

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE FÍSICA *Gleb Wataghin*

TESE DE DOUTORADO

Análise de Potenciais de Interação nos  
Sistemas de Átomos de Hélio

Aluno: Sebastian Ujevic Tonino

Orientador: Prof. Dr. Silvio A. S. Vitiello

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Silvio A. S. Vitiello

Prof. Dr. Bismarck Vaz da Costa

Prof. Dr. Nelson Studart Filho

Prof. Dr. Luiz Guimarães Ferreira

Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva

Campinas-SP

Agosto 2004







Dedico este trabajo  
a mi querida familia.



# Agradecimentos

---

À minha querida família, que me apoiou em todos os momentos da minha vida: meu pai Alejandro, minha mãe Flora, meus irmãos Alex e Maximiliano.

A meu orientador Sílvio pela paciência e dedicação com que orientou meu trabalho.

A meus amigos de toda uma vida: Alexis, Jorge, Carlos e suas famílias.

A meus amigos Miguel Angel, Gabriel, Andrés, Pepe, José, Betty, Tomás, Valeria, Raúl, Maruja, Juan Carlos, Richard por todos os momentos compartilhados.

A todos meus amigos do IFGW que fizeram dos jogos das sextas feiras dias tão gostosos.

Ao Brasil.

À FAPESP pelo auxílio financeiro.





# Resumo

---

Na primeira parte da tese, os efeitos das contribuições interatômicas de três corpos na equação de estado do  $^4\text{He}$  são investigadas. Um potencial recente de dois corpos junto com o potencial de três corpos de Cohen e Murrell são utilizados para descrever o sistema de átomos de hélio. A dispersão de triplo dipolo e as energias de troca são estimadas sujeitas só a incertezas estatísticas. Uma extensão ao método de difusão com Monte Carlo é empregado para calcular diferenças de energias muito pequenas. Os resultados mostram como as contribuições de três corpos afetam a energia do estado fundamental, e as densidades de equilíbrio, solidificação e liquefação.

Na investigação dos sistemas de hélio, diversos potenciais *ab initio* de dois corpos foram propostos na literatura. Nesta segunda parte da tese realizamos uma análise cuidadosa de como estes potenciais descrevem as propriedades do sistemas de  $^4\text{He}$  usando a extensão proposta ao método de difusão com Monte Carlo. Esta extensão nos permitiu calcular com grande precisão pequenas diferenças de energia associadas a diferentes potenciais como função da densidade do sistema. Com estes resultados foi possível acompanhar cuidadosamente como a descrição das propriedades do sistema mudam com os potenciais de dois corpos considerados. Da nossa análise identificamos o potencial que em conjunto com interações de três corpos foi capaz de fornecer a melhor descrição dos sistemas de hélio.



# Abstract

---

In the first part of the thesis, the effect of three-body interatomic contributions in the equation of state of  $^4\text{He}$  are investigated. A recent two-body potential together with the Cohen and Murrell three-body potential are applied to describe the system of helium atoms. The triple-dipole dispersion and exchange energies are evaluated subjected only to statistical uncertainties. An extension of the diffusion Monte Carlo method is applied in order to compute very small energies differences. The results show how the three-body contributions affects the ground-state energy, the equilibrium, melting and freezing densities.

In the investigation of the helium systems several *ab initio* two-body potentials have been proposed in the literature. In the second part of the thesis, we performed a careful analysis of how these potentials describe the properties of the  $^4\text{He}$  systems by using the proposed extension to the diffusion Monte Carlo Method. This extension have allowed the calculation of small energies differences, due to the different potentials, as a function of the system density with great accuracy. With our results it is possible to carefully follow how properties of the system change with the two-body potentials considered. From our analyses we identify the potential that together with three-body interactions is able to give the best description of the helium systems.



# Conteúdo

---

<b>Resumo</b>	<b>ix</b>
<b>Abstract</b>	<b>xi</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Os sistemas de átomos de hélio</b>	<b>7</b>
2.1 A Hamiltoniana . . . . .	7
2.2 Potenciais de dois corpos . . . . .	8
2.3 Potencial de três corpos . . . . .	12
2.4 Potenciais interatômicos . . . . .	14
<b>3 O método de difusão com Monte Carlo</b>	<b>17</b>
3.1 O algoritmo padrão . . . . .	17
3.2 Amostragem de importância . . . . .	21
3.3 O algoritmo com múltiplos pesos . . . . .	25
<b>4 As simulações</b>	<b>29</b>
4.1 A implementação das simulações . . . . .	29

---

<b>5</b>	<b>Efeitos das interações de três corpos</b>	<b>35</b>
5.1	Resultados para a fase líquida . . . . .	36
5.2	Resultados para a fase sólida . . . . .	41
5.3	Transição sólido-líquido . . . . .	42
5.4	Discussão . . . . .	47
<b>6</b>	<b>Análise dos potenciais de dois corpos.</b>	<b>51</b>
6.1	Equação de estado para a fase líquida . . . . .	52
6.2	Equação de estado para a fase sólida . . . . .	57
6.3	Transição sólido-líquido . . . . .	57
6.4	Outras propriedades . . . . .	63
6.5	Discussão . . . . .	68
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>71</b>
	<b>Apêndices</b>	<b>79</b>
<b>A</b>	<b>O algoritmo do programa</b>	<b>81</b>
<b>B</b>	<b>Condições de contorno</b>	<b>83</b>
<b>C</b>	<b>Cálculo extrapolado</b>	<b>87</b>
C.1	Cálculo perturbativo extrapolado . . . . .	89
<b>D</b>	<b>Equação de estado - Forma alternativa</b>	<b>91</b>
<b>E</b>	<b>Parâmetros dos potenciais usados</b>	<b>93</b>
E.1	HFD-B3-FCI1 - $V_h$ . . . . .	93
E.2	Korona e colaboradores - $V_p$ . . . . .	93
E.3	Janzen e colaboradores - $V_{pr}$ . . . . .	94
E.4	HFDHE2 - $V_A$ . . . . .	94

---

E.5 Cohen e Murrell - $V_3$ . . . . .	95
---------------------------------------	----





# Introdução

---

As propriedades únicas que apresentam os sistemas de hélio a baixas temperaturas atraíram sempre um contínuo interesse, tanto teórico como experimental, na pesquisa de suas propriedades. Do ponto de vista teórico, a utilização de potenciais de interação realistas é fundamental para a obtenção de valores confiáveis destas propriedades. No passado, a elaboração dos melhores potenciais de interação usaram métodos semi-empíricos aonde alguns de seus parâmetros eram obtidos ajustando dados experimentais. Um deles, o chamado potencial HFDHE2 de Aziz e colaboradores [1], permitiu o entendimento de muitas propriedades dos sistemas de hélio nas suas fases condensadas [2, 3]. Apesar da existência de pequenas inconsistências neste potencial, o mesmo foi usado durante muito tempo nos estudos dos sistemas formados por átomos de hélio. Além disto, era vantajoso usar um potencial aditivo de pares que contem de forma efetiva algumas interações de ordem superior e evitar assim, considera-las explicitamente.

Na última década, após a observação de um “bound helium dimer” [4, 5], grandes esforços foram realizados para desenvolver métodos *ab initio* na descrição de potenciais He-He [6, 7]. Esta iniciativa foi bem sucedida; energias de interação calculadas usando “infinite order symmetry adapted perturbation theory” [7], resultados do método da função de Green com Monte Carlo (GFMC) e coeficientes de dispersão precisos foram ajustados ao modelo de Tang-Tonnesen

[8] e produziu até hoje uma das melhores caracterizações do potencial do hélio [9].

Cálculos utilizando modernos potenciais *ab initio* de interação de dois corpos [6, 7] no estudo das propriedades do hélio revelou novamente o que se sabia a muito tempo: a correta descrição de muitas das suas propriedades nas fases condensadas exige o uso de potenciais de interação de muitos corpos mais gerais. Entre os trabalhos mais recentes aonde esta situação foi observada podemos citar [10, 11, 12].

A primeira forma de interação de três corpos considerada no estudo das fases condensadas dos gases raros foi a proposta por Axilrod-Teller [13] e Muto [14]. Esta foi obtida usando teoria de perturbação de terceira ordem e sua motivação foi o cálculo da energia de dispersão de triplo dipolo para átomos esfericamente simétricos. Este termo foi usado por Axilrod [15] para examinar a dependência da estrutura cristalina preferida nos gases raros. A investigação dos efeitos da energia de troca de elétrons nos “trimers” de hélio começou tardiamente por Rosen [16] usando uma aproximação de ligação de valência. Apartir do trabalho de Jansen e colaboradores [17, 18] se conjecturou que as energias de troca entre três corpos é necessária para o correto entendimento da diferença de energia entre as estruturas cristalinas fcc e hcp. Muitos dos progressos na investigação dos efeitos não aditivos devido a interações de três corpos são apresentados na Ref. [19].

Estimativas das contribuições das interações de três corpos na descrição das propriedades das fases condensadas depende do conhecimento de potenciais de interação de dois corpos precisos. Em períodos anteriores ao da investigação dos gases raros, foi assumido que a interação de triplo dipolo era o único termo significativo do potencial de interação além das contribuições de dois corpos [20]. A inclusão das interação de três corpos melhorou o acordo entre os valores experimentais e teóricos de uma forma surpreendente [19]. Contudo, outra propriedade importante da fase sólida, a estrutura cristalina, permanecia não entendida.

A baixas temperaturas, os gases raros pesados cristalizam numa estrutura fcc e só o hélio, quando sujeito a pressões externas, solidifica numa estrutura hcp. Entretanto muitos dos potenciais razoáveis de dois corpos favorecem a estrutura hcp sobre a fcc. A diferença relativa

da energia potencial na rede estática favorece a estrutura hcp em 0.01% [21]. A inclusão da interação de triplo dipolo no potencial de interação continuava mantendo a estrutura hcp como a mais estável. A inclusão de termos de ordem superior na energia de dispersão como os termos de dipolo-octopolo e quadrupolo-quadrupolo tão pouco explicavam a estrutura cristalina destes sistemas. Resultados recentes [22] em acordo com o trabalho preliminar de Jansen demonstram que a inclusão das contribuições do termo não aditivo de troca são necessárias para entender a estrutura fcc preferida do Argônio e a sua energia de ligação.

Para os gases raros e em particular para os sistemas de hélio, a maior e mais bem entendida parte dos potenciais de interações de três corpos é o termo de triplo dipolo de Axilrod-Teller-Muto. A contribuição do termo de troca é menos conhecida. Apesar de sua importância, ainda agora, diferentes cálculos podem diferir em ordens de grandeza [23] e diversas formas analíticas para estes potenciais são usadas para ajustar resultados obtidos de cálculos teóricos da energia de troca.

Métodos de Monte Carlo quântico, aonde quantidades de interesse podem ser calculadas sujeitas só a incertezas estatísticas, podem ser muito úteis na análise e entendimento das diferentes contribuições para a energia potencial. Entretanto o uso direto deste métodos para calcular pequenas diferenças de energia pode não ser possível. Resultados de simulações independentes e suas incertezas estatísticas podem fazer com que uma diferença entre elas seja carente de significado. Métodos perturbativos usados em conjunto com os métodos de difusão com Monte Carlo (DMC) ou GFMC ainda precisam de extrapolação [24], as quais introduzem incertezas adicionais. O método de campo finito [25], com o qual é possível calcular valores esperados de operadores locais e não locais, pode ainda não eliminar dificuldades em situações aonde uma pequena diferença de energia precisa ser calculada.

O cálculo de energias sujeitas só a pequenas incertezas estatísticas (evitando extrapolação e cálculos perturbativos) é não só uma questão de principio mas também uma necessidade se queremos calcular pequenas diferenças de energias. No caso das interações de três corpos, as energias associadas a cada um dos termos que compõem estas interações são muito pequenas, e

existe um delicado balanço entre suas diferentes contribuições a propriedades do sistema. Um melhor entendimento das contribuições individuais destas interações é importante por si só e podem ajudar a desenvolver funções analíticas fisicamente mais relevantes para o ajuste destas contribuições.

Na primeira parte desta tese investigamos de forma quantitativa como para um dado potencial de interação de dois corpos, as representações propostas das interações de três corpos afetam a descrição da equação de estado do  $^4\text{He}$  nas fases líquidas e sólidas e de propriedades tais como, a energia de ligação e as densidades de equilíbrio, liquefação e solidificação. Com este objetivo, modelamos as interações do hélio usando o potencial de dois corpos de Aziz e colaboradores [6] e consideramos individualmente cada termo que compõe o potencial de três corpos de Cohen e Murrell [26].

O potencial de dois corpos empregado nesta parte do trabalho continua sendo muito usado na investigação dos sistemas de átomos de hélio [27, 28, 29]. A expressão analítica de Cohen e Murrell foi obtida ajustando resultados *ab initio* de “trimers” de hélio numa simetria de triângulos isósceles e é o mais utilizado nas últimas investigações [11, 23, 30]. No passado, o potencial de três corpos de Bruch-McGee [31] foi também usado na investigação dos sistemas de hélio. Contudo, a motivação de sua forma funcional representando a energia de troca dos elétrons pode não ser muito clara e sua amplitude é fortemente dependente da densidade [30, 32, 33]. Nosso método não depende da forma dos potenciais usados. É possível e interessante analisar quantitativamente como contribuições de três corpos podem afetar a descrição de propriedades de interesse de um sistema de átomos de hélio quando esta é descrita por outros potenciais de interação de dois corpos [7, 9]. Este é o objetivo da segunda parte desta tese. Contudo, como nossos resultados também mostram, parece mais urgente concentrar esforços nas interações de três corpos do potencial de interação.

Para estudar quantitativamente os efeitos das interações de três corpos na descrição das propriedades dos átomos de hélio, desenvolvemos uma extensão do método de DMC [34]. Esta, nos permite o cálculo individual e análises dos termos de Coulomb e de troca das interações

de três corpos sem ter que recorrer a cálculos perturbativos seguidos de extrapolação. O efeito destas contribuições são consideradas na equação de estado e resultados quantitativos mostram como estes afetam a energia do estado fundamental e as densidades de equilíbrio, solidificação e liquefação. Como uma vantagem adicional de nossa modificação ao método podemos mencionar que é de fácil implementação nos códigos de DMC disponíveis.

Na segunda parte da tese, devido em parte aos resultados obtidos nesta primeira parte, nós enfocaremos no estudo detalhado dos potenciais de interação de dois corpos. Nos últimos anos, diversos potenciais *ab initio* de dois corpos foram propostos para descrever as interações de He-He. Em princípio estes potenciais são muito acurados e surgiram como consequência de um melhor entendimento dos sistemas de hélio e de progressos no seu tratamento. Embora qualitativamente similares, existem importantes diferenças quantitativas entre estes potenciais. Assim, a questão de qual potencial descreve melhor as propriedades dos sistemas de átomos de hélio é de muito interesse. Nesta tese queremos responder esta pergunta e confrontar resultados obtidos com estes potenciais com aqueles obtidos usando o potencial mais antigo HFDHE2, o qual foi largamente usado nos estudos destes sistemas.

Esta é a primeira vez que pequenas diferenças de energia entre diferentes potenciais podem ser precisamente calculadas em função da densidade. Isto é possível devido à extensão que nós introduzimos no algoritmo de DMC onde utilizamos múltiplos pesos. É interessante saber exatamente as diferenças entre as energias como função da densidade uma vez que isto pode fornecer informações adicionais que ajudem a entender melhor a natureza das interações He-He.

Foi mencionado nesta introdução, que interações de ordem superior nos potenciais de interação desempenham um papel muito importante na descrição dos sistemas de gases raros, em particular dos sistemas de hélio. Deste modo, junto com os potenciais de interação de dois corpos, potenciais de interação de três corpos precisam ser incluídos. Portanto, no estudo dos potenciais de interação de dois corpos utilizamos também a interação completa de três corpos proposta por Cohen e Murrell.

A tese esta organizada da seguinte forma, no próximo capítulo a Hamiltoniana junto com os

potenciais de interação usados ao longo da tese são apresentados. No Capítulo 3 descrevemos brevemente a implementação padrão do algoritmo de DMC e nossas extensões para esse algoritmo. Estas nos permitem usar um só conjunto de configurações e múltiplos pesos para calcular as propriedades de um sistema de átomos descritos com diferentes potenciais de interação. O Capítulo 4 contém detalhes de nossas simulações, assim como as funções guias utilizadas; os resultados do estudo dos potenciais de três corpos são apresentados no Capítulo 5. No Capítulo 6 apresentamos os resultados obtidos na análise dos diferentes potenciais de interação de dois corpos que podem ser empregados na descrição dos sistemas de átomos de hélio. A tese termina no Capítulo 7 com conclusões gerais.

# Os sistemas de átomos de hélio

---

O objetivo deste capítulo é apresentar brevemente a Hamiltoniana utilizada para descrever um sistema formado por átomos de hélio. Neste capítulo também apresentaremos os potenciais de interação de dois e três corpos considerados neste trabalho. Esta introdução compreende aspectos gerais dos potenciais assim como também algumas de suas principais características.

## 2.1 A Hamiltoniana

Propriedades dos sistemas de átomos de  ${}^4\text{He}$ , como sua equação de estado, podem ser investigadas com uma Hamiltoniana da forma

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_R^2 + V(R), \quad (2.1)$$

onde  $R = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$  representa as  $N$  coordenadas dos átomos de  ${}^4\text{He}$  e  $V(R)$  o potencial interatômico. Este potencial pode ser descomposto em termos de interação de dois, de três corpos e de ordem superior. Neste trabalho diversos cálculos foram realizados com a finalidade de estudar as contribuições dos diferentes termos do potencial de três corpos na equação de estado do nosso sistema. Investigaremos também qual dos diferentes potenciais de interação *ab initio* de dois corpos propostos na literatura fornece a melhor descrição do sistema. Assim,

nas Seções 2.2 e 2.3 introduziremos todos os potenciais de dois e três corpos considerados neste trabalho. Os potenciais interatômicos resultantes das combinações destes potenciais são descritos na Seção 2.4.

## 2.2 Potenciais de dois corpos

Os potenciais de dois corpos que foram comparados nesta tese são os mais recentes e precisos na literatura. São potenciais *ab initio* onde nenhum resultado experimental é utilizado no ajuste das expressões analíticas que os representam. No estudo destes potenciais são consideradas três regiões de interação: curto ( $1 \sim 3$  bohr), médio ( $3 \sim 7$  bohr) e longo ( $>7$  bohr) alcance. Estas regiões estão principalmente caracterizadas pelos diferentes graus de superposição das nuvens eletrônicas dos átomos interagentes. Não existe uma única teoria que trate todas as regiões com a mesma precisão. Os potenciais de dois corpos considerados nesta tese estão constituídos por dois termos, um atrativo do tipo van der Waals e outro repulsivo associado à interação das nuvens eletrônicas dos átomos.

Para modelar o sistema de átomos de hélio no estudo das interações coulombianas de longo alcance, usa-se duas aproximações: a) Os átomos do sistema são considerados distantes entre si e podem ser tratados de forma independente, b) A interação coulombiana entre eles é usada como uma perturbação ao sistema. Usualmente, o sistema é estudado usando a teoria de perturbação de Rayleigh-Schroedinger (RS). Entretanto existem outras teorias baseadas nesta última que são usadas na atualidade, como por exemplo a “infinite order symmetry adapted perturbation theory”. Com estas teorias podem-se estudar as diferentes ordens das contribuições coulombianas para a energia de interação. Para tratar mais facilmente o problema das interações coulombianas entre os átomos, é usada uma expansão chamada expansão bipolar. Ao considerar interações entre duas partículas, usando a teoria de perturbação de RS junto com a expansão bipolar da interação coulombiana, os termos mais importantes (segunda ordem) para a energia do sistema fornecem uma forma funcional característica para esta interação. A contribuição de primeira ordem para a energia do sistema é nula devido a que estamos considerando interações



de átomos neutros esfericamente simétricos. A forma funcional para a energia de segunda ordem, usada pelos potenciais de dois corpos considerados nesta tese, é uma serie inversa de potências das distancias de interação aonde o primeiro termo da serie esta associado à interação de van der Waals ( $r^{-6}$ ). Em geral esta função é amortecida para conseguir ajustar resultados obtidos nas regiões aonde existe superposição de nuvens eletrônicas. Em principio varias técnicas podem ser usadas para calcular os coeficientes de dispersão desta serie. Estas vão depender das funções de onda utilizadas na modelagem dos átomos independentes (sem a presença da interação coulombiana) e das interações coulombianas consideradas entre os átomos (núcleo-núcleo, núcleo-elétron, elétron-elétron, etc).

Os cálculos das interações de curto e médio alcance são mais complicados de realizar. As dificuldades surgem do fato de que a superposição das nuvens eletrônicas entre os átomos devem ser consideradas. Para o estudo destas regiões são usados tanto métodos perturbativos como variacionais. Nas regiões na qual a superposição das nuvens eletrônicas é leve, o cálculo perturbativo tem demonstrado ser mais eficiente. Os cálculos dos coeficientes de dispersão para esta região envolvem (como no caso das interações de longo alcance) vários métodos de cálculo como também diferentes funções de onda.

Na região de curto alcance, os métodos variacionais para calcular energias do sistema foram os mais usados. Na atualidade métodos mais sofisticados para tratar esta região, como GFMC, são utilizados. Contribuições para a energia do sistema, como as que surgem da consideração das interações eletrônicas inter-atômicas e intra-atômicas, são muito importantes mas difíceis de estudar. A dificuldade surge ao tentar separar as contribuições para a energia de interação de superposições simultâneas das funções de ondas dos elétrons do mesmo átomo com os do átomo vizinho. Devido a este fato, funções de onda mais realistas para representar os átomos são necessárias. Inicialmente, as funções de onda usadas para o cálculo das energias nesta região foram obtidas através do método de Hartree-Fock, na atualidade varias formas analíticas sofisticadas são utilizadas para este fim. Os resultados para esta região de interação são geralmente ajustados a um termo exponencial.

Nesta tese foram considerados três potenciais de interação de dois corpos, o primeiro deles é o potencial de dois corpos proposto por Aziz e colaboradores [6]. Este potencial (aditivo de pares) possui a forma geral de dispersão amortecida de Hartree-Fock. As forças de curto alcance reproduzem os cálculos de Monte Carlo quântico [38] da energia de interação entre dois átomos de hélio na aproximação de Born-Oppenheimer. Na região intermediária este potencial se ajusta aos cálculos de “full configuration-interaction” (FCI) de van Mourik e van Lenthe [35]. Este cálculo é realizado considerando as interações eletrônicas tanto inter-atômicas como intra-atômicas. Na região de longo alcance, coeficientes de dispersão muito precisos foram usados [36, 37]. Este potencial é chamado na literatura como HFD-B3-FCI1 mas nós o denotaremos simplesmente por  $h$ . A sua forma funcional é a seguinte:

$$V_h(r) = \epsilon A \exp(-\alpha x - |\beta|x^2) - \epsilon F(x) \sum_{j=0}^2 \frac{C_{2j+6}}{x^{2j+6}}, \quad (2.2)$$

onde  $x = r/r_m$  e

$$F(x) = \begin{cases} \exp\left[-\left(\frac{D}{x} - 1\right)^2\right] & \text{se } x \leq D, \\ 1 & \text{noutro caso.} \end{cases} \quad (2.3)$$

Nesta expressão  $r_m$  representa a posição do mínimo da energia. A função  $F(x)$  é a função de amortecimento introduzida para evitar contribuições excessivas do termo de dispersão quando os átomos se encontram próximos.

