dots, f_n .

Com isso queremos mostrar que existe na mecânica quântica um análogo a esse princípio de Huygens. Mais precisamente podemos escrever para $t_2 > t_1$

$$\psi(\vec{r}_2, t_2) = \int d^3r_1 K(\vec{r}_2, t_2; \vec{r}_1, t_1) \psi(\vec{r}_1, t_1). \quad (\text{A.1})$$

A amplitude de probabilidade de encontrar a partícula em \vec{r}_2 no instante t_2 é obtido somando-se todas as amplitudes “irradiadas” por fontes secundárias $(\vec{r}_1, t_1), (\vec{r}'_1, t_1) \dots$ situadas no espaço-tempo na superfície $t = t_1$, sendo que cada uma dessas fontes tem uma

contribuição proporcional a $\psi(\vec{r}_1, t_1)$, $\psi(\vec{r}'_1, t_1)$, \dots .

A.1 Existência e propriedades de um propagador

A questão principal, é como conectar diretamente os estados do sistema em dois tempos diferentes. Isso é possível usando o operador evolução. Sejam dois estados $|\psi(t_1)\rangle$ e $|\psi(t_2)\rangle$, temos que

$$|\psi(t_2)\rangle = U(t_2, t_1)|\psi(t_1)\rangle, \quad (\text{A.2})$$

com $\psi(\vec{r}_2, t_2) = \langle \vec{r}_2 | \psi(t_2) \rangle$. Substituindo a eq. (A.2) na relação $\psi(\vec{r}_2, t_2) = \langle \vec{r}_2 | \psi(t_2) \rangle$ e aplicando a relação de completeza $\int d^3r |r_1\rangle \langle r_1| = \hat{1}$, temos:

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}_2, t_2) &= \langle \vec{r}_2 | U(t_2, t_1) | \psi(t_1) \rangle \\ &= \langle \vec{r}_2 | U(t_2, t_1) \hat{1} | \psi(t_1) \rangle \\ &= \int d^3r_1 \langle \vec{r}_2 | U(t_2, t_1) | \vec{r}_1 \rangle \psi(\vec{r}_1, t_1), \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

comparando a eq. (A.3) com a eq. (A.1), definimos o propagador como

$$K(\vec{r}_2, t_2; \vec{r}_1, t_1) = \langle \vec{r}_2 | U(t_2, t_1) | \vec{r}_1 \rangle. \quad (\text{A.4})$$

De fato desde que queiramos usar fórmulas do tipo da eq. (A.1), somente para $t_2 > t_1$, temos que admitir que caso contrário, o propagador seja nulo, ou seja, $K = 0$ para $t_2 < t_1$.

A definição de K se torna

$$K(\vec{r}_2, t_2; \vec{r}_1, t_1) = \langle \vec{r}_2 | U(t_2, t_1) | \vec{r}_1 \rangle \Theta(t_2 - t_1) \quad (\text{A.5})$$

onde Θ é a função degrau.

A.2 Interpretação física do propagador

Podemos interpretar o propagador dado pela eq. (A.5) como sendo a amplitude de probabilidade de uma partícula, partindo de \vec{r}_1 no tempo t_1 , chegar no ponto \vec{r}_2 no tempo t_2 . Se tomamos o estado inicial em t_1 , ou seja $|\psi(t_1)\rangle = |\vec{r}_1\rangle$, então em t_2 temos

$$|\psi(t_2)\rangle = U(t_2, t_1)|\psi(t_1)\rangle. \quad (\text{A.6})$$

Logo $U(t_2, t_1)|\vec{r}_1\rangle = |\psi(t_2)\rangle$, e, a amplitude de probabilidade de encontrar a partícula em \vec{r}_2 , é

$$\langle\vec{r}_2|\psi(t_2)\rangle = \langle\vec{r}_2|U(t_2, t_1)|\vec{r}_1\rangle, \quad (\text{A.7})$$

que comprando com a eq. (A.4) é justamente o propagador.

A.3 Propagador em termos dos autoestados do operador hamiltoniano

Vamos assumir que o operador hamiltoniano, não depende explicitamente do tempo e que $|\varphi_n\rangle$ e E_n são seus autoestados e autovalores respectivamente. A equação de autovalor é então $H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle$. De acordo com a fórmula para o operador evolução, temos que

$$U(t_2, t_1) = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t_2-t_1)}. \quad (\text{A.8})$$

Inserindo nessa equação a relação de completeza $\sum_n |\varphi_n\rangle\langle\varphi_n| = \hat{1}$, temos

$$U(t_2, t_1) = \sum_n e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(t_2-t_1)}|\varphi_n\rangle\langle\varphi_n|. \quad (\text{A.9})$$

Aplicando $\langle\vec{r}_2|$ e $|\vec{r}_1\rangle$ em ambos os lados da eq. (A.9), e multiplicando pela função degrau para garantir que o propagador se anule para $t_2 < t_1$, temos

$$K(\vec{r}_2, t_2; \vec{r}_1, t_1) = \Theta(t_2 - t_1) \sum_n \varphi_n^*(r_1)\varphi_n(r_2)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(t_2-t_1)} \quad (\text{A.10})$$

que representa o propagador em termos dos autoestados do operador hamiltoniano.

A.4 Equações satisfeitas pelo propagador

Vamos aplicar o operador

$$\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t_2} - H \right], \quad (\text{A.11})$$

na eq. (A.10). Assim temos

$$\left[i\hbar\frac{\partial}{\partial t_2} - H \right] K(\vec{r}_2, t_2; \vec{r}_1, t_1) = i\hbar\delta(t_2 - t_1) \sum_n \varphi_n^*(r_1)\varphi_n(r_2)e^{-\frac{i}{\hbar}E_n(t_2-t_1)}, \quad (\text{A.12})$$

onde usamos $\frac{\partial \Theta(t_2 - t_1)}{\partial t_2} = \delta(t_2 - t_1)$, ou seja, a derivada da função de degrau resulta na função delta. O termo do somatório nos fornece

$$\begin{aligned} \sum_n \varphi_n^*(r_1) \varphi_n(r_2) &= \sum_n \langle r_2 | \varphi_n \rangle \langle \varphi_n | r_1 \rangle \\ &= \delta(r_2 - r_1). \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

De volta à eq. (A.10) finalmente K , satisfaz a equação

$$\left[i\hbar \frac{\partial}{\partial t_2} - H \right] K(\vec{r}_2, t_2; \vec{r}_1, t_1) = i\hbar \delta(t_2 - t_1) \delta(r_2 - r_1) \quad (\text{A.14})$$

A solução dessa equação é dada pelas funções de Green. A condição de contorno suficiente é $K(\vec{r}_2, t_2; \vec{r}_1, t_1) = 0$, para $t_2 < t_1$.

A.5 Decomposição do propagador em uma soma de amplitudes parciais

Podemos decompor o operador evolução em produtos de operadores evolução de tempos intermediários, da seguinte forma,

$$U(t_2 - t_1) = U(t_2, t_{\alpha n}) U(t_{\alpha n}, t_{\alpha n-1}) \dots U(t_{\alpha 1}, t_1); \quad (\text{A.15})$$

aplicando $\langle \vec{r}_2 |$ e $| \vec{r}_1 \rangle$ à eq. (A.15), teremos

$$\langle r_2 | U(t_2, t_1) | r_1 \rangle = \langle r_2 | U(t_2, t_{\alpha n}) U(t_{\alpha n}, t_{\alpha n-1}) \dots U(t_{\alpha 1}, t_1) | r_1 \rangle, \quad (\text{A.16})$$

e da eq. (A.4), obtemos o propagador na forma

$$K(\vec{r}_2, t_2; r_1, t_1) = \langle r_2 | U(t_2, t_{\alpha n}) U(t_{\alpha n}, t_{\alpha n-1}) \dots U(t_{\alpha 1}, t_1) | r_1 \rangle. \quad (\text{A.17})$$

Aplicando a relação de completeza para cada tempo intermediário,

$$K(2, 1) = \int d^3 r_{\alpha n} \int d^3 r_{\alpha n-1} \dots \int d^3 r_{\alpha 1} K(2, \alpha n) K(\alpha n) \quad (\text{A.18})$$

chegamos na expressão para o propagador em termos de somas de amplitudes parciais.