O segundo potencial considerado usa “infinite order symmetry adapted perturbation theory” para modelar as interações atômicas de médio alcance. Este potencial foi proposto por Korona e colaboradores [7]. Para o ajuste das interações de curto alcance foram usados os cálculos com GFMC de Ceperley e Partridge [38]. Para as interações de longo alcance, os coeficientes acurados de dispersão de Bishop e Pipin [39] foram considerados. A forma analítica, na qual todos estes resultados foram ajustados, usa a função de amortecimento  $f_{2n}$  proposta por Tang-Toennies [8]. É importante notar que esta função amortece cada termo dispersivo do potencial

de forma independente, ao contrario do que acontece com a função  $F(x)$  no potencial  $V_h$ . Nós denotamos este potencial por  $p$  e sua forma funcional é dada por

$$V_p(r) = A \exp(-\alpha r + \beta r^2) - \sum_{n=3}^8 f_{2n}(r, \delta) \frac{C_{2n}}{r^{2n}}, \quad (2.4)$$

onde  $f_{2n}$  esta definida como

$$f_{2n}(r, \delta) = 1 - \left( \sum_{k=0}^{2n} (\delta r)^k / k! \right) \exp(-\delta r). \quad (2.5)$$

O terceiro potencial é o proposto por Janzem e colaboradores [9], o qual denotaremos ao longo da tese por  $pr$ . Este potencial introduz uma pequena modificação ao potencial  $V_p$ . Esta modificação esta presente na forma de retardamento no termo de interação de dipolo-dipolo. A sua forma funcional é

$$V_{pr}(r) = A \exp(-\alpha r + \beta r^2) - f_6(r, \delta) \frac{C_6 f_r(r)}{r^6} - \sum_{n=4}^8 f_{2n}(r, \delta) \frac{C_{2n}}{r^{2n}}. \quad (2.6)$$

Como consequência da introdução da função de retardamento  $f_r$  no termo de dipolo-dipolo, a largura do poço de potencial é ligeiramente reduzida. A expressão analítica da função  $f_r$  pode ser encontrada no Apêndice E

Incluimos também em nossa análise o potencial HFDHE2 proposto por Aziz [1] e colaboradores já a algum tempo. Este potencial, que possui uma forma de Hartree-Fock de dispersão, é um potencial efetivo entre pares que foi usado extensivamente nos estudos nas fases líquida e sólida do hélio. Este é um potencial semi-fenomenológico que depende do ajuste de dados experimentais. É interessante sabermos como a descrição teórica das propriedades de nosso sistema mudam com a utilização dos novos potenciais mencionados. Trabalhos anteriores mostraram que as interações de três corpos estão já inclusas neste potencial de forma efetiva. Ele será denotado por  $A$  e sua forma funcional é dada por

$$V_A(r) = \epsilon A \exp(-\alpha x) - \epsilon F(x) \sum_{j=0}^2 \frac{C_{2j+6}}{x^{2j+6}}, \quad (2.7)$$

onde  $x = r/r_m$  e  $F(x)$  a mesma função definida na equação (2.3). Os valores dos parâmetros de todos os potenciais considerados nesta tese podem ser encontrados no Apêndice E.

## 2.3 Potencial de três corpos

Para o estudo das contribuições dos potenciais de três corpos consideramos o potencial proposto por Cohen e Murrell [26]. Este potencial é constituído por dois termos

$$V_3 = V_D + V_J. \quad (2.8)$$

O primeiro deles é o termo de interação de três corpos de triplo-dipolo amortecido [13, 14, 26] de Axilrod-Teller-Mutto ( $ddd \equiv D$ ). Este termo surge ao considerarmos interações entre três átomos do sistema na região de longo alcance. As mesmas aproximações usadas no estudo das interações de longo alcance entre duas partículas são consideradas: os átomos são tratados de forma independente; a interação coulombiana entre eles é introduzida como uma perturbação ao sistema.

A contribuição de primeira ordem para a energia de interação entre três partículas também é nula devido a que consideramos átomos neutros esfericamente simétricos. As contribuições de segunda ordem para a energia de interação entre três partículas podem ser expressas como uma soma de interações entre pares de partículas. O primeiro e o mais importante dos termos que envolve interações explícitas entre três átomos do sistema surge ao calcular energias de interação de terceira ordem, mas inclusive neste caso, muitos dos termos da expansão podem ser expressos como interações entre pares de partículas. O termo de três corpos (associado à interação dipolar entre três átomos) obtido diretamente da expansão de terceira ordem possui a seguinte forma funcional para a energia

$$V_D = Z^{(3)}(111) \frac{1 + 3 \cos(\gamma_1) \cos(\gamma_2) \cos(\gamma_3)}{(r_{12} r_{13} r_{23})^3} \times F_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}), \quad (2.9)$$

os parâmetros  $\gamma_i$  representam os ângulos internos dos triângulos formados pelos átomos de hélio e os  $r_{ij}$  os comprimentos de seus lados. A função de amortecimento  $F_3$  é dada pelo produto

$$F_3(r_{12}, r_{13}, r_{23}) = F(r_{12})F(r_{13})F(r_{23}). \quad (2.10)$$

que depende da função

$$F(r_{ij}) = \begin{cases} \exp \left[ -l \left( \frac{k}{r_{ij}} - 1 \right)^2 \right] & \text{se } r_{ij} \leq k, \\ 1 & \text{noutro caso.} \end{cases} \quad (2.11)$$

onde  $l$  e  $k$  são parâmetros. Notemos que esta função difere da função  $F(x)$  da equação (2.3) pelo fator multiplicativo  $l$ . Devido ao fato de que o termo de Axilrod-Teller foi obtido considerando átomos suficientemente distanciados, para serem tratados independentemente, é necessário (para uma descrição razoável das forças de curto alcance) o amortecimento de sua energia de dispersão nas regiões aonde exista superposição de nuvens eletrônicas. Finalmente, o valor da constante  $Z^{(3)}(111)$  na equação (2.9) é de 0.324 K e é obtido usando teoria de perturbação[40].

O segundo termo do potencial de três corpos  $V_J$  inclui contribuições de troca. Estas contribuições, estão associadas à energia de repulsão das nuvens eletrônicas dos átomos interagentes e à possibilidade de uma troca de elétrons entre os átomos envolvidos. A expressão analítica deste termo foi obtida ajustando resultados *ab initio* de “trimers” de hélio numa simetria de triângulos isósceles. O potencial  $V_J$  é expresso usando coordenadas simétricas adaptadas  $Q_i$  (“symmetry adapted coordinates”) que são combinações lineares das três distâncias  $r_{ij}$  do triângulo de interação  $(i, j, k)$

$$\begin{aligned} Q_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(r_{12} + r_{13} + r_{23}), \\ Q_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(r_{13} - r_{23}), \\ Q_3 &= \frac{1}{\sqrt{6}}(2r_{12} - r_{13} - r_{23}). \end{aligned} \quad (2.12)$$

A forma funcional deste potencial é dada por

$$\begin{aligned}
V_J = & [c_0 + c_1Q_1 + c_2Q_1^2 + \\
& (c_3 + c_4Q_1 + c_5Q_1^2)(Q_2^2 + Q_3^2) + \\
& (c_6 + c_7Q_1 + c_8Q_1^2)(Q_3^3 - 3Q_3Q_2^2) + \\
& (c_9 + c_{10}Q_1 + c_{11}Q_1^2)(Q_2^2 + Q_3^2)^2 + \\
& (c_{12} + c_{13}Q_1 + c_{14}Q_1^2)(Q_2^2 + Q_3^2) \times \\
& (Q_3^3 - 3Q_3Q_2^2)] \exp(-\alpha Q_1),
\end{aligned} \tag{2.13}$$

que depende dos parâmetros  $\alpha$  e  $\{c_i \mid i = 1, \dots, 14\}$ . Os parâmetros do potencial de Cohen e Murrell podem ser encontrados no Apêndice E.

## 2.4 Potenciais interatômicos

Nos diferentes cálculos realizados nesta tese, diversos potenciais interatômicos  $V(R)$  foram usados na Hamiltoniana da equação (2.1). Estes potenciais foram construídos considerando, além de um dos potenciais de dois corpos, contribuições de três corpos, conforme definidos nesta seção.

Para o estudo das contribuições dos potenciais de interação de três corpos na equação de estado de  ${}^4\text{He}$  consideramos três potenciais de interação  $V(R)$ , todos dependentes do potencial de dois corpos HFD-B3-FCI1,  $V_h$ . O primeiro deles é de fato o próprio  $V_h$ , já que estamos interessados em investigar como os termos de três corpos alteram os resultados obtidos com o mesmo. O segundo potencial inclui o termo de triplo dipolo de Axilrod-Teller-Muto  $V_D$  da Eq. (2.9)

$$V_{hD} = V_h + V_D. \tag{2.14}$$

O terceiro potencial interatômico considerado inclui os termos de interação de triplo dipolo e de troca de elétrons de Cohen e Murrell,  $V_3$  da equação (2.8)

$$V_{hDJ} = V_h + V_D + V_J. \quad (2.15)$$

Na segunda parte desta tese comparamos os diferentes potenciais de interação de dois corpos apresentados na Seção 2.2. O ponto principal é determinar qual dos potenciais *ab initio* de dois corpos juntamente com o potencial de três corpos de Cohen e Murrell  $V_3$  fornece a melhor descrição dos sistemas de átomos de hélio. Consideramos três potenciais de interação  $V(R)$  diferentes. Um deles é o potencial  $V_{hDJ}$  da Eq. (2.15). O segundo depende do potencial  $V_p$  da Eq. (2.4)

$$V_{pDJ}(R) = V_p + V_D + V_J. \quad (2.16)$$

O terceiro, considera o potencial com retardamento  $V_{pr}$  da Eq. (2.6)

$$V_{prDJ} = V_{pr} + V_D + V_J. \quad (2.17)$$

Os potenciais  $V_{pDJ}$ ,  $V_{prDJ}$  e  $V_{hDJ}$  representam os melhores potenciais de interação disponíveis na literatura. Completamos nossa análise comparando os resultados obtidos usando estes potenciais com aqueles obtidos através do potencial  $V_A$  da Eq. (2.7) proposto por Aziz e colaboradores em 1979.





# 3

## O método de difusão com Monte Carlo

---

Neste capítulo realizaremos uma detalhada descrição do método de DMC. Dentro da descrição do método, mencionamos as melhorias que podem ser feitas para garantir resultados não tendenciosos. Também neste capítulo propomos uma extensão do método de DMC que permite realizar cálculos com múltiplos pesos. Com esta extensão é possível a obtenção de resultados correlacionados necessários para a análise das pequenas diferenças dos potenciais considerados neste trabalho. A metodologia empregada para estudar os potenciais de três corpos será tratada em detalhe para ilustrar as generalizações que introduzimos no método de DMC.

### 3.1 O algoritmo padrão

Se escrevemos a equação de Schroedinger,

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_R^2\Psi + V\Psi, \quad (3.1)$$

em tempo imaginário ( $\tau = it/\hbar$ ), vemos que esta pode ser interpretada como uma equação de difusão da forma

$$\frac{\partial\Psi}{\partial\tau} = D\nabla_R^2\Psi - V\Psi = -H\Psi, \quad (3.2)$$

onde  $D = \hbar^2/2m$  é a constante de difusão.

Mediante esta transformação, as soluções gerais da equação (3.1) são modificadas para a forma

$$\Psi(\mathbf{R}, \tau) = \sum_i \phi_i(\mathbf{R}) \exp(-E_i \tau), \quad (3.3)$$

onde  $\phi_i$  e  $E_i$  são as funções e valores próprios respectivamente da equação de Schroedinger independente do tempo. Notemos que o fato de utilizarmos tempo imaginário transforma a solução (3.3) em uma soma de termos exponenciais decrescentes. Como uma constante  $E_T$  pode ser introduzida na energia potencial do sistema sem modificar a forma funcional das autofunções  $\phi_i(\mathbf{R})$ , a equação (3.2) e a sua solução (3.3) podem ser reescritas como:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial \tau} = D \nabla_R^2 \Psi - (V - E_T) \Psi = -H \Psi \quad (3.4)$$

e

$$\Psi(\mathbf{R}, \tau) = \sum_i \phi_i(\mathbf{R}) \exp(-(E_i - E_T) \tau); \quad (3.5)$$

onde a Hamiltoniana do sistema é dada agora por  $H = T + (V - E_T)$ . Como consequência disto, para uma evolução temporal longa o suficiente da solução  $\Psi(\mathbf{R}, \tau)$  (3.5), e ajustando adequadamente o valor da constante  $E_T$ , o único estado sobrevivente é o fundamental. Pode-se dizer então que a evolução do sistema no tempo imaginário projeta o sistema no seu estado fundamental.

A equação (3.4) possui uma solução formal do tipo

$$|\Psi(\tau)\rangle = G|\Psi'(0)\rangle, \quad (3.6)$$

onde  $G = \exp(-\tau H)$ . Integrando a equação (3.6) obtemos a seguinte expressão

$$\Psi(\mathbf{R}, \tau) = \int d\mathbf{R}' G(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R}, \tau) \Psi(\mathbf{R}', 0), \quad (3.7)$$

com a qual podemos evoluir uma representação da função de onda do sistema em um intervalo de tempo  $\Delta\tau$ . A função de Green  $G(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R}, \tau)$  da equação (3.7) pode ser interpretada como a probabilidade de transição das partículas da posição  $\mathbf{R}'$  para  $\mathbf{R}$  num tempo  $\tau$ . A representação da função de Green  $G(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R}, \tau)$  no espaço das coordenadas é dada por

$$G(\mathbf{R}' \rightarrow \mathbf{R}, \tau) = \langle \mathbf{R} | \exp[-\tau\hat{T} - \tau(\hat{V} - E_T)] | \mathbf{R}' \rangle, \quad (3.8)$$

onde  $\hat{T}$  e  $\hat{V}$  são os operadores da energia cinética e potencial respectivamente. Como notação, a função de Green (3.8) vai ser representada por  $G(R, R')$ .

Em geral, o cálculo da função  $G(R, R')$  não é tarefa fácil mas pode ser simplificada se usarmos a chamada aproximação de tempo pequeno (“short-time approximation”). Isto implica expandir o comutador da função de Green da equação (3.8) para tempos pequenos. Realizando isto se obtém uma forma da função de Green dada por

$$\begin{aligned} G(R, R') &\cong \langle \mathbf{R} | \exp(-\Delta\tau\frac{\hat{V}}{2}) \exp(-\Delta\tau\hat{T}) \exp(-\Delta\tau\frac{\hat{V}}{2}) | \mathbf{R}' \rangle \times \\ &\quad \exp(\Delta\tau E_T) \\ &= \exp(-(\frac{\Delta\tau}{2})\{V(R) + V(R')\} + \Delta\tau E_T) \times \\ &\quad \langle \mathbf{R} | \exp(-\Delta\tau\hat{T}) | \mathbf{R}' \rangle \\ &= G_b(R, R') G_d(R, R'). \end{aligned} \quad (3.9)$$

Aqui  $G_d(R, R')$  é a solução ordinária da equação da difusão e  $G_b(R, R')$  pode ser interpretada como a razão de decaimento ou crescimento associada à configuração  $R$  das partículas. Explicitamente estas funções são dadas respectivamente por

$$G_b(R, R') = \exp(-(\frac{\Delta\tau}{2})[V(R) + V(R')] + \Delta\tau E_T) \quad (3.10)$$

e

$$G_d(R, R') = (4\pi D\Delta\tau)^{-\frac{3N}{2}} \exp[-\frac{(\mathbf{R} - \mathbf{R}')^2}{4D\Delta\tau}]. \quad (3.11)$$

É importante mencionar que a expressão da função de Green (3.9) é correta só até ordem  $O(\tau^3)$ . Isto implica que para obter resultados exatos, devemos usar intervalos de tempo  $\Delta\tau$  pequenos e realizar uma extrapolação dos resultados para  $\Delta\tau \rightarrow 0$  (veja entretanto comentários no Capítulo 4). O valor de  $\Delta\tau$  é um parâmetro em nossos cálculos.

Um conjunto inicial de configurações é propagado por um intervalo de tempo  $\Delta\tau$  mediante o uso da função de Green  $G(R, R')$  (3.9). Isto é feito através dos processos de difusão e “branching”. Para difundir as configurações é preciso aplicar a função  $G_d(R, R')$  (3.11) sobre cada uma das partículas de cada configuração. Isto se reduz a deslocar cada uma das coordenadas das partículas, por exemplo  $x$ , de acordo com

$$x = x' + \chi, \quad (3.12)$$

onde  $\chi$  é um número aleatório amostrado de uma Gaussiana de variância  $2D\Delta\tau$  e média zero. Neste caso temos que fazer  $3N$  atualizações das posições das partículas para propagar uma configuração, sendo  $N$  o número de partículas do sistema. Alternativamente, é possível deslocar todas as partículas simultaneamente com pequenas modificações no algoritmo.

Inicialmente cada uma das configurações começa a sua evolução carregando um peso  $w'$  igual a um. Após a evolução de cada uma das configurações, os pesos destas são atualizados usando a função  $G_b(R, R')$  (3.10). Estes pesos são atualizados de acordo com:

$$w = w' G_b(R, R'). \quad (3.13)$$

Após a propagação de todas as configurações chegamos a uma nova geração. Neste momento é possível realizar uma amostragem da função de onda  $\Psi(R, \tau)$ . Por motivos de eficiência, a quantidade de configurações usadas para estimar  $\Psi(R, \tau)$  varia, este é o chamado processo de “branching”; o qual será explicado na Seção seguinte.

## 3.2 Amostragem de importância

Existem vários problemas associados ao método como implementado na seção anterior. Um deles surge do fato de que para certos potenciais (como o potencial de Coulomb) a função  $G_b(R, R')$  aumenta muito o número das configurações quando as partículas estão muito próximas, já que  $V(r) \rightarrow -\infty$ . Outro problema prático com relação ao método surge do fato que as partículas podem perder muito tempo navegando por regiões do espaço de configuração que não são relevantes para o cálculo final. Para eliminar estes problemas, se multiplica a equação de Schroedinger da equação (3.4) por uma função  $\Psi_G$  conhecida, que aproximadamente representa o estado fundamental do sistema. Este procedimento é chamado de amostragem de importância. Uma vez feito isto, a equação de Schroedinger em tempo imaginário (3.4) pode ser reescrita como

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} = D\nabla_R^2 f - D\nabla_R \cdot [f\mathbf{F}] + [E_T - E_L(\mathbf{R})]f, \quad (3.14)$$

onde  $f = \Psi_G \Psi$ ,  $E_L(\mathbf{R}) = H\Psi_G/\Psi_G$  e  $\mathbf{F} = 2\nabla_R \ln \Psi_G$ . Neste caso  $E_L$  é a energia local do sistema e a função  $\mathbf{F}$  atua como uma força de arraste imposta na difusão. A presença da função  $\mathbf{F}$  na equação (3.14) permite que as partículas sejam arrastadas para regiões do espaço onde  $f$  é importante.

Para resolver a equação (3.14) notemos que sua função de Green satisfaz

$$\frac{\partial \tilde{G}}{\partial \tau} = -\tilde{H}\tilde{G} = -(\tilde{T} + \tilde{V})\tilde{G}, \quad (3.15)$$

onde o operador  $\tilde{T}$  é dado por

$$\tilde{T} = -D\nabla_R^2 + D\nabla_R \cdot \mathbf{F} + D\mathbf{F} \cdot \nabla_R \quad (3.16)$$

e  $\tilde{V}$  como

$$\tilde{V} = E_L - E_T. \quad (3.17)$$

Desta forma, e utilizando a aproximação de tempos pequenos, podemos escrever a função de Green do sistema como

$$\tilde{G}(R, R') = \tilde{G}_b(R, R')\tilde{G}_d(R, R'), \quad (3.18)$$

onde

$$\tilde{G}_b(R, R') = \exp\left(-\left(\frac{\Delta\tau}{2}\right)[E_L(R) + E_L(R')] + \Delta\tau E_T\right) \quad (3.19)$$

e

$$\tilde{G}_d(R, R') = (4\pi D\Delta\tau)^{-\frac{3N}{2}} \exp\left[-\frac{(\mathbf{R} - \mathbf{R}' - D\Delta\tau\mathbf{F}(\mathbf{R}'))^2}{4D\Delta\tau}\right]. \quad (3.20)$$

A evolução temporal de  $f$  é dada por

$$f(R, \tau) = \int dR' \tilde{G}_d(R, R')\tilde{G}_b(R, R')f(R', \tau - \Delta\tau). \quad (3.21)$$

Notemos que o fato de introduzir a função  $f$  na equação (3.4) fez com que a função peso  $\tilde{G}_b(R, R')$  não dependa mais diretamente do potencial  $V(R)$  e sim da energia local  $E_L$  que é mais estável e não apresenta as possíveis divergências do potencial  $V(R)$ . A forma da função  $\tilde{G}_d(R, R')$  é a mesma que a do propagador  $G_d(R, R')$  com um termo extra, o da força de arraste  $\mathbf{F}$ .

Para implementar a equação (3.21) em forma computacional, e preciso primeiramente ter um conjunto de configurações iniciais não correlacionadas do sistema. Este conjunto é amostrado de  $|\Psi_G|^2$  usando o algoritmo de Metropolis, sendo  $\Psi_G$  uma função guia conhecida que aproximadamente representa o estado fundamental do sistema. A seguir se difundem as partículas aplicando a função  $\tilde{G}_d(R, R')$ . Isto é realizado deslocando cada uma das partículas, variando por exemplo a coordenada  $x$  de acordo com

$$x = x' + \chi + D\Delta\tau F(R'). \quad (3.22)$$

onde  $\chi$  é um número aleatório amostrado de uma Gaussiana de variância  $2D\Delta\tau$  e média zero. Notemos que agora precisamos calcular a força de arraste  $\mathbf{F}$  cada vez que pretendamos mudar as coordenadas de uma partícula. Uma vez feita a difusão, as configurações são pesadas usando  $\tilde{G}_b(R, R')$  (3.19) na equação (3.13).

Após a propagação de todas as configurações chegamos a uma nova geração. Neste momento é possível realizar uma amostragem de quantidades de interesse do sistema como uma média ponderada de todas as configurações. Por motivos de eficiência, a quantidade de configurações usadas nestas amostragens varia, este é o chamado processo de “branching”. O número de configurações varia de acordo com as seguintes regras. Se  $w$  é maior que 2, a configuração é duplicada e cada uma das cópias vai carregar metade deste peso. Por outro lado, se duas configurações,  $R_i$  e  $R_j$ , possuem pesos menores que 0.5, só uma delas vai sobreviver carregando um peso dado por  $w_i + w_j$ . A decisão de qual delas sobrevive é feita amostrando  $r = w_i / (w_i + w_j)$ . Isto é, sorteamos um número aleatório  $\xi$  e comparamos ele com  $r$ . Se  $r$  é menor que  $\xi$  então mantemos a configuração  $R_j$ , caso contrário mantemos a configuração  $R_i$ . Por último, se o peso da configuração se encontra no intervalo de 0.5 e 2, uma cópia só é feita com peso  $w$ . Os valores dos pesos no qual realizamos o “branching” podem ser alterados, nós só precisamos de regras que não levem a resultados tendenciosos ou resultem em um esquema ineficiente de cálculo.