Apêndice B

Correção de Li-Broughton

Consideremos a seguinte expansão,

$$\begin{aligned} C' = [[V, T], V] &= (VT - TV)V - V(VT - TV) \\ &= -(TV)V - V(VT) + 2VTV. \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Para resolver a eq. (B.1) é necessário trabalhar os operadores T e V na forma real

$$\begin{aligned} T &= -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \nabla_{i\alpha}^2, \\ V &= \frac{1}{M} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|). \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Substituindo as eqs. (B.3) na eq. (B.1), obtemos

$$\begin{aligned} C' &= -\frac{2\lambda}{M^3} \sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \nabla_{i\alpha}^2 \sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \\ &\quad + \frac{\lambda}{M^3} \left(\sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \nabla_{i\alpha}^2 \sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \right) \sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \\ &\quad + \frac{\lambda}{M^3} \sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \left(\sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \nabla_{i\alpha}^2 \right), \end{aligned} \quad (\text{B.3})$$

onde $\lambda = \hbar^2/2m$.

Antes de seguirmos adiante, é necessário recorrermos à alguns resultados da teoria das distribuições. Seja ψ uma função de apoio, então

$$\begin{aligned} \psi \nabla^2 \phi &= \nabla(\psi \nabla \phi) - \nabla \psi \nabla \phi \\ &= -\nabla(\psi \nabla \psi \phi) + \nabla^2 \psi \phi. \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Os primeiros termos de cada linha da eq. (B.4) tendem para zero, uma vez que eles são oriundos do divergente da função de apoio e serão integrados, logo

$$\psi \nabla^2 = \nabla^2 \psi, \quad (\text{B.5})$$

Procedendo da mesma maneira

$$\psi \nabla \phi = \nabla(\psi \phi) - (\nabla \psi) \phi, \quad (\text{B.6})$$

o que nos leva a

$$\psi \nabla = -\nabla \psi. \quad (\text{B.7})$$

Usando esse resultados na eq. (B.3), teremos

$$\begin{aligned} C' &= -\frac{2\lambda}{M^3} \sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \nabla_{i\alpha}^2 \sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \\ &\quad + \frac{\lambda}{M^3} \left(\sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \nabla_{i\alpha}^2 \sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \right) \sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \\ &\quad + \frac{\lambda}{M^3} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \nabla_{i\alpha}^2 \left(\sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \right), \\ &= -\frac{2\lambda}{M^3} \sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \nabla_{i\alpha}^2 \sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \\ &\quad + \frac{\lambda}{M^3} \left(\sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \nabla_{i\alpha}^2 \sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \right) \sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \\ &\quad + \frac{\lambda}{M^3} \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \nabla_{i\alpha}^2 \left(\sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \right) \sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \\ &\quad + \frac{\lambda}{M^3} \left(\sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \right) \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \nabla_{i\alpha}^2 \sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|), \\ &= \frac{\lambda}{M^3} 2 \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \nabla_{i\alpha}^2 \left(\sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \right) \sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \\ &\quad - \frac{\lambda}{M^3} \left(\sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \right) \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \nabla_{i\alpha}^2 \sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|), \end{aligned}$$

$$= -\frac{\lambda}{M^3} \left(\sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \right) \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \nabla_{i\alpha}^2 \sum_{i<j} V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|). \quad (\text{B.8})$$

Logo, obtemos

$$C' = -\frac{\lambda}{M^3} \sum_{\alpha=1}^M \left[\left(\sum_{i=1}^N \nabla_{i\alpha} \sum_{i<j} \right) V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \left(\sum_{i=1}^N \nabla_{i\alpha} \sum_{i<j} \right) V(|r_{i\alpha} - r_{j\alpha}|) \right]. \quad (\text{B.9})$$

Assim, podemos escrever a correção de Li-Broughton como

$$V_{LB} = \frac{\hbar^2}{24m} \frac{\beta^2}{M^3} \sum_{i=1}^N \sum_{\alpha=1}^M \vec{F}_{i\alpha} \vec{F}_{i\alpha}, \quad (\text{B.10})$$

onde

$$F_{i\alpha}^a = \sum_{k \neq i} \nabla_{i\alpha}^a V(|r_{i\alpha} - r_{k\alpha}|), \quad (\text{B.11})$$

e a representa as coordenadas espaciais x , y e z .

Apêndice C

Fórmula de Zassenhaus

A fórmula de Zassenhaus consiste na expansão da soma de operadores que não comutam no argumento de uma exponencial. Esta fórmula é importante no cálculo da correção da ação clássica dada por

$$e^{A+B} = e^A e^B e^{C_2} e^{C_3} e^{C_4} \dots, \quad (\text{C.1})$$

onde

$$\begin{aligned} C_2 &= -\frac{1}{2}[A, B], \\ C_3 &= \frac{1}{3!}([A, [A, B]] + 2[B, [A, B]]), \\ C_4 &= -\frac{1}{4!}([A, [A, [A, B]]] + 3[B, [A, [A, B]]] + 3[B, [B, [A, B]]]). \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

Na dedução dos coeficientes da expansão acima, usaremos o método de diferenciação por parâmetro [33, 34]. O método consiste na multiplicação dos operadores localizados nas exponenciais por uma parâmetro real λ

$$e^{\lambda A + B} = e^{\lambda A} e^{\lambda B} e^{\lambda^2 C_2} e^{\lambda^3 C_3} e^{\lambda^4 C_4} \dots \quad (\text{C.3})$$

Vamos diferenciar ambos os lados da eq. (C.3) com respeito a λ ,

$$\begin{aligned} \frac{d}{d\lambda} e^{\lambda(A+B)} &= e^{\lambda A} A e^{\lambda B} e^{\lambda^2 C_2} e^{\lambda^3 C_3} e^{\lambda^4 C_4} \dots + e^{\lambda A} e^{\lambda B} B e^{\lambda^2 C_2} e^{\lambda^3 C_3} e^{\lambda^4 C_4} \dots + \\ &e^{\lambda A} e^{\lambda B} e^{\lambda^2 C_2} (2\lambda C_2) e^{\lambda^3 C_3} e^{\lambda^4 C_4} \dots \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

Multiplicando o lado direito da eq. (C.4) por

$$e^{-\lambda A + B} = \dots e^{-\lambda^4 C_4} e^{-\lambda^3 C_3} e^{-\lambda^2 C_2} e^{-\lambda B} e^{-\lambda A} \dots, \quad (\text{C.5})$$

para obter

$$A+B = A + e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} + e^{\lambda A} e^{\lambda B} (2\lambda C_2) e^{-\lambda B} e^{-\lambda A} + e^{\lambda A} e^{\lambda B} e^{\lambda^2 C_2} (3\lambda^2 C_3) e^{-\lambda^2 C_2} e^{-\lambda B} e^{-\lambda A} + \dots, \quad (\text{C.6})$$

utilizando a seguinte relação

$$e^{\lambda A} B e^{-\lambda A} = \sum_{j=0}^{\infty} \lambda^j (j!)^{-1} \{A^j, B\}, \quad (\text{C.7})$$

com

$$\{A^0, B\} = B, \quad \{A^{n+1}, B\} = [A, \{A^n, B\}] \quad (\text{C.8})$$

podemos reescrever a eq. (C.6) da seguinte maneira

$$B = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \{A^n, B\} + 2\lambda \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} e^{\lambda A} \{B^n, C_2\} e^{-\lambda A} + 3\lambda^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^{2n}}{n!} e^{\lambda A} e^{\lambda B} \{C_2^n, C_3\} e^{-\lambda B} e^{-\lambda A} + \dots, \quad (\text{C.9})$$

$$\begin{aligned} B = & \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \{A^n, B\} + 2\lambda \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^{n+m}}{m!n!} \{A^m, \{B^n, C_2\}\} + \\ & 3\lambda^2 \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^{2n+m+k}}{k!m!n!} \{A^k, \{B^m, \{C_2^n, C_3\}\}\} + \dots \end{aligned} \quad (\text{C.10})$$