Finalmente, quantidades de interesse como a energia de ligação podem ser computadas de acordo com

$$E_m = \frac{\sum_i w(R_i) E_L(R_i)}{\sum_i w(R_i)}, \quad (3.23)$$

onde a soma é feita sobre todas as configurações de uma dada geração.

O número total de configurações na evolução do sistema é controlado ajustando o valor de  $E_T$ . Procuramos manter este número de configurações constante. Experimentamos mudanças heurísticas e automáticas do valor de  $E_T$ , neste último caso dada por:

$$E_T = E_0 + \kappa \ln(T_p/C_p), \quad (3.24)$$

onde  $E_0$  e  $\kappa$  são parâmetros,  $T_p$  é a população alvo e  $C_p$  a população atual. Para nossos propósitos os resultados foram equivalentes com as duas formas de mudar  $E_T$ . Ajustes no  $E_T$  foram geralmente providenciados uma vez a cada 20 gerações.

É sabido[41, 42] que estimativas das quantidades de interesse como a energia da equação (3.23) são tendenciosas. Estas tendências são devidas a dois motivos: controle da população e do fato que o valor esperado de um quociente não é o quociente dos valores esperados. A determinação de resultados satisfatórios precisam de uma avaliação correta das tendências destes ou pelo menos de um limite para sua magnitude. As tendências podem ser reduzidas aumentando o tamanho da população. Observamos que para um sistema de hélio com 108/64 partículas, 400 configurações fornecem resultados nos quais erros associados a estas tendências são menores que os erros estatísticos. Certamente métodos mais sofisticados [43, 44] para suprimir as tendências podem ser aplicados.

Para melhorar a aproximação feita na função de Green (3.18) [42, 45], aceitamos deslocamentos com uma probabilidade dada por

$$p_{\text{aceito}}(R' \rightarrow R) = \min \left[ 1, \frac{\tilde{G}_d(R', R)\Psi_G^2(R)}{\tilde{G}_d(R, R')\Psi_G^2(R')} \right]. \quad (3.25)$$

Escolhemos um valor de  $\Delta\tau$  que forneça uma aceitação de cerca de 99%. A condição da equação (3.25) impõe o balanço detalhado na função de Green (3.18), e restaura esta propriedade da função de Green exata (3.8). Independente do  $\Delta\tau$  usado, esta condição também garantiria a correta amostragem das configurações se hipoteticamente usamos como  $\Psi_G$  a função de onda exata do problema. Nesse caso, a implementação do método de DMC se reduz a um Monte Carlo variacional, sendo os deslocamentos das partículas amostrados via  $\tilde{G}_d(R, R')$ .

Com a idéia de minimizar flutuações em  $\tilde{G}_b(R, R')$ , um tempo efetivo é usado [42, 43]. Este é dado por  $\Delta\tau_{eff} = \Delta\tau(\Delta\rho_a^2/\Delta\rho^2)$ , onde  $\Delta\rho^2$  é o deslocamento quadrático médio de todos os deslocamentos propostos na difusão e  $\Delta\rho_a^2$  é uma quantidade similar mas com respeito aos deslocamentos aceitos no processo.

O uso da amostragem de importância é muito importante na convergência do método. Uma



boa forma funcional de  $\Psi_G$  agiliza notavelmente a convergência do processo. É importante mencionar que os valores obtidos vão ser independentes da função de onda guia  $\Psi_G$  usada no processo. Como notação, a partir deste momento as funções de Green  $\tilde{G}$  vão ser denotadas simplesmente por  $G$ . Uma esquematização do método de DMC com amostragem de importância pode ser encontrada no Apêndice A.

### 3.3 O algoritmo com múltiplos pesos

Neste trabalho é fundamental poder computar de forma significativa pequenas diferenças de energias associadas aos diferentes potenciais interatômicos considerados. Assim, não é sempre possível usar resultados de simulações independentes para calcular estas diferenças. Em muitas situações os erros estatísticos associados às energias calculadas podem ser da ordem de grandeza das diferenças que tentamos calcular. Para calcular estas diferenças significativamente, modificamos o algoritmo padrão do método de DMC de tal forma que as energias associadas aos diferentes potenciais de interação são calculadas simultaneamente usando o mesmo conjunto de configurações. Desta maneira as energias estão correlacionadas e pequenas diferenças de energias podem ser computadas com pequenos erros estatísticos associados.

Para darmos um caráter mais concreto à extensão que estamos propondo, trataremos aqui o caso onde estamos interessados em verificar as consequências de considerarmos três diferentes potenciais interatômicos que diferem pouco entre si. Em particular explicaremos a metodologia de nossa modificação do método de DMC usando como exemplo o estudo das contribuições dos potenciais de três corpos.

Em nossa implementação do método, cada configuração vai carregar três pesos, cada peso correspondendo a um dos potenciais usados. Na realidade, o número de pesos que se pode associar a cada configuração é arbitrário, vai depender das características do problema que se queira investigar. É possível usar dois pesos ou qualquer número de pesos conveniente ao problema.

Como no algoritmo padrão, iniciamos a simulação com um conjunto de configurações amos-

tradas de  $|\Psi_G|^2$  usando o algoritmo de Metropolis. Calculamos a força de arraste  $F$ , difundimos, atualizamos as coordenadas das partículas  $R$  e aceitamos a nova configuração com probabilidade  $p_{aceito}$ . Na variante do método de DMC que estamos propondo usamos três funções de peso  $G_b^{(k)}$ , uma para cada potencial interatômico que estamos investigando;  $V_h$ ,  $V_{hD}$  e  $V_{hDJ}$ . Cada uma das funções  $G_b^{(k)}$  depende da respectiva energia local  $E_L^{(k)}$  associado a um dos potenciais.

Imaginemos uma configuração em sua nova posição  $R$ . Um de seus pesos a serem atualizados é  $w^{(h)}$ , o qual está associado à energia local  $E_L^{(h)}$  calculada usando o potencial  $V_h$  da equação (2.2) na Hamiltoniana (2.1). Este peso é atualizado usando a equação (3.13) onde  $G_b^{(h)}$  da equação (3.19) já foi avaliado usando a energia local  $E_L^{(h)}$ . O peso  $w^{(hD)}$  esta associado à energia local  $E_L^{(hD)}$ . Esta energia é calculada usando o potencial  $V_{hD}$  da equação (2.14) na Hamiltoniana da equação (2.1). Como no caso anterior o peso é atualizado usando a equação (3.13) que precisa de  $G_b^{(hD)}$  e portanto da energia local  $E_L^{(hD)}$ . O terceiro peso  $w^{(hDJ)}$  esta associado ao potencial  $V_{hDJ}$  da equação (2.15). A atualização deste peso e feita de forma análoga aos casos anteriores. Relembramos que a mesma configuração esta sendo usada no cálculo de todos os pesos.

Uma vez feita a atualização dos pesos de todas as configurações, uma nova geração é obtida usando as seguintes regras de “branching”. Se o  $\min(w^{(h)}, w^{(hD)}, w^{(hDJ)})$  for maior que 2, a configuração é duplicada e cada uma das configurações vai carregar um peso igual à metade dos iniciais ( $w^{(h)}/2, w^{(hD)}/2, w^{(hDJ)}/2$ ). Se duas configurações,  $i$  e  $j$ , possuem pesos tais que  $\max(w_i^{(h)}, w_i^{(hD)}, w_i^{(hDJ)})$  e  $\max(w_j^{(h)}, w_j^{(hD)}, w_j^{(hDJ)})$  são menores a 0.3, então consideramos cada um dos pesos individualmente. Para isto, sorteamos um número aleatório  $\xi$  e o comparamos com  $r^{(h)}$ ,  $r^{(hD)}$  e  $r^{(hDJ)}$ , sendo  $r^{(k)} = w_i^{(k)}/(w_i^{(k)} + w_j^{(k)})$ . Três situações podem acontecer: a) em todas as comparações os valores de  $r^{(k)}$  são maiores que  $\xi$ . Neste caso mantemos a configuração  $i$  com pesos  $(w_i^{(h)} + w_j^{(h)}, w_i^{(hD)} + w_j^{(hD)}, w_i^{(hDJ)} + w_j^{(hDJ)})$ , b) em todas as comparações os valores de  $r^{(k)}$  são menores que  $\xi$ . Neste caso mantemos a configuração  $j$  com pesos iguais ao do caso anterior, c) as comparações favorecem configurações diferentes. Imaginemos que  $\xi$  é menor que  $r^{(h)}$  e maior que  $r^{(hD)}$  e  $r^{(hDJ)}$ . Nesta situação se mantém as duas configurações. A configuração  $i$  vai carregar um peso dado por  $(w_i^{(h)} + w_j^{(h)}, 0, 0)$  e a configuração  $j$  um peso

$(0, w_i^{(hD)} + w_j^{(hD)}, w_i^{(hDJ)} + w_j^{(hDJ)})$ . Isto quer dizer que eliminamos a configuração  $i$  do cálculo das energias de três corpos e a configuração  $j$  do cálculo da energia de dois corpos. Obviamente esta situação destrói a correlação que tentamos obter. Entretanto, se necessário, esta situação pode ser sistematicamente minimizada diminuindo o valor do peso mínimo 0.3 no qual se realiza a seleção das configurações, evitando assim estas ocorrências.

Cada um dos cálculos realizados devem fornecer, dentro das flutuações estatísticas, os resultados obtidos pelo algoritmo padrão. Isto facilita o teste do código. Cada novo potencial introduzido fornece resultados que podem ser imediatamente comparados com a implementação padrão do algoritmo. O custo computacional de nossa modificação é muito pequeno. Este custo se reduz ao cálculo de um novo termo no potencial de interação.

Periodicamente, a cada quatro ou cinco gerações, computamos diferentes quantidades de interesse. Cálculos das energias  $E_m^{(h)}$ ,  $E_m^{(hD)}$  e  $E_m^{(hDJ)}$  numa dada geração são obtidas incluindo todas suas configurações  $i$

$$E_m^{(k)} = \frac{\sum_i w^{(k)}(R_i) E_L^{(k)}(R_i)}{\sum_i w^{(k)}(R_i)}, \quad (k = h, hD, hDJ). \quad (3.26)$$

Nesta expressão,  $m$  denota uma das estimativas na sequência  $\{E_m^{(k)}\}$ . Junto com estas quantidades, avaliamos também a energia associada ao termo de triplo-dipolo amortecido no potencial interatômico  $V_D$  como

$$E_m^{(D)} = E_m^{(hD)} - E_m^{(h)}, \quad (3.27)$$

e a energia associada ao termo de troca  $V_J$  como

$$E_m^{(J)} = E_m^{(hDJ)} - E_m^{(hD)}. \quad (3.28)$$

A avaliação destes valores é direta devido a já termos estimativas das energias  $E_m^{(k)}$ . Ao longo do processamento, médias por bloco das quantidades  $(E_m^{(h)}, E_m^{(hD)}, E_m^{(hDJ)}, E_m^{(D)}, E_m^{(J)})$  são formadas e suas estimativas e erros associados obtidos.

É importante notar que como cada um dos resultados  $E^{(h)}$ ,  $E^{(hD)}$  e  $E^{(hDJ)}$  são completamente equivalentes a aqueles obtidos usando o algoritmo padrão, a observação referente às tendências destes resultados são válidas.  $E^{(D)}$  e  $E^{(J)}$  possuem erros menores aos de  $E^{(h)}$ ,  $E^{(hD)}$  ou  $E^{(hDJ)}$  já que são um cálculo de diferenças de energias que estão correlacionadas.

# As simulações

---

Neste capítulo apresentaremos a implementação das simulações dos sistemas de átomos de  ${}^4\text{He}$ . Dentro deste capítulo trataremos as condições periódicas de contorno impostas na caixa de simulação e as condições necessárias para calcular corretamente as distâncias entre partículas nas interações de dois e três corpos. Apresentaremos também as funções guias utilizadas pelo método de DMC no estudo das fases líquida e sólida e forneceremos os procedimentos para obter resultados confiáveis das energias do sistema. Correções feitas nas energias do sistema devido ao tamanho finito da caixa de simulação serão discutidas.

## 4.1 A implementação das simulações

Para o estudo das propriedades do hélio nas fases líquida e sólida consideramos condições de contorno periódicas aplicadas em caixas de simulação tridimensionais de comprimento  $L$ . A convenção de corte, a distância a partir da qual impomos um valor nulo na energia potencial, foi aplicada para todas as interações que acontecem numa distância maior que metade do tamanho da caixa de simulação  $L/2$ . Distâncias entre duas partículas dentro da caixa de simulação foram calculadas usando a convenção da mínima imagem. Quando são consideradas interações de três corpos, o comprimento do terceiro lado do triângulo formado pelas três partículas interagentes

não pode ser calculado usando diretamente a convenção de mínima imagem. Uma modificação a esta convenção precisa ser introduzida para que as distâncias sejam calculadas de uma forma adequada e assim, evitar o cálculo de contribuições para a energia potencial de triângulos inexistentes. Para ser específicos, consideremos três partículas  $i, j$ , e  $k$ . Calculamos as distâncias  $r_{ij}$  e  $r_{ik}$  usando a convenção da mínima imagem. As diferenças na coordenada  $x$  das partículas envolvidas são

$$\begin{aligned}x_{ij} &= x_i - x_j - t_{ij}, \\x_{ik} &= x_i - x_k - t_{ik},\end{aligned}\tag{4.1}$$

onde o vetor de translação  $t$  é definido como

$$t_{lm} = [(x_l - x_m)/L]L,$$

sendo  $[x]$  o menor valor real inteiro de  $x$ . Se a diferença  $x_{jk}$  do terceiro lado do triângulo  $ijk$  for calculada como [34]

$$x_{jk} = x_j - x_k + t_{ij} - t_{ik}\tag{4.2}$$

não é difícil perceber que todas as possibilidades de formação de triângulos na caixa de simulação são levadas em conta e que as distâncias são corretamente calculadas. Se os valores das distâncias são menores a  $L/2$  o cálculo da energia potencial para o triângulo continua. Para as coordenadas  $y$  e  $z$  usa-se o mesmo procedimento. A contribuição da interação de três corpos para este triângulo é completada se todas as distâncias calculadas  $r_{ij}$ ,  $r_{jk}$ ,  $r_{ik}$  forem menores a  $L/2$ . O cálculo continua até que todos os triângulos possíveis sejam considerados. Informação mais detalhada relacionada à implementação das condições de contorno podem ser encontradas no Apêndice B.

Geralmente, o cálculo usando o método de DMC para estes tipos de sistemas começa com um grupo inicial de 400 configurações previamente amostradas de  $|\Psi_G|^2$  usando o algoritmo de Metropolis. Antes da acumulação das quantidades de interesse, os estados excitados de nosso grupo inicial de configurações são filtrados realizando varias iterações da equação (3.21). Este processo realiza-se tipicamente em 400 gerações, mas vai depender da densidade do sistema em consideração. Gráficos das energias calculadas em função do número de passos de Monte Carlo efetuados são ferramentas adequadas para o correto monitoramento da convergência do processo.

A fase líquida foi estudada mediante uma função guia da forma de Jastrow

$$\Psi_J(R) = \prod_{i < j} f(r_{ij}), \quad (4.3)$$

onde o fator  $f(r_{ij}) = \exp(-u(r_{ij})/2)$  correlaciona explicitamente pares de partículas mediante o pseudopotencial da forma de McMillan  $u(r_{ij}) = (b/r_{ij})^5$ ;  $b$  é um parâmetro.

Para o estudo da fase sólida usamos uma função de onda da forma de Nosanov-Jastrow dada por

$$\Psi_{NJ}(R) = \Psi_J(R)\Phi(R), \quad (4.4)$$

onde

$$\Phi(R) = \prod_i \exp \left[ -\frac{C}{2} (\mathbf{r}_i - \mathbf{l}_i)^2 \right] \quad (4.5)$$

é um termo de campo médio que localiza as partículas ao redor de um determinado sítio da rede  $\mathbf{l}_i$ .

Todas as funções guias utilizadas foram previamente otimizadas realizando cálculos variacionais. Esta é uma forma conveniente de obter os valores dos parâmetros, mas em principio eles poderiam ser obtidos sem realizar estes cálculos. Seria suficiente escolher valores de parâmetros que proporcionem uma filtragem mais rápida dos estados excitados nas configurações

iniciais. As funções guias usadas neste trabalho na fase líquida, equação (4.3), e na fase sólida, equações (4.4-5), foram previamente usadas de forma satisfatória em cálculos de GFMC [2].

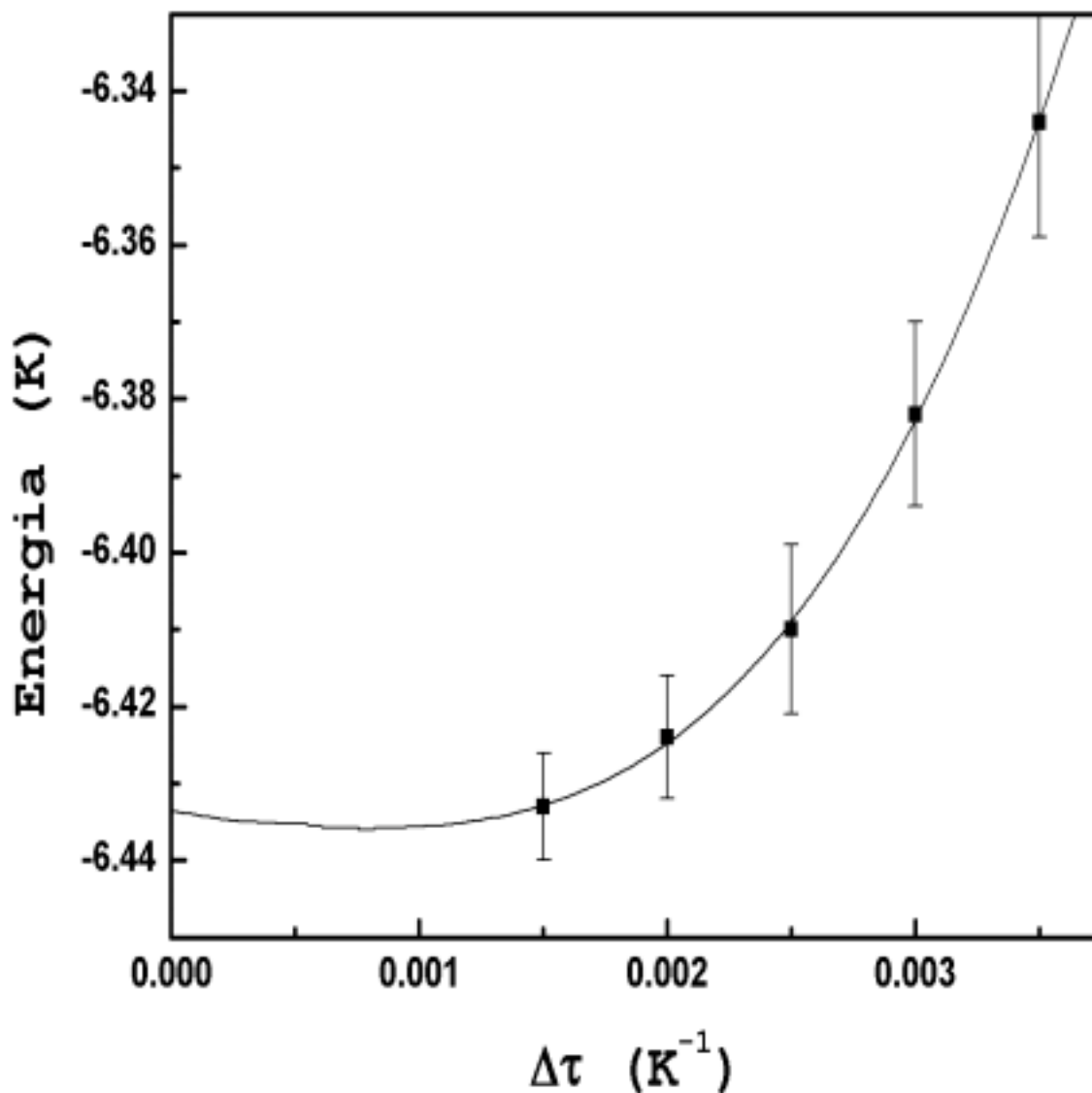
O passo de tempo  $\Delta\tau$  usado nestes cálculos dependem diretamente da densidade estudada. Seus valores podem variar dentro do intervalo de 0.001 até 0.002 ( $\text{K}^{-1}$ ) para assim obtermos mais de 99% de aceitação nas tentativas de movimento das coordenadas das partículas, *cf.* equações (3.22) e (3.25). Na Figura 4.1 apresentamos, na densidade  $26.23 \text{ nm}^{-3}$  da fase líquida do  $^4\text{He}$ , resultados da energia por átomo para diversos valores de  $\Delta\tau$ . Este comportamento da energia é típico, não só em outras densidades da fase líquida como também na fase sólida. Observamos que para o menor valor de  $\Delta\tau$ , correspondente a um nível de aceitação de 99%, a extrapolação das energias para  $\Delta\tau \rightarrow 0$  concordam de forma excelente, dentro dos erros estatísticos, com os valores determinados diretamente da simulação. Os resultados apresentados nesta tese são os obtidos diretamente da simulação.

As quantidades calculadas nesta tese foram obtidas formando médias com 500 estimativas. Usualmente por motivos de eficiência, usamos médias esparsas para estimar as quantidades de interesse. Só uma fração das gerações são empregadas para computar estas quantidades. Isto se realiza com a idéia de diminuir a correlação entre as estimativas. Este procedimento, junto com médias por bloco, é a forma mais eficiente de obter a estimativa final destas quantidades e suas variâncias. Cada uma das estimativas foi calculada após 4 gerações. Após o transiente inicial, o número de configurações é tipicamente de 550 e não flutua em mais de aproximadamente 5% ao longo da simulação.

Nesta tese consideramos células de simulação com 108 partículas para a fase sólida. Na fase líquida consideramos 64 e 108 partículas. Na determinação da melhor descrição das interações de dois corpos, utilizamos 108 partículas nas simulações. No estudo das interações de três corpos realizamos só uma simulação com 108 partículas na densidade  $\rho = 21.86 \text{ nm}^{-3}$  com a finalidade de estimar efeitos de tamanho no sistema. Concluimos ser perfeitamente razoável considerarmos 64 corpos já que os resultados concordam dentro dos erros estatísticos. A fase sólida foi estudada usando a rede cristalina *fcc* (cúbica de face centrada). O uso da estrutura



Figura 4.1: Energia por átomo de  ${}^4\text{He}$  na densidade de  $26.23 \text{ nm}^{-3}$  da fase líquida em função do parâmetro de cálculo  $\Delta\tau$ . A curva é o resultado de um ajuste de um polinômio de grau 3 aos valores calculados da energia. Através da curva, para  $\Delta\tau = 0$  obtemos o valor extrapolado da energia.



*fcc* é usual devido à simetria que a mesma apresenta.