Explicitando o primeiro termo do lado esquerdo da igualdade, temos

$$\begin{aligned} 0 = & \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \{A^n, B\} + 2\lambda \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^{n+m}}{m!n!} \{A^m, \{B^n, C_2\}\} + \\ & 3\lambda^2 \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^{2n+m+k}}{k!m!n!} \{A^k, \{B^m, \{C_2^n, C_3\}\}\} + \dots \end{aligned} \quad (\text{C.11})$$

A partir da eq. (C.11), podemos calcular os coeficientes da expansão. Para isso basta igualarmos os termos de mesma ordem em λ . Para ilustrar isso calcularemos C_2, C_3, \dots :

Calculo de C_2 : considerando termos de ordem λ na eq. (C.11), obtemos

$$0 = \lambda([A, B] + 2C_2), \quad (\text{C.12})$$

$$C_2 = -\frac{1}{2}[A, B].$$

Calculo de C_3 : considerando termos de ordem λ^2 na eq. (C.11), obtemos

$$0 = \lambda^2 \left(\frac{1}{2} \{A^2, B\} + 2\{A^0, \{B, C_2\}\} + 2\{A, \{B^2, C_2\}\} + 3C_3 \right), \quad (\text{C.13})$$

utilizando o resultado calculado para C_2 , obtemos C_3

$$\begin{aligned} 0 &= \frac{1}{2}[A, [A, B]] - [A, [A, B]] - [A, [A, B]] + 3C_3 \\ C_3 &= \frac{1}{6}[A, [A, B]] + \frac{1}{3}[A, [A, B]]. \end{aligned} \tag{C.14}$$

Para obtermos os outros coeficientes, procedemos de maneira análoga.

Bibliografia

- [1] P. A. M. Dirac. On the analogy between classical and quantum mechanics. *Rev. Mod. Phys.*, **17**, 195 (1945).
- [2] R. P. Feynman. Space-time approach to non-relativistic quantum mechanics. *Rev. Mod. Phys.*, **20**, 367 (1948).
- [3] R. P. Feynman. Mathematical formulation of the quantum theory of electromagnetic interaction. *Phys. Rev.*, **80**, 440 (1950).
- [4] R. P. Feynman. Atomic theory of liquid helium near absolute zero. *Phys. Rev.*, **91**, 1301 (1953).
- [5] R. P. Feynman. Atomic theory of the lambda transition in helium. *Phys. Rev.*, **91**, 1291 (1953).
- [6] R. P. Feynman. Atomic theory of liquid helium near absolute zero. *Phys. Rev.*, **91**, 1301 (1953).
- [7] D. M. Ceperley. Path integrals in the theory of condensed helium. *Rev. Mod. Phys.*, **67**, 279 (1995).
- [8] L. Brualla, J. Boronat, e J. Casulleras. Momentum distribution of quantum liquids at finite temperature. *J. Low Temp. Phys* **126**, 1547 (2002).
- [9] L. Brualla. Path integral Monte Carlo: algorithms and applications to quantum fluids. Doctoral Dissertation; Departament de Física i Enginyeria Nuclear, Barcelona (2002).
- [10] R. P. Feynman e A. R. Hibbs. *Quantum mechanics and path integrals*. McGraw-Hill Inc., New York, (1965).
- [11] E. L. Pollock e D. M. Ceperley. Simulation of quantum many-body systems by path-integral methods. *Phys. Rev. B*, **30**, 2555 (1984).
- [12] D. Chandler e P. G. Wolynes. Exploiting the isomorphism between quantum theory and classical statistical mechanics of poly-atomic fluids. *J. Chem. Phys.*, **74**, 4078 (1981).

-
- [13] D. M. Ceperley e E. L. Pollock. The momentum distribution of normal and superfluid liquid ^4He . *Can J. Phys.*, **65**, 1416 (1987).
- [14] P. H. Carlos e R. Ramirez. Rare-gas solids under pressure: a path-integral Monte Carlo simulation. *Phys. Rev. B*, **71**, 174111 (2005).
- [15] T. M. Hakim e H. R. Glyde. Dynamics of solid Neon monolayers. *Phys. Rev. B*, **37**, 2 (1988).
- [16] G. L. Pollack. The solid state of rare gases. *Rev. Mod. Phys.*, **36**, 748 (1964).
- [17] R. T. Azuah, W. G. Stirling, H. R. Glyde, e M. Boninsegni. Momentum distribution and final state effects in liquid Neon. *Journal of low temperature physics*, **109**, 1 (1997).
- [18] M. P. Allen e D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Clarendon Press, Oxford, (1990).
- [19] D. N. Timms, A. C. Evans, M. Boninsegni, D. M. Ceperley, J. Mayers, e R. O. Simmons. Direct measurements and path integral Monte Carlo calculations of kinetic energies of solid neon. *J. Phys.: Cond. Matt.*, **8**, 6665 (1996).
- [20] D. A. Peek, I. Fujita, M. C. Schmidt, e R. O. Simmons. Single-particle kinetic energies in solid Neon. *Phys. Rev. B*, **45**, 9680 (1992).
- [21] D. N. Timms, R. O. Simmons, e J. Mayers. Neutron measurements of the single-particle kinetic energies in solid Neon. *Phys. Rev. B*, **67**, 172301 (2003).
- [22] C. Cazorla e J. Boronat. Atomic kinetic energy, momentum distribution, and structure of solid neon at zero temperature. *Phys. Rev. B*, **77**, 024310 (2008).
- [23] B. Withers e H. R. Glyde. Quantum momentum distributions. *Journal of low temperature physics*, **147**, 5 (2007).
- [24] S. O. Diallo, J. V. Pearce, R. T. Azuah, e H. R. Glyde. Quantum momentum distribution and kinetic energy in solid ^4He . *Phys. Rev. Lett.*, **93**, 7 (2004).
- [25] W. R. Hamilton. On a general method of dynamics. *Philosophical transaction of the royal society*, **2**, 247 (1834).
- [26] W. R. Hamilton. Second essay on a general method of dynamics. *Philosophical transaction of the royal society*, **1**, 95 (1835).
- [27] X. P. Li e J. Q. Broughton. High order correction to the Trotter expansion for use in computer simulation. *J. Chem. Phys.*, **86**, 5094 (1987).

-
- [28] A. Cuccoli, A. Macchi, V. Tognetti, e R. Vaia. Monte Carlo computations of the quantum kinetic energy of rare-gas solids. *Phys. Rev. B*, **47**, 14923 (1993).
- [29] R. A. Aziz e M. J. Slaman. The Ne-Ne interatomic potential revisited. *Chem. Phys.*, **130**, 187 (1989).
- [30] O. Penrose e L. Onsager. Bose-Einstein condensation and liquid Helium. *Phys. Rev. B*, **104**, 576 (1956).
- [31] E. Kim e H. W. Chan. Probable observation of a supersolid helium phase. *Nature*, **427**, 225 (2004).
- [32] E. Kim e H. W. Chan. Observation of superflow on Helium. *Science*, **305**, 1941 (2004).
- [33] R. M. Wilcox. Exponential operators and parameter differentiation in quantum physics. *J. Math. Phys.*, **8**, 962 (1967).
- [34] K. Aizu. Parameter differentiation of quantum-mechanical linear operators. *J. Math. Phys.*, **49**, 762 (1963).