Em nossos sistemas de  $N$  partículas, correções de cauda para a energia potencial de dois corpos  $V_2(r)$  foram introduzidas de acordo com

$$C_{\text{cauda}} = \frac{1}{2} N \rho \int g_2(r) V_2(r) \mathbf{dr}, \quad (4.6)$$

onde  $\rho$  é a densidade do sistema. Uma boa aproximação para a correção de cauda de nosso sistema é assumir que a função de distribuição de pares  $g_2(r)$  é igual a um fora do raio de interação das partículas ( $L/2$ ) e integrar o potencial até o infinito. Não foram realizadas correções de cauda para as interações de três corpos. Para a interação de Axilrod-Teller a correção de cauda é menor a 7% do seu valor em  $\rho_0 = 21.86 \text{ nm}^{-3}$  (conferir Tabela 5.2). Este valor concorda de maneira aproximada com um valor previamente calculado desta quantidade [46]. Para a energia de troca a correção de cauda relativa é maior que no caso da energia de dispersão. Contudo, estas quantidades vão permanecer dentro das incertezas estatísticas de nosso resultados (conferir Tabela 5.1 e 5.2).

Nas situações aonde temos configurações com um de seus pesos iguais a zero destruimos a correlação que tentamos construir. Se durante a simulação combinamos configurações quando todos seus pesos são menores ou iguais a 0.3, notamos que o número de configurações que possuem ao menos um de seus pesos iguais a zero não excedem 2% do número total de configurações. Como já mencionado, se for necessário, este número pode ser sistematicamente reduzido usando como valor dos pesos para combinar configurações um limiar menor que 0.3. Como observamos, isto é realizado a expensas de um cálculo menos eficiente. Concluimos que o valor de 0.3 para a combinação das configurações é perfeitamente razoável para nossos propósitos.

## Efeitos das interações de três corpos

---

Neste capítulo estudaremos como as diferentes contribuições dos potenciais de três corpos afetam a descrição da equação de estado do  $^4\text{He}$  e algumas das propriedades do sistema nas fases líquida e sólida. O sistema de átomos de hélio foi estudado com a Hamiltoniana definida na equação (2.1). Junto com esta Hamiltoniana, consideramos o potencial *ab initio* de dois corpos  $V_h$  e os termos do potencial de três corpos proposto por Cohen e Murrell.

A análise destes potenciais foi realizada usando o método de DMC com múltiplos pesos desenvolvido na Seção 3.3. Três diferentes potenciais interatômicos foram considerados. O primeiro potencial de interação utilizado foi  $V_h$ , exclusivamente de dois corpos. Os outros potenciais de interação usados foram  $V_{hD}$  e  $V_{hDJ}$ , que incluem o termo de triplo dipolo; o último dos potenciais inclui ainda um termo de troca. Todos estes potenciais se encontram definidos na Seção 2.4. Os resultados obtidos usando os potenciais de interação  $V_h$ ,  $V_{hD}$  e  $V_{hDJ}$  estão correlacionados e pequenas diferenças de energias podem ser calculadas. Desta forma cálculos precisos dos termos de triplo-dipolo e de troca puderam ser realizados o que nos permitiu observar como a inclusão destes termos no potencial de interação afeta a descrição das propriedades do sistema.

## 5.1 Resultados para a fase líquida

Para o estudo das interações de três corpos na fase líquida realizamos cálculos independentes em quatro densidades  $\rho$  diferentes. Um dos cálculos foi realizado na densidade  $19.64 \text{ nm}^{-3}$ , na qual não existem dados experimentais, outro foi perto da densidade de equilíbrio experimental  $21.86 \text{ nm}^{-3}$ , e nas densidades  $24.01 \text{ nm}^{-3}$  e  $26.23 \text{ nm}^{-3}$ . Esta última densidade encontra-se além da densidade experimental de solidificação. Na Tabela 5.1 são apresentadas as energias totais obtidas usando o potencial de dois corpos  $V_h$  da equação (2.2), o potencial  $V_{hD}$  da equação (2.14), que é o potencial  $V_h$  mais o termo de Axilrod-Teller, e o potencial  $V_{hDJ}$  da equação (2.15), que inclui o termo de troca no potencial  $V_{hD}$ . Notemos que em todas as densidades estudadas, um só conjunto de configurações foi usado para calcular as energias associadas a cada um dos potenciais e portanto estas se encontram correlacionadas. Nossos resultados mostram uma evolução na energia do sistema em razoável acordo com as expectativas a medida que potenciais de interação de ordem superior são utilizados.

Na Tabela 5.2 são apresentados cálculos muito precisos das energias associadas aos termos de três corpos de Axilrod-Teller e de troca nas densidades estudadas. A contribuição do termo de triplo-dipolo para a energia do sistema é muito maior que a do termo de troca. Para comparação mostramos também os valores obtidos de cálculos perturbativos extrapolados realizados com o potencial  $V_h$ . Maiores informações de como este cálculo é feito podem ser encontradas no Apêndice C. Apresentamos gráficos dos resultados obtidos para  $E_D$  e  $E_J$  nas Figuras 5.1 e 5.2, respectivamente.

Na fase líquida as energias  $E^D$  associadas ao termo de Axilrod-Teller usando o algoritmo de múltiplos pesos são sempre maiores aos dos valores obtidos usando cálculos perturbativos extrapolados. É importante notar que nem sempre estes valores concordam dentro das incertezas estatísticas. A contribuição da interação de triplo-dipolo para a energia do sistema é positiva e seu valor incrementa a medida que aumentamos a densidade. Esta contribuição é aproximadamente duplicada quando vamos da menor à maior densidade estudada.

Ainda na fase líquida as energias  $E^J$  associadas ao termo de troca no potencial  $V_{hDJ}$  calcula-

Tabela 5.1: Energias totais por átomo em unidades de  $K$  obtidas nas densidades e potenciais indicados. Na segunda coluna apresentamos os resultados para o potencial  $V_h$ , na terceira e quarta coluna os potenciais  $V_{hD}$  e  $V_{hDJ}$  foram considerados. Na fase líquida os resultados foram obtidos com 64 partículas e na fase sólida com 108 numa estrutura fcc. Na última coluna apresentamos valores obtidos mediante uma equação analítica de estado ajustada a dados experimentais.

$\rho$ (nm <sup>-3</sup> )	$E^{(h)}$	$E^{(hD)}$	$E^{(hDJ)}$	Exp.
<b>Líquido</b>				
19.64	$-7.128 \pm 0.008$	$-7.024 \pm 0.008$	$-7.019 \pm 0.008$	$-7.044^3$
21.86	$-7.256 \pm 0.009$	$-7.121 \pm 0.009$	$-7.115 \pm 0.009$	$-7.170^2$
21.86 <sup>1</sup>	$-7.257 \pm 0.009$	$-7.120 \pm 0.009$	$-7.114 \pm 0.009$	$-7.170^2$
24.01	$-7.149 \pm 0.010$	$-6.977 \pm 0.010$	$-6.970 \pm 0.010$	$-7.027^2$
26.23	$-6.670 \pm 0.010$	$-6.454 \pm 0.010$	$-6.447 \pm 0.010$	$-6.556^3$
<b>Sólido</b>				
29.34	$-5.926 \pm 0.008$	$-5.620 \pm 0.008$	$-5.620 \pm 0.008$	$-5.789^4$
32.88	$-4.495 \pm 0.007$	$-4.078 \pm 0.007$	$-4.083 \pm 0.007$	$-4.317^4$
33.54	$-4.099 \pm 0.008$	$-3.658 \pm 0.008$	$-3.665 \pm 0.008$	$-3.919^4$
35.27	$-2.849 \pm 0.007$	$-2.340 \pm 0.007$	$-2.353 \pm 0.007$	$-2.681^4$

<sup>1</sup> Resultado para 108 partículas.

<sup>2</sup> Valor Interpolado da Ref. [47].

<sup>3</sup> Valor Extrapolado da Ref. [47].

<sup>4</sup> Valor Interpolado da Ref. [48].

Tabela 5.2: Energias por partícula em unidades de  $K$  associadas aos termos de triplo dipolo ( $E^D$ ) e de troca ( $E^J$ ) nas densidades dadas. Resultados obtidos usando o algoritmo de múltiplos pesos (MP) e extrapolação dos cálculos perturbativos (Extr).

$\rho$ (nm <sup>-3</sup> )	$E^D$		$E^J$	
	MP	Extr	MP	Extr
<b>Líquido</b>				
19.64	0.104 ± 0.001	0.1001 ± 0.0002	0.0045 ± 0.0003	0.0058 ± 0.0001
21.86	0.135 ± 0.001	0.1330 ± 0.0002	0.0058 ± 0.0003	0.0069 ± 0.0001
21.86 <sup>1</sup>	0.137 ± 0.002	0.1340 ± 0.0004	0.0059 ± 0.0003	0.0070 ± 0.0001
24.01	0.172 ± 0.001	0.1705 ± 0.0002	0.0065 ± 0.0003	0.0076 ± 0.0001
26.23	0.216 ± 0.001	0.2128 ± 0.0002	0.0070 ± 0.0004	0.0080 ± 0.0001
<b>Sólido</b>				
29.34	0.306 ± 0.001	0.3020 ± 0.0002	0.0001 ± 0.0003	0.0020 ± 0.0001
32.88	0.417 ± 0.001	0.4129 ± 0.0002	-0.0052 ± 0.0003	-0.0029 ± 0.0002
33.54	0.441 ± 0.001	0.4370 ± 0.0002	-0.0071 ± 0.0005	-0.0048 ± 0.0002
35.27	0.509 ± 0.001	0.5035 ± 0.0002	-0.0130 ± 0.0005	-0.0100 ± 0.0003

<sup>1</sup> Resultado para 108 partículas.

Figura 5.1: Energia por átomo associada ao termo de interação de três corpos de Axilrod-Teller para a fase líquida e sólida. As cruzes representam os resultados de DMC com múltiplos pesos. Os círculos mostram os valores extrapolados dos cálculos perturbativos. Note que em algumas densidades estes resultados não concordam, cf. Tabela 5.2. Os erros estatísticos são menores aos tamanhos dos símbolos. Os resultados foram obtidos usando uma caixa de simulação como 64 partículas para a fase líquida e 108 para a fase sólida.

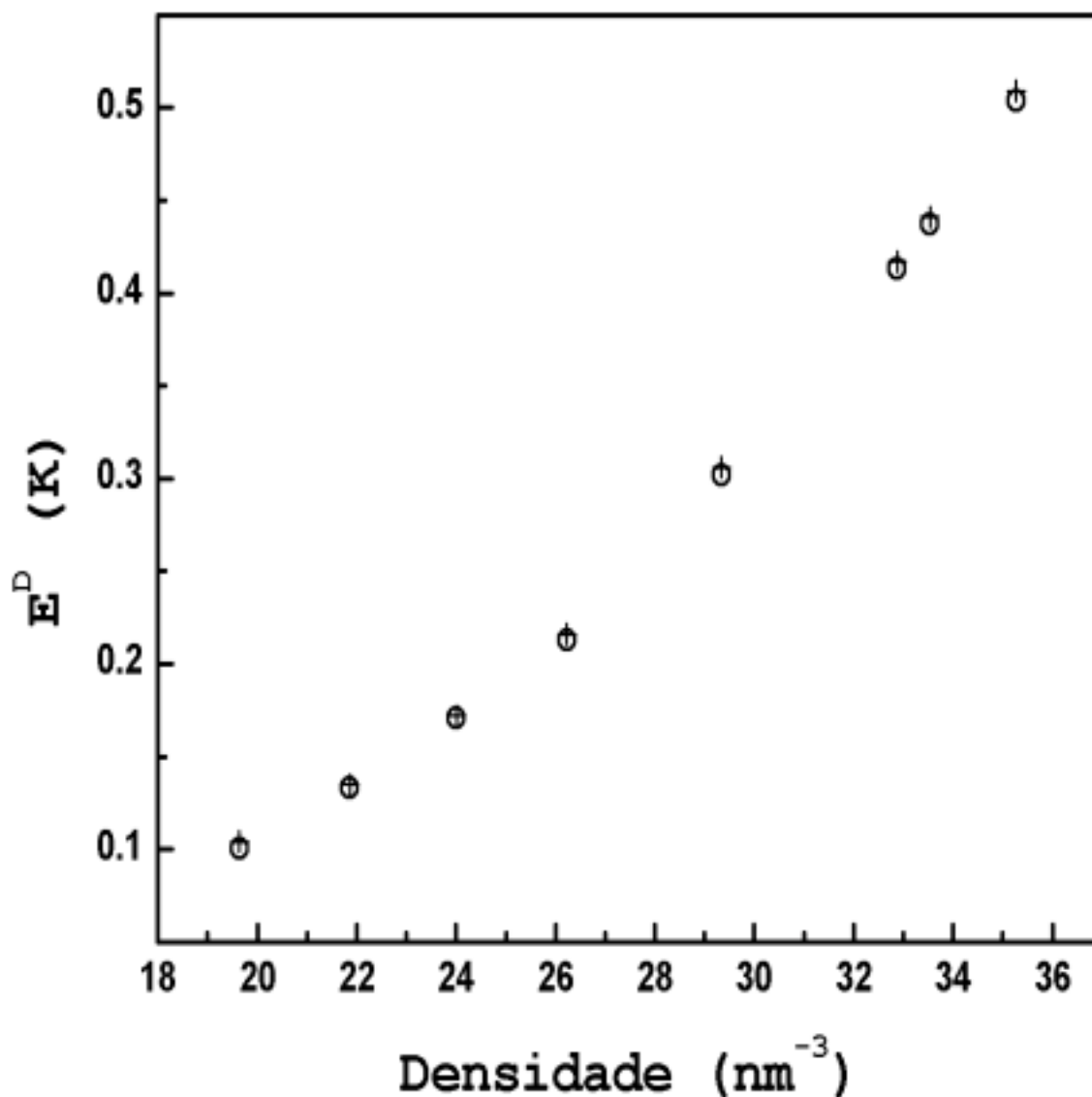
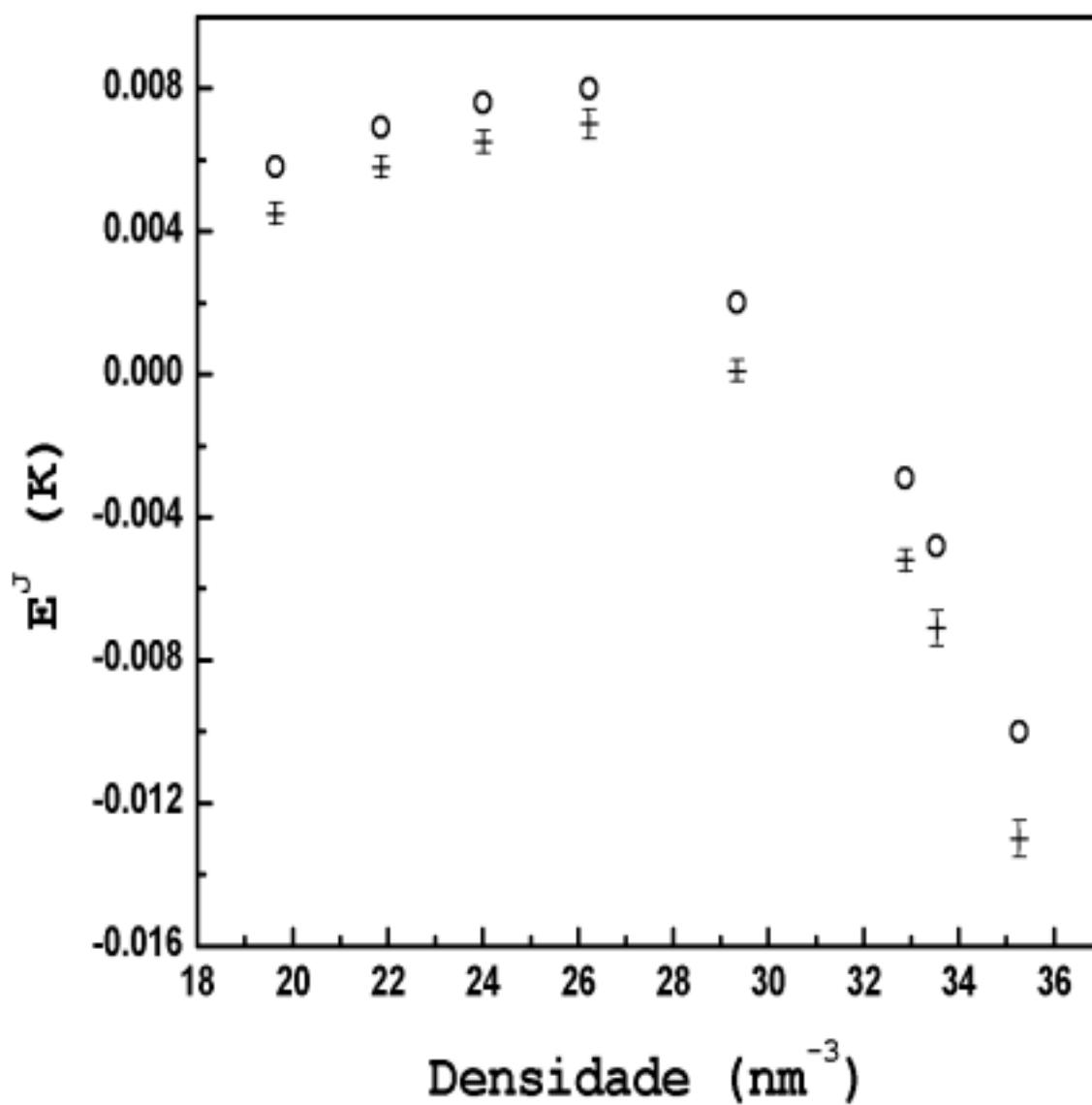


Figura 5.2: Energia por partícula associada ao termo de três corpos de troca para as fases líquidas e sólidas, resultados de DMC com múltiplos pesos (cruzes) e valores perturbativos extrapolados (círculos). Os erros estatísticos do último cálculo são menores que o tamanho dos símbolos. Os resultados foram obtidos usando uma caixa de simulação com 64 partículas para a fase líquida e 108 para a sólida.





das com relação à energia total obtida usando o potencial  $V_{hD}$ , são em média 0.0010 K menores que os resultados determinados usando cálculos perturbativos extrapolados, *cf.* Tabela 5.2. Situação inversa ao que acontece com a interação de triplo-dipolo onde nossos cálculos fornecem valores maiores do que os obtidos através de cálculos perturbativos extrapolados. Notemos que não existe acordo dentro das incertezas estatísticas entre as energias de troca calculadas usando o algoritmo de múltiplos pesos e o perturbativo nas densidades  $\rho = 19.64, 21.86$  e  $24.01 \text{ nm}^{-3}$ . Esta energia na fase líquida é positiva em todas as densidades estudadas e aumenta seu valor com ela. Na densidade mais alta estudada esta contribuição é aproximadamente 50% maior que na densidade mais baixa.

## 5.2 Resultados para a fase sólida

Para o estudo da fase sólida do hélio consideramos quatro densidades 29.34, 32.88, 33.54 e  $35.27 \text{ nm}^{-3}$ , todas elas acima da densidade de liquefação experimental. Na Tabela 5.1 são apresentadas as energias obtidas considerando os potenciais  $V_h$ ,  $V_{hD}$  e  $V_{hDJ}$ . A Tabela 5.2 mostra resultados muito precisos das energias das contribuições dos termos de Axilrod-Teller  $E^D$  e de troca  $E^J$  para a energia do sistema e também os valores, para comparação, dos cálculos perturbativos extrapolados. As diferenças encontradas entre os resultados perturbativos extrapolados e as energias calculadas com múltiplos pesos são maiores às observadas na fase líquida. A variação relativa da energia de troca é maior que a correspondente quantidade para a energia de Axilrod-Teller. Vemos que para o termo de Axilrod-Teller os dois métodos fornecem resultados que não concordam dentro das incertezas estatísticas em nenhuma das densidades estudadas na fase sólida. Notemos que nesta fase as energias do termo de Axilrod-Teller calculadas usando múltiplos pesos são maiores que as dos resultados perturbativos extrapolados correspondentes. As contribuições para a energia total do sistema são positivas e aumentam a medida que aumenta a densidade. Na maior densidade estudada ( $35.27 \text{ nm}^{-3}$ ) a contribuição é 60% maior que na menor densidade.

A contribuição do termo de troca  $E^J$  na fase sólida difere significativamente dos resultados

perturbativos extrapolados. Na densidade mais baixa estudada ( $29.34 \text{ nm}^{-3}$ ) o resultado obtido para  $E^J$  com múltiplos pesos fornece uma contribuição muito pequena à energia total do sistema enquanto a mesma quantidade usando extrapolação de cálculos perturbativos é significativamente maior. Em outras densidades a energia de troca sujeita apenas a incertezas de natureza estatística continua sendo menor que os valores extrapolados perturbativos correspondentes, como acontece na fase líquida. Notemos que as contribuições associadas a este termo, com exceção do valor obtido na menor densidade, são negativas na fase sólida, competindo assim diretamente com o termo de Axilrod-Teller.

É importante mencionar aqui que as contribuições relativas dos termos de três corpos na fase sólida são consideravelmente maiores do que na fase líquida, isto dá aos termos de ordem superior um papel mais importante na fase sólida. Na maior das densidades tratadas na fase sólida, as contribuições dos potenciais de três corpos são aproximadamente 18% do valor da energia obtida usando o potencial de dois corpos  $V_h$  da equação (2.2), enquanto que na maior das densidades estudadas da fase líquida é aproximadamente de 3%. Esta situação sugere a importância dos termos de ordem superior no processo de solidificação.

### 5.3 Transição sólido-líquido

Nesta seção iremos apreciar a influencia das contribuições dos potenciais de três corpos na descrição de algumas das propriedades dos sistemas de hélio. Nesta seção estudamos a transição sólido-líquido, calculamos as densidades de liquefação e solidificação do hélio e também a de equilíbrio. Os cálculos das densidades de liquefação e solidificação foram realizadas aplicando a construção de dupla tangente de Maxwell às equações de estado analíticas das fases líquida e cristalina. Esta construção utiliza o fato de que em uma transição de fase os estados envolvidos devem coexistir em equilíbrio. Os dois estados precisam ter a mesma temperatura e pressão ( $P = -(\partial A/\partial V)_T$ ;  $A$  é a energia livre de Helmholtz). Notemos que em nosso trabalho a segunda condição já esta satisfeita, os cálculos foram realizados a temperatura constante  $T=0$  K. Notemos também que a  $T=0$  K a energia livre de Helmholtz  $A$  torna-se idêntica à energia

interna do sistema  $E$ . Desta forma é possível associar a pressão do sistema com a energia interna do mesmo. Em um diagrama A-V as condições acima mencionadas geram uma reta tangente às duas equações de estado envolvidas. Os pontos de interseção da reta com estas equações fornecem as densidades de liquefação e solidificação. A reta tangente definida acima fornece uma energia livre menor à que teria um estado homogêneo.

As equações analíticas utilizadas para representar nossos resultados tanto na fase líquida como na sólida, foram determinadas por ajustes de nossos resultados obtidos com os três diferentes potenciais interatômicos  $V_h$ ,  $V_{hD}$  e  $V_{hDJ}$  a funções da forma

$$E(\rho) = E_0 + A \left( \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right)^2 + B \left( \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \right)^3. \quad (5.1)$$

Esta forma funcional tem sido usada extensivamente na literatura, inclusive para ajustar equações de estado experimentais [49, 50] (veja também Apêndice D). Os parâmetros do ajuste,  $E_0$ ,  $A$ ,  $B$  e  $\rho_0$  na fase líquida e sólida são apresentados na Tabela 5.3. Nesta tabela, os valores para a densidade de equilíbrio  $\rho_0$  podem ser comparadas com o valor experimental. Na Figura 5.3 apresentamos gráficos das equações de estado obtidos com os três potenciais.

As densidades de liquefação e solidificação determinadas pelo método da dupla tangente de Maxwell estão apresentados na Tabela 5.4. Nesta tabela podemos acompanhar as mudanças nas densidades de liquefação e solidificação a medida que potenciais de interação mais elaborados são utilizados. O melhor valor calculado para a densidade de solidificação difere em 0.3% com relação a seu valor experimental. Esta diferença é de 0.8% para a densidade de liquefação. Todas as densidades de liquefação calculadas são maiores do que o valor experimental. As densidades de solidificação obtidas possuem um valor menor que o experimental.

Tabela 5.3: Ajuste dos parâmetros da equação analítica de estado na fase sólida e líquida para os três potenciais usados. Na primeira linha, para a fase líquida e sólida, resultados para o potencial de dois corpos  $V_h$ . A seguir apresentamos resultados quando o termo de três corpos de Axilrod-Teller é incluído no potencial interatômico,  $V_{hD}$ . Nas linhas com  $V_{hDJ}$  mostramos resultados obtidos quando o potencial completo, que inclui o termo de troca. O valor experimental da densidade de equilíbrio para a fase líquida é apresentada. As unidades de  $E_0$ ,  $A$  e  $B$  estão expressos em  $K$ .

Potencial	$\rho_0$ (nm <sup>-3</sup> )	$E_0$	$A$	$B$
<b>Líquido</b>				
$V_h$	$22.111 \pm 0.042$	$-7.258 \pm 0.015$	$12.84 \pm 0.71$	$22.0 \pm 4.7$
$V_{hD}$	$21.802 \pm 0.041$	$-7.121 \pm 0.014$	$11.94 \pm 0.70$	$20.9 \pm 4.6$
$V_{hDJ}$	$21.791 \pm 0.041$	$-7.115 \pm 0.014$	$11.90 \pm 0.70$	$20.6 \pm 4.6$
Exp.	$21.834^1$	$-7.170^2$		
<b>Sólido</b>				
$V_h$	$25.90 \pm 0.32$	$-6.342 \pm 0.048$	$21.7 \pm 2.7$	$13.7 \pm 2.9$
$V_{hD}$	$25.60 \pm 0.31$	$-6.119 \pm 0.047$	$21.5 \pm 2.6$	$13.3 \pm 2.8$
$V_{hDJ}$	$25.50 \pm 0.31$	$-6.132 \pm 0.047$	$20.5 \pm 2.6$	$13.7 \pm 2.8$

<sup>1</sup> Referência [51].

<sup>2</sup> Referência [47].

Figura 5.3: Equações de estado analíticas com três diferentes potenciais para a fase líquida e sólida. A linha tracejada representa a equação de estado obtida usando os resultados determinados com o potencial de dois corpos  $V_h$ . A linha sólida representa resultados usando o potencial  $V_{hD}$  e  $V_{hDJ}$  que inclui o termo de Axilrod-Teller e este termo mais o termo de troca respectivamente. Na escala do gráfico, as duas últimas curvas são indistinguíveis. Os asteriscos representam dados experimentais [47, 48].

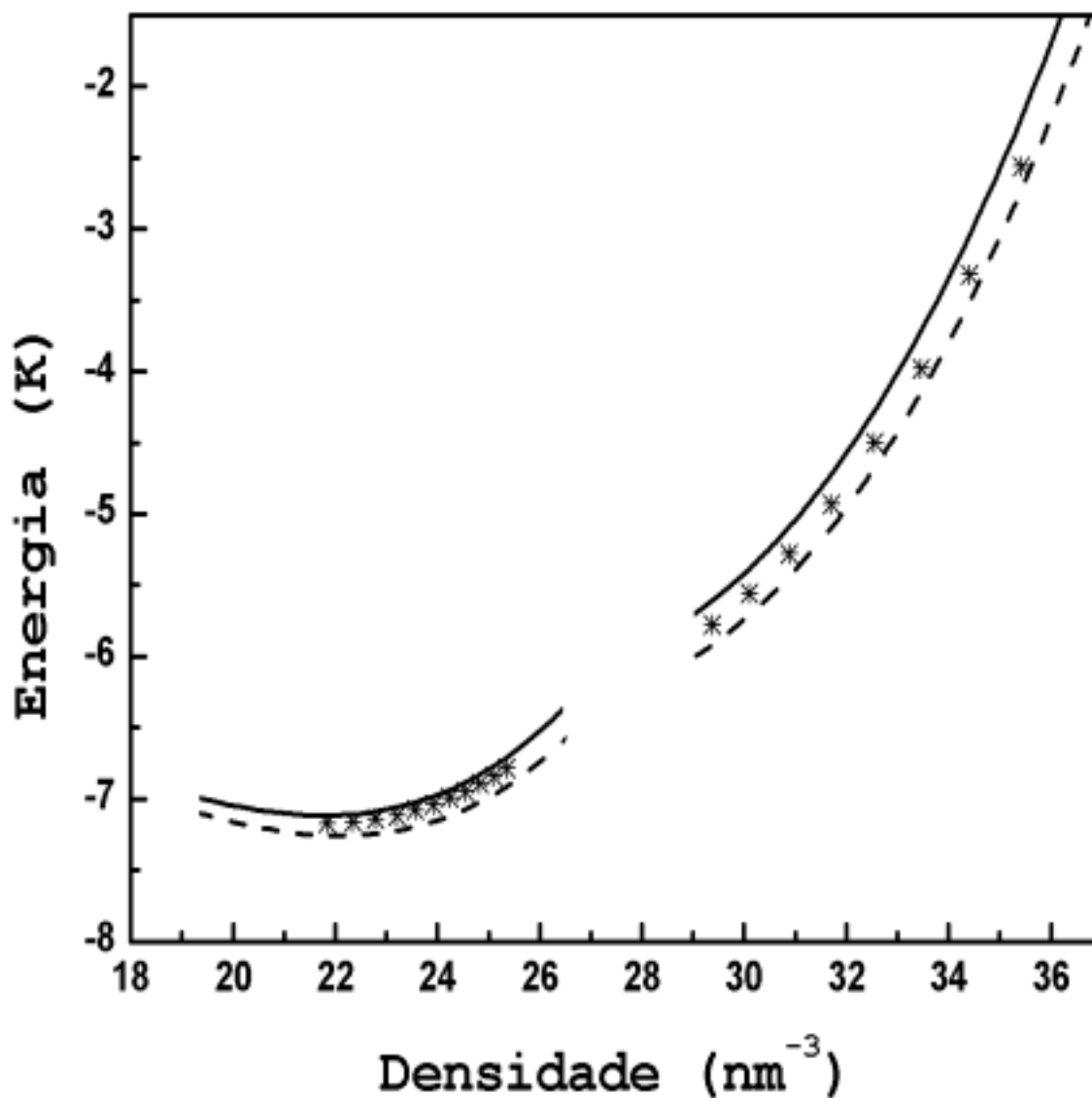


Tabela 5.4: Densidades de liquefação e solidificação calculadas mediante a construção da dupla tangente de Maxwell para os três potenciais utilizados. O potencial de dois corpos  $V_h$  é o HFD-B3-FCI1 de Aziz e colaboradores. O potencial  $V_{hD}$  é construído usando o potencial  $V_h$  mais o termo de interação de três corpos de Axilrod-Teller. Finalmente o potencial  $V_{hDJ}$  inclui o potencial de interação de três corpos de Axilrod-Teller e o termo de troca. Na última linha fornecemos os valores experimentais.

Potencial	$\rho_s$ (nm <sup>-3</sup> )	$\rho_l$ (nm <sup>-3</sup> )
$V_h$	$25.81 \pm 0.25$	$28.96 \pm 0.27$
$V_{hD}$	$25.90 \pm 0.25$	$28.95 \pm 0.27$
$V_{hDJ}$	$25.88 \pm 0.25$	$28.92 \pm 0.27$
Exp.	$25.970 \pm 0.005^1$	$28.68^2$

<sup>1</sup> Referência [51].

<sup>2</sup> Referência [52].

## 5.4 Discussão

Nesta primeira parte da tese fomos capazes de quantificar sem nenhuma aproximação como pequenas alterações no potencial de interação afetaram a descrição de algumas das propriedades do hélio líquido e sólido. Foi possível analisar de forma quantitativa como as contribuições na energia do sistema dos potenciais de três corpos de Axilrod-Teller e de troca modificam a descrição da equação de estado deste sistema. Isto foi realizado usando o método de DMC com múltiplos pesos onde um único conjunto de configurações é usado. Assim, as quantidades de interesse associadas com os diferentes potenciais são obtidos de forma correlacionada, os erros estatísticos de suas diferenças são pequenos e menores que os erros estatísticos das próprias quantidades.

A comparação entre as energias totais por átomo obtidas com o potencial de dois corpos  $V_h$  e os valores experimentais na Tabela I mostram que termos de ordem superior são necessários para a correta descrição das interações atômicas. Como as contribuições da energia de dispersão são melhor conhecidas que as de troca, os resultados sugerem que maiores esforços são desejáveis no desenvolvimento de formas de potenciais para este tipo de interação.

Os resultados da energia de troca e a de dispersão de triplo dipolo de Axilrod-Teller em função da densidade apresentados na Tabela 5.2, Figura 5.1 e 5.2, mostram um acordo qualitativo entre os resultados usando múltiplos pesos e a aproximação usual de extrapolação dos cálculos perturbativos. Contudo, este último método nem sempre fornece a verdadeira magnitude destas energias. Em alguns casos os resultados não concordam dentro dos erros estatísticos com aqueles obtidos usando múltiplos pesos. Desafortunadamente como estes casos não podem ser identificados a priori, sempre vão existir dúvidas com relação aos resultados obtidos usando extrapolação dos cálculos perturbativos das contribuições dos potenciais de três corpos na energia potencial. Embora melhores funções guias, em princípio com correlação explícita entre tripletos, possam mitigar as dificuldades associadas com a extrapolação, estas vão requer um maior desenvolvimento do código computacional e uma maior elaboração na otimização da função guia. Além disto e mais importante, sempre restará uma dúvida se estas funções

possibilitam a extrapolação adequada e portanto a obtenção dos valores corretos das energias associadas aos termos de três corpos do potencial interatômico.

Nossos resultados mostram que tanto na fase líquida como na sólida, o termo de Axilrod-Teller fornece contribuições mais importantes para a energia total do sistema que o termo de troca. É interessante notar que na menor densidade considerada na fase sólida ( $29.34 \text{ nm}^{-3}$ ), o valor perturbativo extrapolado associado com a energia de troca fornece uma contribuição significativamente maior ao valor obtido em nossos cálculos que possuem apenas incertezas estatísticas.

Os cálculos das densidades de solidificação e liquefação usando os diferentes potenciais de interação de três corpos estão em bom acordo com os valores experimentais. É importante notar que nossos cálculos mostram que a inclusão dos termos de troca e de triplo dipolo, como proposto por Cohen e Murell [26], encaminham os resultados da densidade de liquefação para seu valor experimental, *cf.* Tabela 5.4. Para a densidade de solidificação vemos que o uso do potencial que considera apenas o termo de Axilrod-Teller,  $V_{hD}$ , fornece o melhor resultado. Todas as pequenas diferenças que observamos nestas quantidades estão dentro de seus erros estimados. Contudo, baseados no fato de que estamos usando só um conjunto de configurações para calculá-las, podemos confiar que as diferenças relativas que apresentam são significativas em nossos cálculos.

É importante também comparar nossos resultados com aqueles obtidos usando uma equação de estado determinada usando somente cálculos perturbativos extrapolados para a contribuição dos termos de três corpos. Embora as densidades de solidificação calculadas desta forma tenham valores próximos aos nossos, os valores obtidos com este método para a densidade de liquefação é praticamente constante e igual a  $29.01 \text{ nm}^{-3}$ , independente do potencial interatômico usado. Este último resultado pode-nos levar à falsa conclusão de que os potenciais de interação de três corpos não afetam a descrição desta propriedade.

Outra consequência da inclusão de interações de muitos corpos no potencial interatômico pode ser vista no cálculo da densidade de equilíbrio (Tabela 5.3). Para os dois potenciais,



$V_{hD}$  e  $V_{hDJ}$ , o valor teórico calculado da densidade de equilíbrio torna-se mais próximo do valor experimental. O valor da densidade de equilíbrio obtida usando o potencial interatômico completo  $V_{hDJ}$  diminui 1.5% com relação ao valor calculado simplesmente usando o potencial de dois corpos  $V_h$ . Na fase sólida, aonde a contribuição da energia de troca é maior, o parâmetro  $\rho_0$  diminuiu 1.6% em uma comparação similar.

A determinação teórica de uma equação de estado realista para o  ${}^4\text{He}$  precisa de um potencial acurado de dois corpos junto com termos de interação de três corpos. Uma maior compreensão destas interações requer [23] uma discriminação quantitativa de suas diferentes contribuições às propriedades do sistema. Neste trabalho, introduzindo múltiplos pesos nos cálculos de DMC, conseguimos analisar a contribuição de cada um dos termos de interação de três corpos e suas influencias na energia de ligação, e nas densidades de equilíbrio, liquefação e solidificação.

A extensão que propomos ao método de DMC pode ser muito útil não só nos sistemas de hélio, senão também para outros sistemas de muitos corpos quânticos aonde seja importante identificar qual seria, dentro de um conjunto de potenciais de interação, aquele que fornece a melhor descrição do sistema. Mesmo no caso destes potenciais diferirem pouco entre si, a natureza das interações responsáveis pelas diferenças podem ser de origens diversas. Um melhor entendimento das mesmas e de sua relevância é importante por si mesmo e também como uma maneira de contribuir para o desenvolvimento de melhores representações analíticas de potenciais de interação.

Para finalizar notamos ainda que apesar da qualidade dos resultados obtidos com o potencial HFD-B3-FCI1 acrescido com interações de três corpos, os mesmos ainda não são completamente satisfatórios quando comparados como os dados experimentais, principalmente da fase sólida, *cf.* Tabela 5.1. Como vimos no Capítulo 2, não sendo este o único potencial *ab initio* disponível na literatura, nossos resultados nos motivaram a determinar na etapa seguinte deste trabalho se algum outro potencial de dois corpos poderia descrever de forma mais acurada um sistema de átomos de hélio.



## Análise dos potenciais de dois corpos.

---

Nesta segunda parte da tese o objetivo foi estudar qual dos diferentes potenciais de interação *ab initio* de dois corpos da literatura, juntamente com o potencial  $V_3$  da Eq. (2.8) de Cohen e Murrell, fornece a melhor descrição de um sistema de átomos de hélio. A análise destes potenciais, a comparação de quantidades de interesse calculadas com os mesmos, foi realizado usando o método de DMC com múltiplos pesos desenvolvido na Seção 3.3. Neste caso, os diferentes pesos vão estar associados aos diferentes potenciais de interação de dois corpos definidos na Seção 2.4. Estes potenciais qualitativamente diferem pouco entre si. Apesar deste fato, as importantes diferenças quantitativas que possuem se refletem no valor calculado de propriedades de interesse. Assim, com nossos cálculos poderemos obter estas variações de forma precisa e fornecer elementos para o refinamento destes potenciais.

As diferentes Hamiltonianas que consideramos simultaneamente nos cálculos estão associadas a cada um dos potenciais que queremos comparar. O primeiro potencial de interação utilizado foi o  $V_{pDJ}$  da equação (2.16). Nas outras duas Hamiltonianas os potenciais de interação usados foram  $V_{prDJ}$  e  $V_{hDJ}$  das equações (2.17) e (2.15) respectivamente. Este último potencial que depende do potencial de dois corpos HFD-B3-FCI1 foi exaustivamente considerado no capítulo anterior onde analisamos a importância de termos adicionais de três corpos.

Como já mencionamos e nossa notação deixa claro, em nossa análise dos potenciais *ab initio* de dois corpos o potencial interatômico inclui o potencial de três corpos  $V_3$  da Eq. (2.8). Finalmente incluímos também em nossa análise o potencial  $V_A$  da equação (2.7) proposto por Aziz e colaboradores em 1979. Este potencial já inclui de forma efetiva interações de três corpos e por esse motivo foi estudado sem considerar termos adicionais de ordem superior. Como no estudo das contribuições dos potenciais de três corpos, os resultados obtidos usando os diferentes potenciais de interação estão correlacionados e pequenas diferenças de energias, como as que resultam destas comparações, podem ser calculadas. Desta forma, o método de múltiplos pesos é a ferramenta adequada para o estudo comparativo dos diferentes potenciais.

## 6.1 Equação de estado para a fase líquida

As simulações utilizando o método de DMC com múltiplos pesos foram realizadas utilizando os mesmos procedimentos descritos no Capítulo 4. Para poder comparar a precisão dos potenciais considerados, construímos equações de estado na fase líquida para todos eles. Os cálculos foram realizados em oito densidades diferentes. As duas menores estão abaixo do valor da densidade de equilíbrio experimental [51],  $21.83 \text{ nm}^{-3}$ . Também realizamos cálculos perto desta densidade. A densidade mais alta em que estudamos o sistema de átomos de hélio como um líquido encontra-se acima da densidade experimental [51] de solidificação,  $25.970 \text{ nm}^{-3}$ .

O potencial de três corpos de Cohen e Murrell [26] foi incluído como parte do potencial de interação quando usamos os potenciais *ab initio* de dois corpos. Como já mencionamos, o único cálculo aonde utilizamos exclusivamente um potencial efetivo de dois corpos empregará o potencial  $V_A$ . As energias obtidas são comparadas com os valores experimentais na Tabela 6.1 e Figura 6.1. Na Tabela 6.2 apresentamos diferenças de energia entre alguns dos potenciais. É importante notar que as energias e suas diferenças, em uma dada densidade, foram calculadas de forma correlacionada usando o mesmo conjunto de configurações. Independentemente dos erros nas energias, os seus valores relativos são significativos. Nossos resultados mostram que as diferenças de energia calculadas entre os potenciais  $V_{pDJ}$  e  $V_{prDJ}$  possuem uma precisão

Tabela 6.1: Energias totais por átomo em unidades de  $K$  obtidas com os potenciais  $V_{pDJ}$ ,  $V_{prDJ}$ ,  $V_{hDJ}$  e o potencial de dois corpos  $V_A$  nas densidades dadas. Nas fases líquida e sólida os resultados foram obtidos com 108 partículas. Na última coluna mostramos dados experimentais ou valores obtidos através de uma equação de estado analítica ajustada a dados experimentais.

$\rho$ (nm <sup>-3</sup> )	$V_{pDJ}$	$V_{prDJ}$	$V_{hDJ}$	$V_A$	Exp.
<b>Líquido</b>					
19.64	-7.080 ± 0.008	-7.060 ± 0.008	-7.017 ± 0.008	-7.001 ± 0.008	-7.044 <sup>1</sup>
20.50	-7.154 ± 0.009	-7.133 ± 0.009	-7.086 ± 0.009	-7.071 ± 0.009	-7.123 <sup>1</sup>
21.86	-7.196 ± 0.008	-7.174 ± 0.008	-7.120 ± 0.008	-7.124 ± 0.008	-7.170 <sup>2</sup>
23.20	-7.151 ± 0.009	-7.128 ± 0.009	-7.062 ± 0.009	-7.050 ± 0.009	-7.114 <sup>3</sup>
24.01	-7.053 ± 0.009	-7.029 ± 0.009	-6.956 ± 0.009	-6.951 ± 0.009	-7.027 <sup>2</sup>
24.83	-6.910 ± 0.010	-6.885 ± 0.010	-6.805 ± 0.010	-6.842 ± 0.010	-6.893 <sup>3</sup>
25.33	-6.805 ± 0.011	-6.780 ± 0.011	-6.694 ± 0.011	-6.731 ± 0.011	-6.790 <sup>2</sup>
26.23	-6.558 ± 0.011	-6.532 ± 0.011	-6.437 ± 0.011	-6.515 ± 0.011	-6.556 <sup>1</sup>
<b>Sólido</b>					
29.34	-5.754 ± 0.009	-5.725 ± 0.009	-5.625 ± 0.009	-5.674 ± 0.009	-5.789 <sup>4</sup>
30.11	-5.527 ± 0.009	-5.497 ± 0.009	-5.390 ± 0.009		-5.56 <sup>5</sup>
31.50	-4.979 ± 0.009	-4.948 ± 0.009	-4.825 ± 0.009		-5.021 <sup>5</sup>
32.88	-4.263 ± 0.009	-4.231 ± 0.009	-4.085 ± 0.009		-4.317 <sup>4</sup>
33.54	-3.863 ± 0.009	-3.830 ± 0.009	-3.675 ± 0.009		-3.919 <sup>4</sup>
34.41	-3.241 ± 0.010	-3.207 ± 0.010	-3.040 ± 0.010		-3.32 <sup>5</sup>
35.27	-2.571 ± 0.010	-2.537 ± 0.010	-2.352 ± 0.010		-2.681 <sup>4</sup>

<sup>1</sup> Valor Extrapolado da Ref. [47].

<sup>2</sup> Valor Interpolado da Ref. [47].

<sup>3</sup> Valor Experimental da Ref. [47].

<sup>4</sup> Valor Interpolado da Ref. [48].

<sup>5</sup> Valor Experimental da Ref. [48].

Figura 6.1: Resultados teóricos e dados experimentais [47] (asteriscos) da energia de ligação em  $K$  para a fase líquida. Os quadrados e círculos representam resultados teóricos obtidos usando os potenciais  $V_{pDJ}$  e  $V_{prDJ}$  respectivamente. Os triângulos e triângulos invertidos representam resultados teóricos obtidos com os potenciais  $V_{hDJ}$  e  $V_A$ , respectivamente. Os símbolos são maiores que os erros estatísticos.

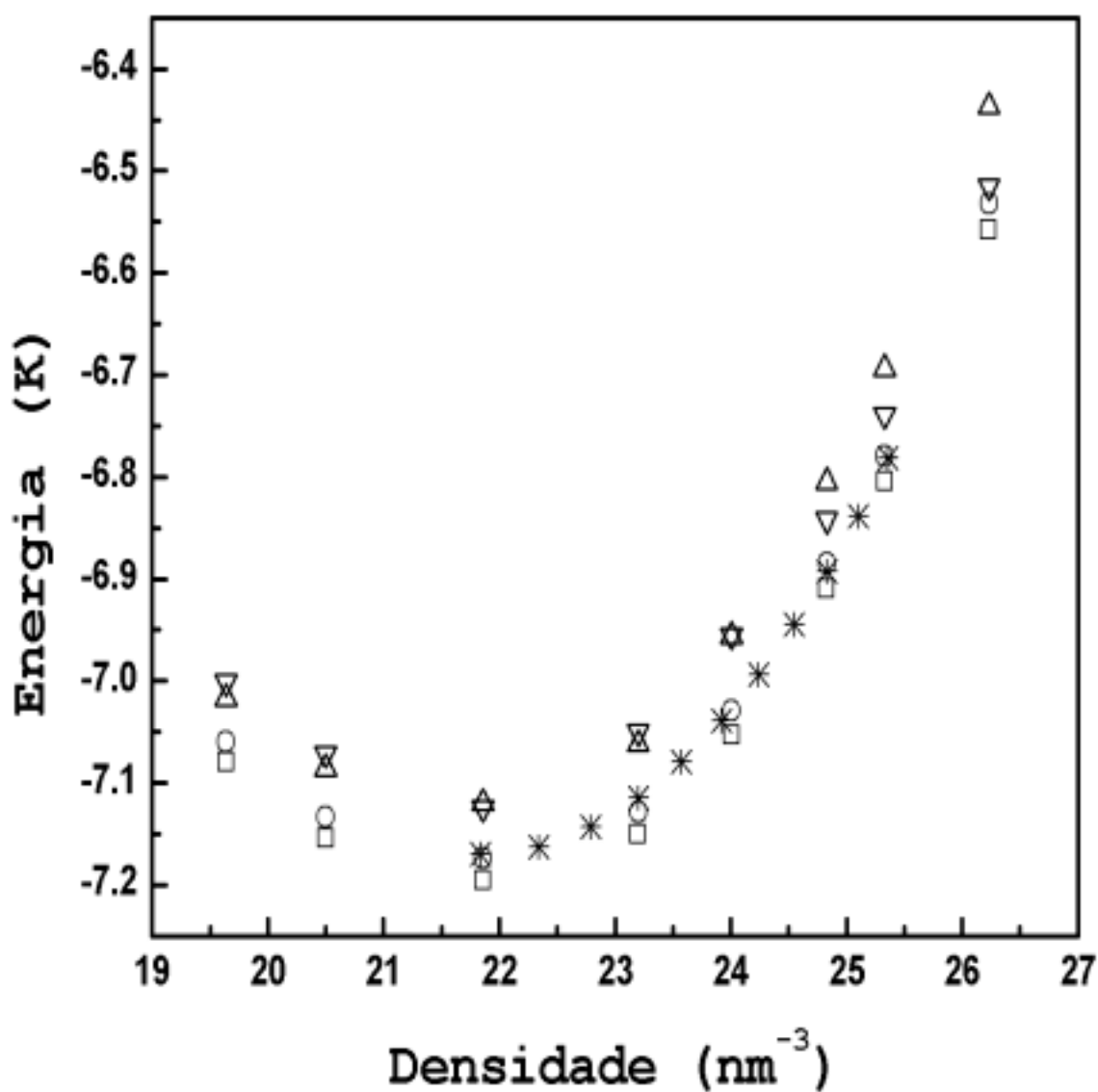


Tabela 6.2: Diferenças de energia entre potenciais de interação em unidades de  $K$  obtidas nas densidades dadas. Na última coluna mostramos a diferença relativa entre os resultados obtidos com o potencial  $V_{prDJ}$  e os valores experimentais da Tabela 6.1.

$\rho$ (nm <sup>-3</sup> )	$E^{(pDJ)} - E^{(prDJ)}$	$E^{(prDJ)} - E^{(hDJ)}$	$\frac{E^{(prDJ)} - E^{(Exp)}}{E^{(Exp)}}$
<b>Líquido</b>			
19.64	-0.01981 ± 0.00001	-0.043 ± 0.003	0.0023
20.50	-0.02063 ± 0.00001	-0.047 ± 0.002	0.0014
21.86	-0.02195 ± 0.00001	-0.054 ± 0.003	0.0006
23.20	-0.02322 ± 0.00001	-0.066 ± 0.002	0.0020
24.01	-0.02403 ± 0.00001	-0.073 ± 0.003	0.0003
24.83	-0.02483 ± 0.00001	-0.080 ± 0.002	-0.0012
25.33	-0.02526 ± 0.00001	-0.086 ± 0.003	-0.0015
26.23	-0.02608 ± 0.00001	-0.095 ± 0.003	-0.0037
<b>Sólido</b>			
29.34	-0.02909 ± 0.00001	-0.100 ± 0.003	-0.011
30.11	-0.02975 ± 0.00001	-0.107 ± 0.003	-0.011
31.50	-0.03099 ± 0.00001	-0.123 ± 0.002	-0.015
32.88	-0.03222 ± 0.00001	-0.146 ± 0.003	-0.020
33.54	-0.03278 ± 0.00001	-0.155 ± 0.002	-0.023
34.41	-0.03356 ± 0.00001	-0.167 ± 0.002	-0.034
35.27	-0.03432 ± 0.00001	-0.185 ± 0.002	-0.054

de duas ordens de grandeza maior que a quantidade similar calculada entre este último e o potencial  $V_{hDJ}$ . Isto é mais uma evidência da eficiência de nosso método, já que os potenciais  $V_p$  e  $V_{pr}$  diferem só pelo efeito de retardamento incorporado neste último, *cf.* Tabela 6.1. O retardamento deixa o potencial  $V_{pr}$  menos atrativo.

O acordo entre os cálculos que consideram o potencial  $V_{prDJ}$  na Hamiltoniana de interação e os dados experimentais é notável, como podemos conferir na Tabela 6.1. No Apêndice D discutimos a interpolação feita dos valores experimentais. Notemos que nas densidades 21.86, 24.01, 24.83 e 25.33 nm<sup>-3</sup>, os valores calculados com o potencial  $V_{prDJ}$  não diferem dos valores experimentais por mais de um desvio padrão. Nas outras densidades, com exceção da mais alta, esta diferença não é maior que duas vezes o desvio padrão.

Nas densidades mais altas consideradas, o potencial  $V_{pDJ}$  fornece energias de ligação que estão de acordo dentro das incertezas estatísticas com os valores experimentais, *cf.* Tabela 6.1. Na densidade 23.20 nm<sup>-3</sup> e densidades mais baixas com este potencial, não temos mais um acordo entre os resultados teóricos e o experimento. Este potencial é demasiadamente atrativo na descrição do sistema. Em todas as densidades, com exceção da densidade mais alta, a diferença entre os resultados usando o potencial  $V_{pDJ}$  e os dados experimentais são maiores que os valores correspondentes calculados usando o potencial  $V_{prDJ}$ .

No nível de precisão com que trabalhamos, o potencial  $V_{hDJ}$  não foi capaz de reproduzir resultados experimentais em nenhuma das densidades consideradas. É sabido que o potencial  $V_A$  [53] possui pequenas inconsistências e que inclui de forma efetiva algumas das interações de três corpos dos sistemas de hélio. Nossos resultados estão em acordo com este fato. Embora na densidade 21.86 nm<sup>-3</sup> e nas densidades mais altas este potencial forneça energias de ligação mais baixas que aquelas obtidas usando o potencial  $V_{hDJ}$ , também com uma parte repulsiva da forma de Hartree-Fock, nas outras densidades a situação é revertida com o último potencial fornecendo energias menores às obtidas com o potencial  $V_A$ . Comparado com o experimento estes potenciais não são suficientemente atrativos. Nossos resultados obtidos com o potencial  $V_A$  estão em acordo, dentro dos erros estatísticos, com aqueles publicados previamente [2]. A



inclusão deste potencial em nossos cálculos permite formarmos uma idéia de como resultados obtidos com o mesmo mudariam com a adoção de um dos novos potenciais.

## 6.2 Equação de estado para a fase sólida

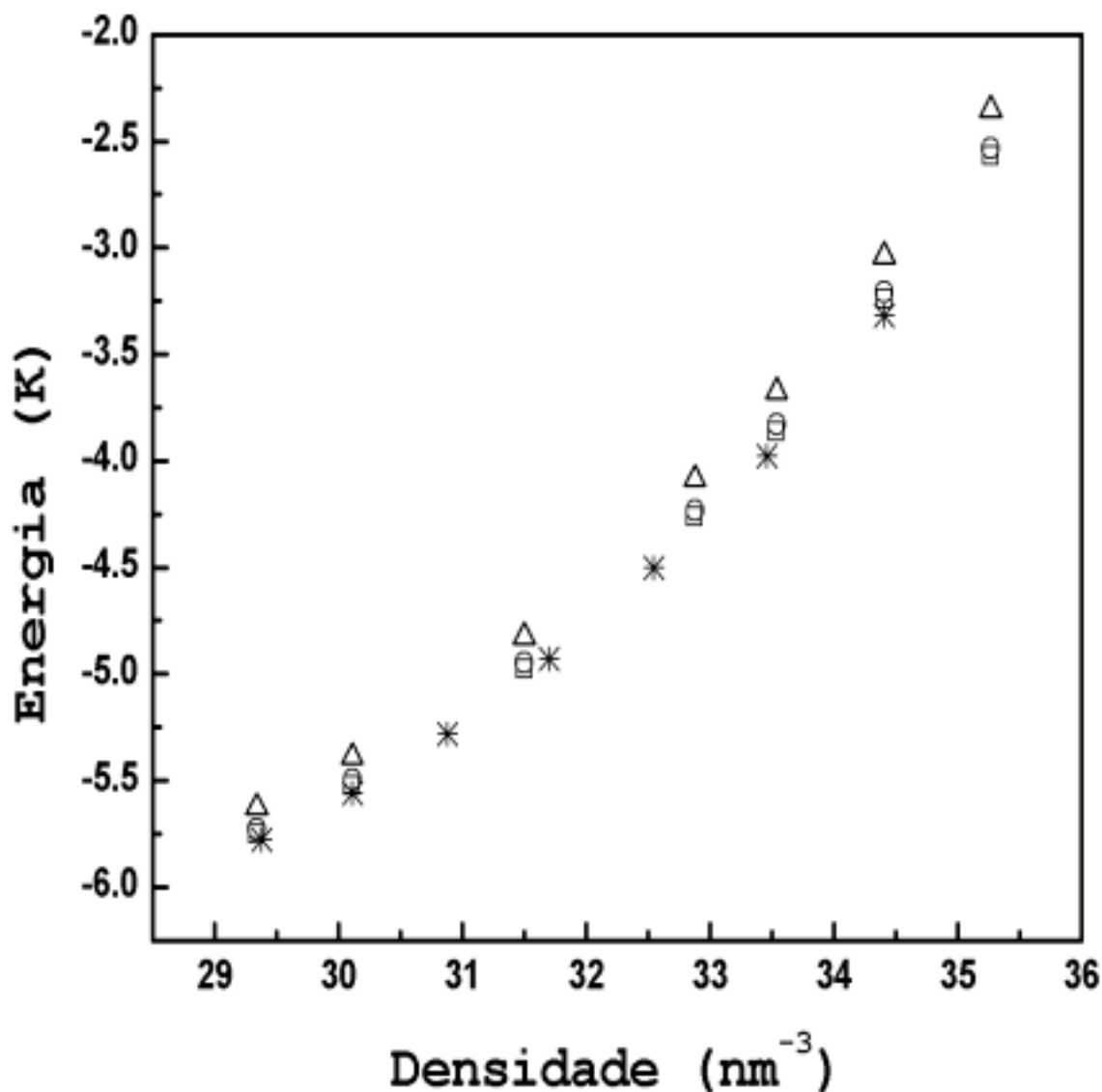
Para a fase sólida também construímos equações de estado para todos os potenciais *ab initio* considerados. Os resultados são apresentados na Tabela 6.1 e na Figura 6.2. No nível de precisão de nossos cálculos, nenhum dos potenciais forneceu resultados que estejam de acordo, dentro das incertezas estatísticas, com os valores experimentais. Independentemente deste fato, resultados mais próximos aos experimentais foram obtidos com o potencial  $V_{pDJ}$ . Todos os potenciais de dois corpos considerados junto ao potencial de três corpos de Cohen-Murrell fornecem energias que são muito altas. Como já poderíamos ter esperado, as dificuldades associadas aos termos de ordem superior nos potenciais de interação aparecem de uma forma mais clara na fase sólida e a medida que a densidade aumenta.

Embora pequenas inconsistências nos potenciais de dois corpos no potencial de interação dos sistemas de hélio possam existir, não acreditamos que sejam as principais responsáveis pelas discrepâncias encontradas entre nossos resultados e os dados experimentais. É possível que as interações de três corpos, muito menos conhecidas, sejam as maiores responsáveis. Seria portanto interessante dispormos de formas analíticas mais elaboradas para a descrição das interações de ordem superior a fim de verificarmos esta conjectura. Assim, acreditamos que os maiores esforços no aprimoramento da descrição das interações do sistema devem estar apontados na direção dos termos de ordem superior. Na Tabela 6.1 apresentamos ainda o resultado para a energia de ligação para uma só densidade quando usamos o potencial  $V_A$ .

## 6.3 Transição sólido-líquido

Valores experimentais para a energia de ligação de um sistema de átomos de  $^4\text{He}$  são bem conhecidos [47, 48]. Como já mencionamos, empregamos estes dados para ajustar funções analíticas de estado nas fases sólida e líquida da forma da equação (5.1). Usamos também esta

Figura 6.2: Resultados teóricos e dados experimentais [48] (asteriscos) da energia de ligação em  $K$  para a fase sólida. Os quadrados e círculos representam resultados teóricos obtidos usando os potenciais  $V_{pDJ}$  e  $V_{prDJ}$  respectivamente. Os triângulos representam resultados teóricos obtidos com o potencial  $V_{hDJ}$ . Os símbolos são maiores que os erros estatísticos.



função analítica para ajustar nossos valores teóricos obtidos nas fases sólida e líquida com os potenciais  $V_{pDJ}$ ,  $V_{prDJ}$ ,  $V_{hDJ}$  e  $V_A$ . Os parâmetros destas curvas são mostrados na Tabela 6.3. Existem na literatura outras funções analíticas usadas para o ajuste de resultados teóricos e experimentais. Uma pequena discussão da escolha da função da equação (5.1) para o ajuste de nossos resultados pode ser encontrada no Apêndice D.

Como podemos ver da Tabela 6.3, as diferenças entre as densidades de equilíbrio usando as equações de estado analíticas dos potenciais  $V_{pDJ}$ ,  $V_{prDJ}$  e  $V_{hDJ}$  e aquelas obtidas do ajuste dos dados experimentais ES-Exp foram 0, 0.07 e 0.6% respectivamente. Notamos que o melhores resultados foram obtidos usando os potenciais  $V_{pDJ}$  e  $V_{prDJ}$ . Ambos resultados estão dentro de seus erros estatísticos em excelente acordo com o valor calculado da ES-Exp e também com o valor experimental para a densidade de equilíbrio de Berthold [51]; outro valor próximo é reportado na Ref. [47]. É interessante notar que nossos resultados para a densidade de equilíbrio esta em acordo, seja com o valor obtido do nosso ajuste da equação de estado com dados experimentais, seja com o valor experimental publicado [51]. Entretanto, o valor de Berthold,  $21.834 \text{ nm}^{-3}$ , não esta em acordo com aquele obtido usando a ES-Exp, apesar da diferença de apenas 0.06% entre estes valores.

As equações de estado analíticas para as fases líquida e sólida, usando os potenciais  $V_{pDJ}$  e  $V_{prDJ}$ , são apresentadas junto com os dados experimentais nas Figuras 6.3 e 6.4 respectivamente. Vemos claramente como na fase líquida a equação de estado analítica usando o potencial  $V_{prDJ}$  compara-se excelentemente com os dados experimentais. As equações de estado analíticas para a fase sólida dos potenciais  $V_{pDJ}$  e  $V_{prDJ}$  estão pouco acima dos valores experimentais. Notar a diferença de escala nos dois gráficos.

Pequenas diferenças entre os valores dos parâmetros do ajuste das equações de estado analíticas, envolvendo o potencial  $V_{hDJ}$  nas Tabelas 6.3 e 5.3, são devidas exclusivamente à quantidade de pontos utilizados no ajuste e do fato de estarmos utilizando resultados de simulações diferentes. Porém o acordo entre ambas é muito bom dentro das incertezas estatísticas.

O cálculo das densidades de liquefação e solidificação foram realizadas mediante a construção

Tabela 6.3: *Parâmetros do ajuste das equações de estado para as fases líquida e sólida usando as energias de ligação calculadas para os respectivos potenciais. ES-Exp denota os parâmetros do ajuste dos valores experimentais da energia de ligação (ver Apêndice D). Na última linha, para a fase líquida, damos valores experimentais das correspondentes quantidades. As unidades de  $E_0$ ,  $A$  e  $B$  estão expressos em  $K$ .*

Potencial	$\rho_0$ (nm <sup>-3</sup> )	$E_0$	$A$	$B$
<b>Líquido</b>				
$V_{pDJ}$	$21.820 \pm 0.019$	$-7.200 \pm 0.002$	$13.31 \pm 0.25$	$12.2 \pm 1.7$
$V_{prDJ}$	$21.804 \pm 0.019$	$-7.178 \pm 0.002$	$13.27 \pm 0.25$	$12.1 \pm 1.7$
$V_{hDJ}$	$21.681 \pm 0.017$	$-7.124 \pm 0.002$	$13.27 \pm 0.22$	$11.4 \pm 1.7$
$V_A$	$21.683 \pm 0.022$	$-7.117 \pm 0.004$	$13.42 \pm 0.37$	$1.1 \pm 2.1$
ES-Exp <sup>1</sup>	$21.820 \pm 0.004$	$-7.1701 \pm 0.0001$	$13.449 \pm 0.086$	$7.82 \pm 0.30$
Exp.	$21.834^2$	$-7.170^3$		
<b>Sólido</b>				
$V_{pDJ}$	$25.68 \pm 0.14$	$-6.221 \pm 0.019$	$21.0 \pm 1.9$	$13.9 \pm 1.8$
$V_{prDJ}$	$25.69 \pm 0.14$	$-6.192 \pm 0.019$	$21.2 \pm 1.9$	$13.8 \pm 1.8$
$V_{hDJ}$	$25.77 \pm 0.16$	$-6.100 \pm 0.022$	$23.0 \pm 1.9$	$12.5 \pm 1.9$
ES-Exp <sup>4</sup>	$26.02 \pm 0.70$	$-6.220 \pm 0.097$	$25.6 \pm 7.7$	$6.8 \pm 7.3$

<sup>1</sup> Ajustado com os dados da Ref. [47].

<sup>2</sup> Referência [51].

<sup>3</sup> Referência [47].

<sup>4</sup> Ajustado com os dados da Ref. [48].

Figura 6.3: Equações de estado analíticas para a fase líquida usando os potenciais  $V_{pDJ}$  (linha tracejada) e  $V_{prDJ}$  (linha contínua). Os círculos representam dados experimentais [47].

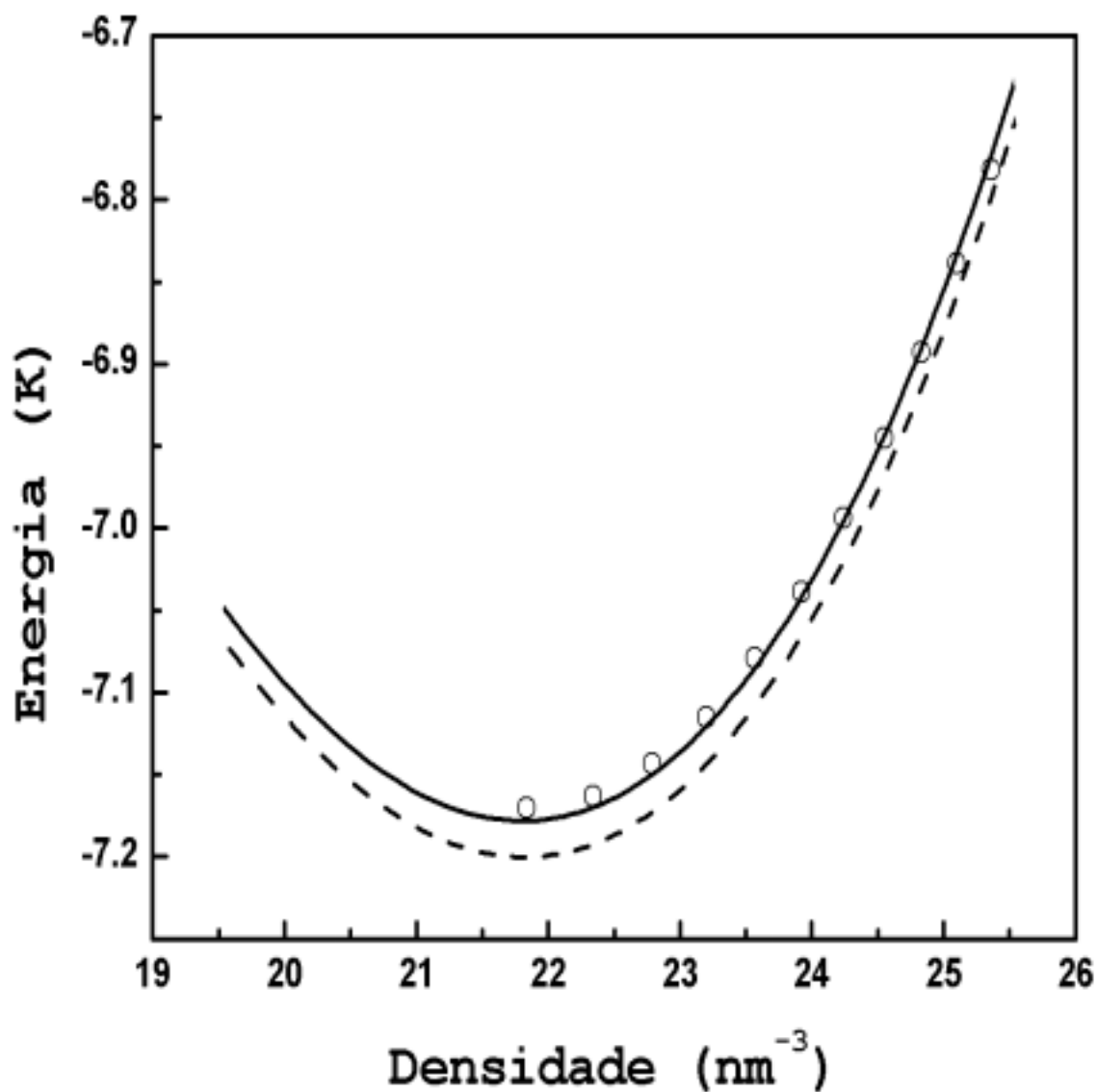
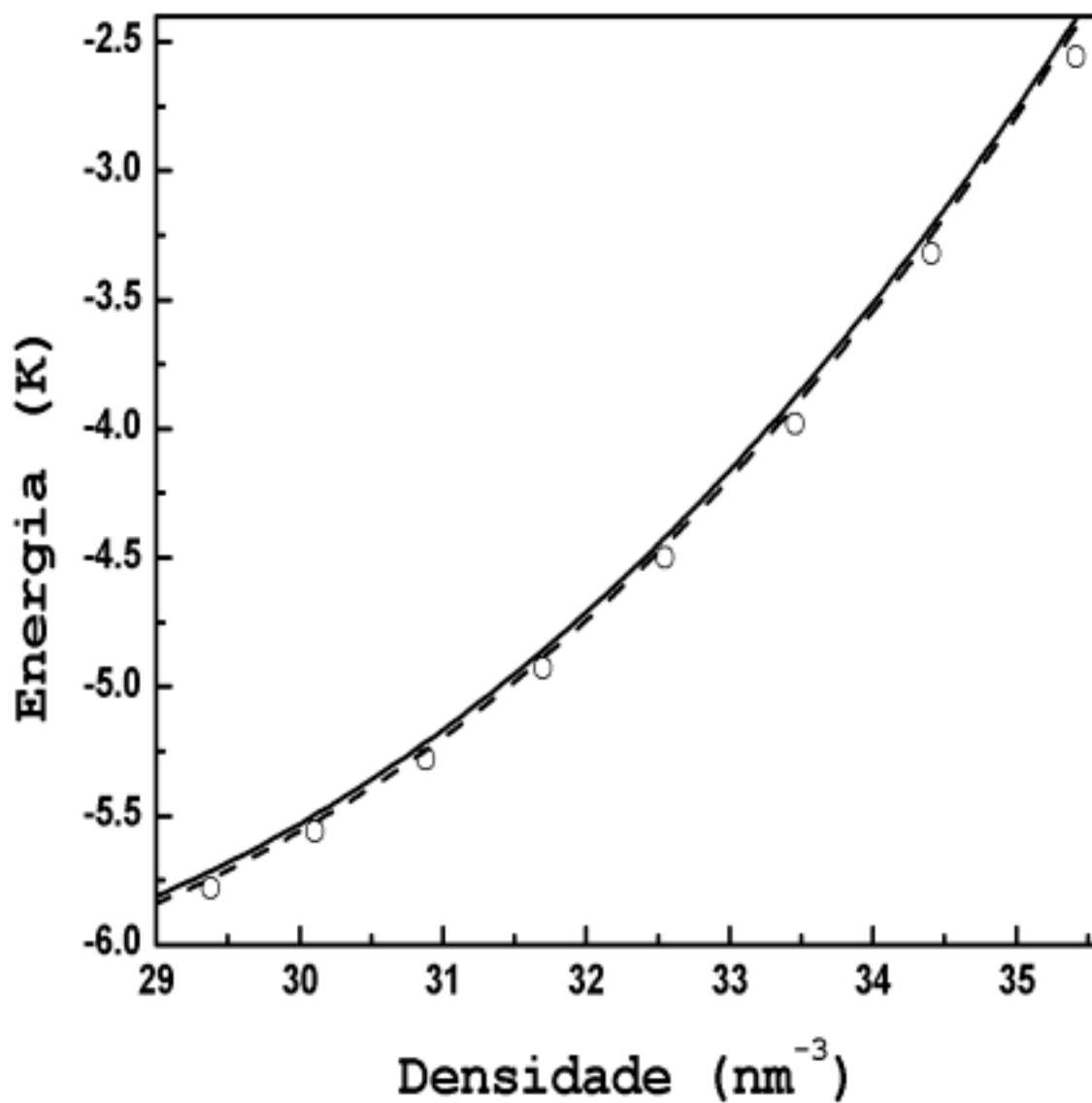


Figura 6.4: Equações de estado analíticas para a fase sólida usando os potenciais  $V_{pDJ}$  (linha tracejada) e  $V_{prDJ}$  (linha contínua). Os círculos representam dados experimentais [48].



da dupla tangente de Maxwell usando as equações de estado analíticas para as fases líquidas e sólidas. Os resultados para as densidades de solidificação e liquefação que envolvem os potenciais  $V_{pDJ}$ ,  $V_{prDJ}$  e  $V_{hDJ}$  são apresentadas na Tabela 6.4 juntamente com valores obtidos da ES-Exp e da experiência. As diferenças nas densidades de solidificação e liquefação envolvendo o potencial  $V_{hDJ}$  nas Tabelas 6.4 e 5.4 são devidas às mesmas razões que acabamos de discutir. O acordo entre as grandezas calculadas é excelente dentro das incertezas estatísticas. Para a densidade de solidificação encontramos excelente acordo entre os valores obtidos usando a ES-Exp e aquelas de nossos resultados. O acordo se mantém quando comparamos estes resultados com o valor experimentalmente aceito para a densidade de solidificação da Tabela 6.4. É importante dizer que no nível de precisão em que trabalhamos, os resultados para a densidade de solidificação usando os potenciais  $V_{pDJ}$  e  $V_{prDJ}$  são idênticos. Este valor é o melhor que obtivemos. Valor similar para a densidade de solidificação experimental pode ser encontrado na Ref. [54].

O valor experimental para a densidade de liquefação determinada por Edwards ( $28.568 \text{ nm}^{-3}$ ) e Driessen ( $28.677 \text{ nm}^{-3}$ ) estão em acordo dentro dos erros estatísticos com aquele obtido usando a ES-Exp. Este também é o caso quando realizamos uma comparação destes valores com aqueles obtidos com os diferentes potenciais utilizados. O resultado para a densidade de liquefação mais próximo ao valor experimental foi atingido com o potencial  $V_{hDJ}$ . Os potenciais  $V_{pDJ}$  e  $V_{prDJ}$  forneceram o mesmo valor para a densidade de liquefação.

## 6.4 Outras propriedades

Podemos usar as equações de estado analíticas definidas na Seção 6.3 para calcular outras propriedades do hélio líquido na densidade de equilíbrio  $\rho_0$ . Calculamos a compressibilidade isotérmica  $K$

$$K(\rho) = \frac{1}{\rho} \left[ \frac{\partial \rho}{\partial P} \right]_T, \quad (6.1)$$

aonde a pressão  $P$  esta definida como

Tabela 6.4: Densidades de liquefação ( $\rho_l$ ) e solidificação ( $\rho_s$ ) em  $\text{nm}^{-3}$  obtidas usando a construção da dupla tangente de Maxwell para os respectivos potenciais e valores experimentais da energia de ligação. Nas últimas três linhas mostramos valores experimentais publicados na literatura.

Potencial	$\rho_s$	$\rho_l$
$V_{pDJ}$	$25.98 \pm 0.18$	$28.98 \pm 0.18$
$V_{prDJ}$	$25.98 \pm 0.18$	$28.98 \pm 0.18$
$V_{hDJ}$	$25.90 \pm 0.21$	$28.91 \pm 0.22$
<b>Valores Experimentais</b>		
ES-Exp	$26.02 \pm 0.40$	$28.88 \pm 0.43$
Ref. [51]	$25.970 \pm 0.005$	—
Ref. [48]	—	28.568
Ref. [52]	—	28.677



$$P(\rho) = \rho^2 \left( \frac{\partial E}{\partial \rho} \right). \quad (6.2)$$

Calculamos também a velocidade do som  $c$

$$c(\rho) = \left[ \frac{1}{mK\rho} \right]^{1/2}. \quad (6.3)$$

Nesta última expressão,  $m$  denota a massa do átomo de hélio. Os resultados são apresentados na Tabela 6.5.

Vemos da Tabela 6.5 que os resultados obtidos para a pressão dependem fortemente do valor da densidade de equilíbrio utilizada. Os resultados para a pressão obtidos com os potenciais  $V_{pDJ}$  e  $V_{prDJ}$  estão de acordo, dentro dos erros estatísticos, com o valor nulo que esperaríamos obter. Os potenciais  $V_{hDJ}$  e  $V_A$  não reproduzem este comportamento. Todos os resultados para a compressibilidade isotérmica apresentados na Tabela 6.5 estão em excelente acordo entre si dentro das incertezas estatísticas. Para a velocidade do som, o valor da ES-Exp é somente 0.4% maior ao obtido usando o potencial  $V_{prDJ}$ , nosso melhor resultado. Além deste resultado, aquele obtido com o potencial  $V_{pDJ}$  também concorda com o valor de ES-Exp. O potencial  $V_A$  produz um resultado para a velocidade do som que concorda com o valor experimental da Ref. [55]. Valor experimental que entretanto não concorda com o valor obtido da ES-Exp. Chamamos atenção ao fato de que todas estas quantidades dependem somente da curvatura da equação de estado analítica empregada na fase líquida.

Os valores destas quantidades também foram calculados autoconsistentemente, *i.e.*, calculados nas densidades de equilíbrio  $\rho_0$  obtidas diretamente das equações de estado analíticas da Tabela 6.3. Estes resultados estão apresentados na Tabela 6.6. Vemos que em linhas gerais os resultados obtidos considerando a ES-Exp e os diferentes potenciais de interação são mais homogêneos. Os resultados obtidos com os potenciais  $V_{pDJ}$ ,  $V_{prDJ}$ ,  $V_{hDJ}$  e  $V_A$  para a compressibilidade isotérmica estão em acordo, dentro dos erros estatísticos, com os valores obtidos da ES-Exp e da Ref. [55]. O preciso valor experimental para a velocidade do som (238.30 m/s), Tabelas 6.5 e 6.6, não concorda, dentro dos erros estatísticos, com os valores obtidos

Tabela 6.5: Valores da compressibilidade isotérmica  $K$  ( $\text{atm}^{-1}$ ), pressão  $P$  ( $\text{atm}$ ) e velocidade do som  $c$  ( $\text{m/s}$ ) calculados na densidade de equilíbrio experimental,  $21.834 \text{ nm}^{-3}$ , usando as equações de estado analíticas para os respectivos potenciais e energias de ligação experimentais. Na última linha apresentamos dados experimentais.

Potencial	$K$	$P$	$c$
$V_{pDJ}$	$0.0126 \pm 0.0002$	$0.050 \pm 0.060$	$235.67 \pm 0.45$
$V_{prDJ}$	$0.0126 \pm 0.0002$	$0.107 \pm 0.060$	$235.86 \pm 0.45$
$V_{hDJ}$	$0.0122 \pm 0.0002$	$0.566 \pm 0.063$	$240.23 \pm 0.52$
$V_A$	$0.0121 \pm 0.0003$	$0.561 \pm 0.085$	$239.83 \pm 0.70$
ES-Exp	$0.01245 \pm 0.00008$	$0.051 \pm 0.017$	$236.81 \pm 0.23$
Exp	$0.0123^1$	—	$238.30^2$

<sup>1</sup> Valor calculado com a equação (6.3) usando dados experimentais da Referência [55].

<sup>2</sup> Referência [55].

Tabela 6.6: Valores da compressibilidade isotérmica  $K$  ( $\text{atm}^{-1}$ ) e velocidade do som  $c$  ( $\text{m/s}$ ) avaliadas nas respectivas densidades de equilíbrio calculadas  $\rho_0$  ( $\text{nm}^{-3}$ ) para cada potencial considerado e energias de ligação experimentais. Na última linha apresentamos dados experimentais.

Potencial	$\rho_0$	$K$	$c$
$V_{pDJ}$	$21.820 \pm 0.019$	$0.0126 \pm 0.0003$	$235.17 \pm 0.55$
$V_{prDJ}$	$21.804 \pm 0.019$	$0.0127 \pm 0.0003$	$234.79 \pm 0.55$
$V_{hDJ}$	$21.681 \pm 0.017$	$0.0128 \pm 0.0003$	$234.79 \pm 0.60$
$V_A$	$21.683 \pm 0.022$	$0.0126 \pm 0.0003$	$236.12 \pm 0.78$
ES-Exp	$21.820 \pm 0.004$	$0.0125 \pm 0.0001$	$236.38 \pm 0.26$
Exp	$21.834^1$	$0.0123^2$	$238.30^3$

<sup>1</sup> Referência [51].

<sup>2</sup> Valor calculado com a equação (6.3) usando dados experimentais da Referência [55].

<sup>3</sup> Referência [55].

da ES-Exp. Nossos resultados teóricos para a velocidade do som concordam com o resultado obtido da ES-Exp, porém não com aquele da Ref. [55]. Parece que o ajuste das energias de ligação a uma equação de estado analítica para o cálculo desta quantidade não é a forma mais adequada para obtê-la. Na literatura [49], já se realizou o ajuste de uma equação de estado analítica usando dados experimentais da velocidade do som. Os resultados para as energias de ligação, que podem desta forma serem calculados a partir da equação de estado, não são muito satisfatórios quando comparados com valores experimentais [47] precisos. As diferenças encontradas são similares as obtidas na nossa comparação da velocidade do som obtida com a ES-Exp e o valor experimental da Ref. [55]. Independentemente deste fato, o cálculo da velocidade do som como feito, fornece uma estimativa razoável desta quantidade.

## 6.5 Discussão

As propriedades das fases líquidas e sólidas dos sistemas de átomos de hélio foram pesquisadas usando três potenciais diferentes de interação *ab initio* de dois corpos junto com o potencial de três corpos de Cohen e Murrell. Também consideramos o potencial  $V_A$  em nossa análise. A razão de considerarmos este potencial é que existe uma grande quantidade de trabalhos que o usam, e é interessante comparar resultados obtidos usando este potencial com aqueles obtidos via potenciais *ab initio* modernos. Este estudo foi realizado usando nossa extensão do método de DMC o qual nos permitiu realizar análises comparativas entre todos os potenciais considerados com uma excelente precisão.

A determinação do melhor potencial a ser empregado em estudos computacionais dos sistemas de átomos de hélio não é uma tarefa imediata. Isto no sentido de que nem todas as propriedades são melhor descritas usando um único potencial de interação. No caso das energias de ligação, nossos resultados favorecem o potencial  $V_{prDJ}$  na fase líquida. Este potencial dentro dos erros estatísticos reproduz os dados experimentais. Para a fase sólida o potencial  $V_{pDJ}$  fornece energias de ligação que são as mais próximas aos valores experimentais mas sem haver concordância dentro dos erros estatísticos. Os potenciais  $V_{prDJ}$  e  $V_{hDJ}$  fornecem energias

de ligação ligeiramente maiores que aquelas devidas ao potencial  $V_{pDJ}$ .

Os resultados para a densidade de equilíbrio nos mostra que no geral esta propriedade do sistema esta sendo bem descrita usando um potencial moderno de interação de dois corpos junto com o potencial de três corpos da Ref. [26]. Sabemos que interações de ordem superior aumentam de uma forma consistente o acordo dos valores calculados da densidade de equilíbrio com o experimento. Os potenciais  $V_{prDJ}$  e  $V_{pDJ}$  fornecem resultados que estão em excelente acordo com o experimento. O resultado obtido com o potencial  $V_{hDJ}$  mostra que esta propriedade não esta tão bem descrita por este potencial.

Para as densidades de liquefação e solidificação temos excelentes resultados. Se comparamos nossos resultados da densidade de solidificação com valores experimentais publicados vemos que todos os potenciais de interação usados foram capazes de prever a densidade de solidificação experimental de  $25.970 \text{ nm}^{-3}$ . No nível de precisão do trabalho, os resultados obtidos com os potenciais  $V_{pDJ}$  e  $V_{prDJ}$  são idênticos. Este valor da densidade de solidificação foi o melhor obtido.

O valor da densidade experimental de liquefação,  $28.677 \text{ nm}^{-3}$ , foi também reproduzido pelos potenciais modernos *ab initio* de interação. O melhor resultado foi atingindo com o potencial  $V_{hDJ}$ . Todos os potenciais considerados fornecem resultados que estão também em acordo com aqueles obtidos através da ES-Exp. O fato de nossas equações de estado na fase sólida apresentarem valores de energia superiores aos experimentais seguramente se reflete nas avaliações das densidades de liquefação e solidificação. Realizando uma análise do desvio quadrático médio de nossos resultados das densidades de solidificação e liquefação com os respectivos valores experimentais, podemos dizer que os melhores resultados foram obtidos usando o potencial  $V_{hDJ}$ .

Comparamos ainda nossos resultados para a pressão, compressibilidade isotérmica e velocidade do som com valores experimentais. Em geral, os resultados usando os potenciais  $V_{pDJ}$  e  $V_{prDJ}$  para todas estas propriedades estão em excelente acordo com os valores obtidos da ES-Exp. Contudo, um melhor resultado para a pressão foi obtido usando o potencial  $V_{pDJ}$ .

Este valor encontra-se apenas a um desvio padrão do resultado obtido através da ES-Exp. Os potenciais  $V_{hDJ}$  e  $V_A$  produzem uma compressibilidade isotérmica que concorda com o valor experimental e o resultado obtido da ES-Exp.

É o nosso parecer que o melhor potencial de dois corpos para ser usado em estudos computacionais dos sistemas de átomos de hélio é o potencial  $V_{pr}$ . Este potencial, em conjunto com a interação de três corpos de Cohen e Murrell, fornece energias de ligação para a fase líquida, pressão, compressibilidade isotérmica e velocidade do som que estão em excelente acordo com os dados experimentais e os valores obtidos da ES-Exp; a única exceção foi o valor experimental para velocidade do som que não conseguimos reproduzir. Além disto, os valores das densidades de equilíbrio, solidificação e liquefação estão em acordo com aquelas obtidas usando a ES-Exp e reproduzem os valores experimentais. Mais investigação é necessária para entender as diferenças encontradas entre os valores calculados e experimentais da energia de ligação na fase sólida. Estas discrepâncias possivelmente são devidas aos termos de interação de ordem superior.

## Conclusões

---

O objetivo principal desta tese foi analisar quantitativamente como os diferentes potenciais de interação propostos na literatura modificam ou alteram a descrição das propriedades dos sistemas de átomos de hélio. Para este fim consideramos sistemas de átomos de hélio tanto nas fases líquida como sólida. Na primeira parte da tese estudamos como para um dado potencial *ab initio* de dois corpos (HFD-B3-FCI1) cada um dos termos do potencial de interação de três corpos, proposto por Cohen e Murrell, afetam a descrição das propriedades dos sistemas de hélio nas suas fases líquida e sólida. Cálculos das contribuições dos potenciais de Axilrod-Teller e do termo de troca permitiram analisar de uma forma precisa como estes termos modificavam a descrição de algumas das propriedades deste sistema.

A análise realizada nos permite afirmar que a inclusão das interações de três corpos são muito importantes para a correta caracterização das fases líquida e sólida nos sistemas de átomos de hélio. Estas interações, nas densidades mais baixas da fase líquida, são necessárias para a obtenção de um bom acordo com a experiência das energias de ligação e da densidade de equilíbrio. O reflexo destas interações em outras propriedades também é importante como nossa análise mostrou. Em particular pudemos observar que em densidades mais altas, e em particular na fase sólida, a interação de troca de três corpos não está bem representada no

potencial de Cohen e Murrell. Não ficando ainda excluída a possibilidade de inconsistências no próprio potencial de dois corpos. Fato que nos levou à segunda parte deste trabalho. Um êxito desta tese foi poder acompanhar, de forma clara e sem aproximações, como a inclusão gradual de termos de ordem superior fazem evoluir diversas quantidades de interesse.

A outra motivação desta tese foi a de determinar qual dos mais recentes potenciais de interação *ab initio* de dois corpos propostos na literatura conseguia descrever melhor os sistemas de átomos de hélio. A análise destes potenciais foi realizada considerando varias propriedades do sistema. As propriedades estudadas foram a energia de ligação, as densidades de equilíbrio, solidificação e liquefação, assim como também a pressão, compressibilidade isotérmica e velocidade do som. Os resultados destas quantidades nos levaram à conclusão de que o melhor potencial a ser usado nas simulações de átomos de hélio é o potencial  $V_{pr}$  em conjunto com o potencial de três corpos de Cohen e Murrell.

Uma dúvida pode surgir, da conclusão do último paragrafo, se consideramos o fato de que nenhum dos potenciais considerados foi capaz de reproduzir as energias de ligação experimentais para a fase sólida. Inclusive o potencial que nós consideramos o melhor fornece energias mais altas que o potencial  $V_p$ . Ainda assim acreditamos que o potencial  $V_{pr}$  é o melhor de todos os potenciais estudados devido a que assumimos que a precisão e as formas analíticas dos potenciais de interação de três corpos não chegaram ainda ao nível de precisão dos potenciais de interação *ab initio* de dois corpos, e que porém, as diferenças encontradas nas energias de ligação nos resultados desta tese podem ser devidas à falta de interações de ordem superior mais precisas. Nesta perspectiva, acreditamos que o potencial  $V_{pr}$  continue oferecendo a melhor descrição para as interações de dois corpos de um sistema de átomos de hélio. A baixas densidades na fase líquida o acordo obtido com a experiência de cálculos que utilizam este potencial interatômico é excelente.

Todas as análises realizadas nesta tese foram possíveis devido à extensão proposta por nós ao método de DMC. Esta extensão permitiu calcular de forma correlacionada, usando só um conjunto de configurações, as energias do sistema. Devido a esta correlação, foi possível calcular



pequenas diferenças entre as energias do sistema com pequenos erros estatísticos associados a elas. Desta forma conseguimos calcular, sem precisar da aproximação do cálculo extrapolado, que eventualmente pode ser feito de forma não perturbativa, as contribuições dos potenciais de Axilrod Teller e do termo de troca. Calculamos também de forma quantitativa como pequenas diferenças de energia de ligação e outras propriedades se manifestam ao empregarmos os diferentes potenciais *ab initio* considerados.

O método de múltiplos pesos que apresentamos nesta tese pode em princípio ser usado para calcular valores esperados  $\langle A \rangle$  de operadores locais  $A$ , operadores que dependem só das coordenadas e que podem ser incorporados na energia potencial. Nosso método pode também ser pensado como complementar ao método de campo finito em conjunto com DMC. Neste método um termo da forma  $(\delta A)$  é somado à Hamiltoniana do sistema e o valor de  $\langle A \rangle$  obtido determinando a inclinação de  $E(\delta)$  calculada em uma série de simulações independentes. Nosso método pode ser usado para calcular o conjunto  $\{E(\delta)\}$  em uma única simulação. Como os valores do conjunto  $\{E(\delta)\}$  vão estar correlacionados, a inclinação do gráfico  $E$  x  $\delta$ , o valor esperado  $\langle A \rangle$ , vai ser obtido com maior facilidade. Se a magnitude do valor esperado do operador  $A$  for pequena, como aqueles estudados nesta tese, a aproximação linear deve ter provavelmente muito ruído e seria necessário a utilização de um método como aquele que estamos propondo. Para operadores não locais, como a energia cinética, seria muito interessante analisar se é possível, dentro do método do campo campo finito [25], assumir que aproximadamente a difusão não mude de forma significativa para os diferentes valores de  $\delta$ . Se isto for verdade, então sempre seria vantajoso usar a aproximação linear em conjunto com nosso método.

Um das perspectivas de continuidade deste trabalho é a de estudar filmes de  $^4\text{He}$  sobre substratos de grafite, o que tem suscitado grande interesse na atualidade. Estes sistemas bidimensionais apresentam propriedades que se manifestam através de diagramas de fases bastante ricos. Os substratos de grafite, que estão ordenados em escalas atômicas de forma hexagonal, oferecem um potencial de interação para o hélio relativamente forte. Esta interação permite a absorção do hélio pelo grafite. Notemos que embora esta interação seja forte, é de curto

alcance na direção perpendicular à superfície do grafite. Diversas fases podem ser observadas a medida que aumentamos a densidade de hélio: fase fluida, sólida comensurável e incomensurável. A medida que estas camadas vão se formando, as interações He-He entre as diferentes camadas começam a competir com as interações C-He do substrato, o que dá origem às diferentes propriedades do sistema. O uso do melhor potencial He-He para descrever este sistema, assim como métodos precisos para o cálculo das suas propriedades, poderão trazer contribuições interessantes para o seu melhor entendimento.

# Bibliografia

---

- [1] R. A. Aziz, V. P. S. Nain, J. S. Carley, W. L. Taylor, and G. T. McConville, *J. Chem. Phys.* **70**, 4330 (1979).
- [2] M. H. Kalos, M. A. Lee, P. A. Whitlock, and G. V. Chester, *Phys. Rev. B* **24**, 115 (1981).
- [3] D. M. Ceperley and E. L. Pollock, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 351 (1986).
- [4] F. Luo, C. F. Giese, and W. R. Gentry, *J. Chem. Phys.* **104**, 1151 (1996).
- [5] W. Schollkopf and J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **104**, 1155 (1996).
- [6] R. A. Aziz, A. R. Janzen, and M. R. Moldover, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1586 (1995).
- [7] T. Korona, H. L. Williams, R. Bukowski, B. Jeziorski, and K. Szalewicz, *J. Chem. Phys.* **106**, 5109 (1997).
- [8] K. T. Tang and J. P. Toennies, *J. Chem. Phys.* **80**, 3726 (1984).
- [9] A. R. Janzen and R. A. Aziz, *J. Chem. Phys.* **107**, 914 (1997).
- [10] S. A. Vitiello, *Phys. Rev. B* **65**, 214516 (2002).
- [11] S. Moroni, F. Pederiva, S. Fantoni, and M. Boninsegni, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2650 (2000).

- 
- [12] S. A. Vitiello and K. E. Schmidt, Phys. Rev. B **60**, 12342 (1999).
- [13] B. M. Axilrod and E. Teller, J. Chem. Phys. **11**, 299 (1943).
- [14] Y. Muto, Proc. Phys. Math. Soc. Jpn. **17**, 629 (1943).
- [15] B. M. Axilrod, J. Chem. Phys. **19**, 724 (1951).
- [16] P. Rosen, J. Chem. Phys. **21**, 1007 (1953).
- [17] L. Jansen, Phys. Rev. **125**, 1798 (1962).
- [18] L. Jansen and E. Lombardi, Chem. Phys. Lett **1**, 33 (1967).
- [19] M. J. Elrod and R. J. Daykally, Chem. Rev. **94**, 1975 (1994).
- [20] J. A. Barker, in *Rare Gas Solids*, edited by M. L. Klein and J. A. Venables (Academic Press, New York, 1976).
- [21] K. F. Niebel and J. A. Venables, in *Rare Gas Solids*, edited by M. L. Klein and J. A. Venables (Academic Press, New York, 1976).
- [22] V. F. Lotrich and K. Szalewicz, Phys. Rev. Lett. **79**, 1301 (1997).
- [23] V. F. Lotrich and K. Szalewicz, J. Chem. Phys. **112**, 112 (2000).
- [24] P. A. Whitlock, D. M. Ceperley, G. V. Chester, and M. H. Kalos, Phys. Rev. B **19**, 5598 (1979).
- [25] P. Sandler, V. Buch, and D. C. Clary, J. Chem. Phys. **101**, 6353 (1994).
- [26] M. J. Cohen and J. N. Murrell, Chem. Phys. Lett **260**, 371 (1996).
- [27] A. Sarsa, K. E. Schmidt, and W. R. Magro, J. Chem. Phys. **113**, 1366 (2000).
- [28] G. H. Bauer, D. M. Ceperley, and N. Goldenfeld, Phys. Rev. B **61**, 9055 (2000).

- 
- [29] E. W. Draeger and D. M. Ceperley, Phys. Rev. Lett. **89**, 15301 (2002).
- [30] S. Y. Chang and M. Boninsegni, J. Chem. Phys. **115**, 2629 (2001).
- [31] L. W. Bruch and I. J. McGee, J. Chem. Phys. **59**, 409 (1973).
- [32] M. Boninsegni, C. Pierleoni, and D. M. Ceperly, Phys. Rev. Lett. **72**, 1854 (1994).
- [33] J. Boronat and J. Casulleras, Phys. Rev. B **49**, 8920 (1994).
- [34] S. Ujevic and S. A. Vitiello, J. Chem. Phys. **119**, 8482 (2003).
- [35] T. van Mourik and J. H. van Lenthe, J. Chem. Phys. **102**, 7479 (1995).
- [36] A. Thakkar, J. Chem. Phys. **75**, 4496 (1981).
- [37] A. Koide, W. J. Meath, and A. R. Allnatt, J. Phys. Chem. **86**, 1222 (1982).
- [38] D. M. Ceperley and H. J. Partridge, J. Chem. Phys. **84**, 820 (1986).
- [39] D. M. Bishop and J. Pipin, Int. J. Quantum Chem. **45**, 349 (1993).
- [40] N. C. Dutta, C. M. Dutta, and T. P. Das, Int. J. Quant. Chem. **4S**, 299 (1971).
- [41] D. M. Ceperley and M. H. Kalos, in *Monte Carlo Methods in Statistics Physics, Topics in Current Physics*, edited by K. Binder (Springer-Verlag, Berlin, 1979).
- [42] P. J. Reynolds, D. M. Ceperley, B. J. Alder, and W. A. Lester, J. Chem. Phys. **77**, 5593 (1982).
- [43] C. J. Umringar, M. P. Nightingale, and K. J. Runge, J. Chem. Phys. **99**, 2865 (1993).
- [44] R. Assaraf, M. Caffarel, and A. Khelif, Phys. Rev. E **61**, 4566 (2000).
- [45] D. M. Ceperley, M. H. Kalos, and J. L. Lebowitz, Macro-molecules **14**, 1472 (1981).
- [46] R. D. Murphy and J. A. Barker, Phys. Rev. A **3**, 1037 (1971).

- [47] R. de Bruyn Ouboter and C. N. Yang, *Physica. B.* **144**, 127 (1987).
- [48] D. O. Edwards and R. C. Pandorf, *Phys. Rev.* **140A**, 816 (1965).
- [49] R. A. Aziz and R. K. Pathria, *Phys. Rev. A* **7**, 809 (1973).
- [50] P. R. Roach, S. B. Ketterson, and C. W. Woo, *Phys. Rev. A* **2**, 543 (1970).
- [51] J. E. Berthold, H. N. Hanson, H. J. Maris, and G. M. Seidel, *Phys. Rev. B* **14**, 1902 (1976).
- [52] A. Driessen, E. van der Poll, and I. F. Silvera, *Phys. Rev. B* **33**, 3269 (1986).
- [53] A. R. Janzen and R. A. Aziz, *J. Chem. Phys.* **103**, 9626 (1995).
- [54] D. S. Greywall, *Phys. Rev. B* **18**, 2127 (1978).
- [55] B. M. Abraham, Y. Eckstein, J. B. Ketterson, M. Kuchnir, and P. R. Roach, *Phys. Rev. A* **1**, 250 (1970).

# Apêndices

---





## O algoritmo do programa

---

O motivo deste apêndice é esquematizar o funcionamento do nosso código computacional. As iterações do método de DMC começam com um conjunto inicial de configurações usualmente obtidas de um cálculo variacional. Os estados excitados presentes neste conjunto são filtrados realizando varias iterações do método até chegar a um equilíbrio onde as componentes dos estados excitados foram eliminadas. A iteração esquematizada na Figura A.1 é realizada uma vez atingido este equilíbrio. A iteração pode ser descrita da seguinte forma:

- 1) São dadas um conjunto de configurações.
- 2) Escolhe-se uma das configurações e deslocamos uma das partículas mediante a relação  $\mathbf{r} = \mathbf{r}' + \chi + D\Delta\tau\mathbf{F}(\mathbf{r}')$ , onde  $\chi$  são números aleatórios amostrados de uma Gaussiana de variância  $2D\Delta\tau$  e de média zero,  $\mathbf{F}(\mathbf{r}')$  é a força de arraste aplicada sobre a partícula. Isto corresponde à difusão imposta pela função de Green da equação (3.20).
- 3) Se o balanço detalhado da equação (3.25) é satisfeita a evolução é aceita, caso contrario a partícula permanece na sua posição inicial.
- 4) Após movimentar cada uma das partículas dentro de uma dada configuração, se atualizam os pesos usando a relação da equação (3.13).
- 5) Volta-se para o item 2 até todas as configurações terem sido consideradas

6) Se acumulam as quantidades de interesse.

7) Os itens 2-6 representam um passo do método de DMC e estes são repetidos até os erros das quantidades de interesse acumuladas sejam o suficientemente pequenas. Notemos que precisamos ajustar o valor de  $E_T$  para que o número de configurações usadas seja relativamente constante. As configurações (novas) que entram no item 2 são as resultantes da iteração anterior.

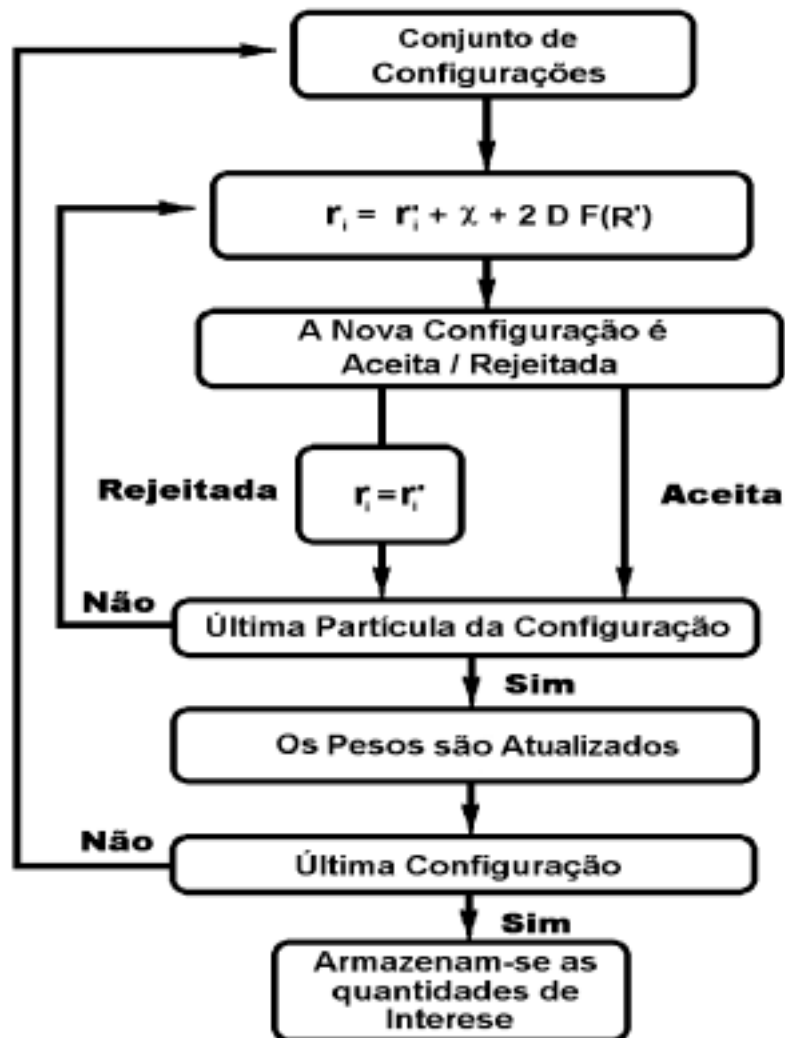


Figura A.1: Esquematização de um passo do método de difusão com Monte Carlo.

# B

## Condições de contorno

---

Para simular o hélio nas fases líquida e sólida nas densidades estudadas, utilizamos uma caixa de simulação com 64 ou 108 partículas. Como a idéia fundamental é conseguir descrever as características do hélio nas fases sólida e líquida mediante esta pequena caixa de simulação e tão reduzido número de partículas, usamos a aproximação padrão de fazer imagens periódicas da caixa de simulação. O resultado deste procedimento em duas dimensões esta esquematizado na Figura B.1. A simulação só é feita na caixa central, nas caixas imagens vão-se repetir os mesmos deslocamentos das partículas da caixa de simulação. Notemos que as dimensões da caixa de simulação deve ser ajustada de tal forma que a densidade das partículas no seu interior seja a densidade a ser estudada. Se uma partícula consegue sair da caixa de simulação, uma outra entra imediatamente dentro da caixa. Isto e feito pelo ingresso de uma partícula de uma caixa vizinha à caixa de simulação, desta forma o número de partículas na caixa de simulação permanece constante.

Este processo esta esquematizado na Figura B.1. Para verificar se uma partícula conseguiu sair da caixa de simulação e conseqüentemente outra entrou, usamos condições de contorno periódicas. Para exemplificar isto consideremos que após um deslocamento a partícula ocupa a posição  $(x, y, z)$ . Para verificar se a coordenada  $x (y, z)$  da partícula encontra-se dentro ou

Figura B.1: *Condições periódicas de contorno na simulação.*

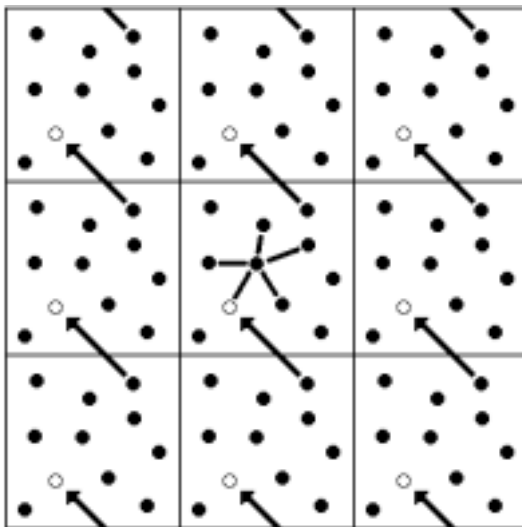
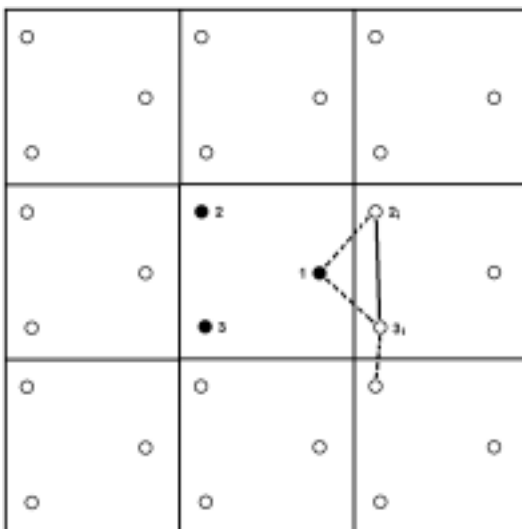


Figura B.2: *Condições de contorno de três corpos.*



fora da caixa utilizamos a função definida como

$$x = x + \frac{L_x}{2} \text{anint}(-2x/L_x) \quad (\text{B.1})$$

onde  $L_x$  representa o comprimento do lado  $x$  da caixa de simulação,  $\text{anint}$  é uma função da forma

$$\text{anint} = \begin{cases} 1, & \text{se } -2x/L_x > 1 \\ 0, & \text{se } -1 \leq -2x/L_x \leq 1 \\ -1, & \text{se } -2x/L_x < -1 \end{cases} \quad (\text{B.2})$$

A coordenada  $x$  ( $y, z$ ) se manterá inalterada se esta se encontrar dentro dos limites da caixa de simulação e será modificada caso encontrar-se fora, nesta situação as funções definidas acima recolocam a partícula no lugar adequado. Procedimento análogo é utilizado para as demais coordenadas.

Para considerar as interações de uma partícula com o resto delas dentro da caixa de simulação, centralizamos a partícula a estudar e consideramos uma esfera de radio  $L/2$  ao redor dela, sendo  $L$  o menor lado da caixa de simulação. Todas as partículas que se encontram dentro desta esfera vão ser consideradas para as interações da energia potencial. As contribuições para a energia potencial para interações fora desta esfera são consideradas mediante a correção de cauda da equação (4.6). Notemos que a condição da mínima imagem facilita a tarefa de encontrar todas as partículas que se encontram a uma distância menor a  $L/2$  da partícula na qual todas as interações vão se focalizar. Por exemplo, a Figura B.1 mostra como uma partícula na borda da caixa interage com partículas “fora” da caixa de simulação. Na realidade esta interação é realizada com partículas da mesma caixa de simulação usando a convenção de mínima imagem.

Para as interações de três corpos é preciso usar as condições periódicas das equações (4.1 ou B.1) e (4.2) para que o terceiro lado do triângulo da interação seja sempre corretamente calculado. Para visualizar melhor a situação consideremos a interação entre três partículas 1,

2 e 3, Figura B.2. A partícula 1 vai interagir com as partículas 2 e 3 formando um triângulo, mas notemos que a distância de interação entre a partícula 1 e as partículas 2 e 3 são maiores a  $L/2$ , estas duas distâncias são calculadas usando as imagens na caixa contígua. As linhas tracejadas na Figura B.2 são as distâncias calculadas usando a convenção de mínima imagem. Vemos que as distâncias  $D_{12_i}$  e  $D_{13_i}$  estão corretas, mas a convenção de mínima imagem calcula uma distância  $D_{2,3_i}$  que não é a correta para fechar o triângulo. As linhas contínuas são as calculadas usando a equação (4.1) junto com equação (4.2). Desta forma as três distâncias são calculadas de forma correta.

## Cálculo extrapolado

---

Em certos problemas é preciso calcular quantidades de interesse que não comutam com a Hamiltoniana do sistema. Nestes casos é necessário usar o chamado cálculo extrapolado para ter valores destas quantidades. A origem deste problema se encontra no fato de que a função de onda amostrada pelo método de DMC é  $f = \Psi_0 \Psi_G$  e não  $\Psi_0^2$ , sendo  $\Psi_0$  a função de onda desconhecida do estado fundamental do sistema e  $\Psi_G$  uma função tentativa conhecida, que é uma boa aproximação da função exata  $\Psi_0$  do sistema.

É definido o chamado estimador mixto como

$$\langle F \rangle_M = \langle \Psi_0 | F | \Psi_G \rangle = \frac{\int \Psi_0 F \Psi_G \, d\mathbf{R}}{\int \Psi_G \Psi_0 \, d\mathbf{R}} = \frac{\int \Psi_G \Psi_0 \frac{F \Psi_G}{\Psi_G} \, d\mathbf{R}}{\int \Psi_G \Psi_0 \, d\mathbf{R}}. \quad (\text{C.1})$$

Notemos que para o caso de  $F$  ser a Hamiltoniana do sistema, o estimador mixto fornece a energia fundamental do sistema

$$\langle H \rangle_M = \frac{\int \Psi_0 H \Psi_G \, d\mathbf{R}}{\int \Psi_G \Psi_0 \, d\mathbf{R}} = \frac{\int \Psi_G H \Psi_0 \, d\mathbf{R}}{\int \Psi_G \Psi_0 \, d\mathbf{R}} = \frac{\int \Psi_G \Psi_0 \frac{H \Psi_0}{\Psi_0} \, d\mathbf{R}}{\int \Psi_G \Psi_0 \, d\mathbf{R}} = E_0. \quad (\text{C.2})$$

Aqui foi usada a propriedade de hermeticidade de  $H$ . Assim vemos que se o operador de interesse for  $H$ , a amostragem da função  $f = \Psi_G \Psi_0$  fornece a energia fundamental do sistema, mesmo usando a função  $\Psi_G$  para o cálculo das energias locais  $E_L$ .

Para qualquer outra quantidade associada a um operador que não comute com a Hamiltoniana podemos ver da equação (C.2) que a amostragem da função  $f = \Psi_0 \Psi_G$  não fornece de imediato uma estimativa da grandeza associada a este operador. Uma extrapolação pode ser feita nestes casos. Para tanto, notamos que a função  $\Psi_0$  pode ser escrita como

$$\Psi_0(\mathbf{R}) = \Psi_G(\mathbf{R}) + \epsilon \phi(\mathbf{R}), \quad (\text{C.3})$$

onde  $\epsilon$  é um parâmetro de valor pequeno já que  $\Psi_G \approx \Psi_0$  e  $\phi$  é uma função desconhecida. Desta forma pode-se, substituindo a equação (C.3) na equação (C.1), chegar a uma expressão para  $\langle F \rangle_M$  da forma

$$\langle F \rangle_M = \frac{\langle \Psi_G | F | \Psi_G \rangle + \epsilon \langle \phi | F | \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle + \epsilon \langle \phi | \Psi_G \rangle}. \quad (\text{C.4})$$

Expandindo esta expressão em series de Taylor de  $\epsilon$  obtemos

$$\begin{aligned} \langle F \rangle_M &= \frac{\langle \Psi_G | F | \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle} + \frac{\epsilon}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle} \left[ \langle \phi | F | \Psi_G \rangle - \frac{\langle \phi | \Psi_G \rangle \langle \Psi_G | F | \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle} \right] + O(\epsilon^2) \\ &= \langle F \rangle_V + \epsilon F_1 + O(\epsilon^2). \end{aligned} \quad (\text{C.5})$$

Vemos que o estimador mixto da equação (C.5) foi exprimido até ordem dois em  $\epsilon$  como uma soma do valor esperado variacional da função de onda conhecida  $\Psi_G$

$$\langle F \rangle_V = \frac{\langle \Psi_G | F | \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle} \quad (\text{C.6})$$

e do fator

$$F_1 = \frac{1}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle} \left[ \langle \phi | F | \Psi_G \rangle - \frac{\langle \phi | \Psi_G \rangle \langle \Psi_G | F | \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle} \right]. \quad (\text{C.7})$$

Calculemos agora valor esperado de  $\langle F \rangle_0 = \langle \Psi_0 | F | \Psi_0 \rangle$  usando a função de onda definida na equação (C.3):



$$\begin{aligned}
\langle F \rangle_0 &= \frac{\langle \Psi_G | F | \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle} + \frac{2\epsilon}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle} \left[ \langle \phi | F | \Psi_G \rangle - \frac{\langle \phi | \Psi_G \rangle \langle \Psi_G | F | \Psi_G \rangle}{\langle \Psi_G | \Psi_G \rangle} \right] + O(\epsilon^2) \\
&= \langle F \rangle_V + 2\epsilon F_1 + O(\epsilon^2).
\end{aligned} \tag{C.8}$$

Usando as equações (C.5) e (C.8) podemos derivar o chamado estimador extrapolado

$$\langle F \rangle_0 = 2\langle F \rangle_M - \langle F \rangle_G + O(\epsilon^2), \tag{C.9}$$

A aplicação da equação (C.9) permite calcular quantidades de interesse que não comutem com a Hamiltoniana do sistema.

## C.1 Cálculo perturbativo extrapolado

Os cálculos perturbativos extrapolados das contribuições dos termos de interação de três corpos de Axilrod-Teller e de troca estão apresentados na Tabela 5.2. Estes cálculos são perturbativos uma vez que, no cálculo do estimador mixto  $\langle F \rangle_M$  das contribuições dos termos de três corpos, são utilizadas configurações amostradas de uma Hamiltoniana que depende exclusivamente do potencial de dois corpos HFD-B3-FCI1 de Aziz e colaboradores. Além disto, as contribuições de três corpos não conmutando com a Hamiltoniana utilizada na amostragem das configurações, exigem para sua correta avaliação a extrapolação que acabamos de discutir.



# D

## Equação de estado - Forma alternativa

---

Os ajustes de resultados teóricos das energias de ligação a uma forma analítica da equação de estado são usualmente realizadas com a expressão da equação (5.1). Contudo esta não é a única forma analítica encontrada na literatura. Outra expressão é dada por

$$E(\rho) = a\rho + b\rho^{(1+\gamma)}, \quad (\text{D.1})$$

onde  $a$ ,  $b$  e  $\gamma$  são os parâmetros a determinar.

Para poder decidir qual função poderia fornecer uma representação mais confiável de nossos resultados, realizamos ajustes das energias experimentais, tanto na fase líquida [47] como na sólida [48], utilizando as equações (5.1) e (D.1). Fizemos o teste de precisão do ajuste calculando a variável  $\chi^2$  reduzida e de acordo com nossos resultados, entre as duas expressões analíticas consideradas, a da equação (5.1) é a melhor. Devido a esse motivo a mesma foi usada ao longo da tese. Nossos resultados do ajuste dos dados experimentais usando a expressão da equação (5.1) são apresentadas na Tabela 6.3.



# Parâmetros dos potenciais usados

---

Alguns parâmetros são apresentados com um número de casas maior que o número significativo para garantir precisão computacional.

## E.1 HFD-B3-FCI1 - $V_h$

$$\begin{aligned}
 \epsilon &= 10.9560000 \text{ K}, & C_6 &= 1.35186623, \\
 r_m &= 2.9683000 \text{ \AA}, & C_8 &= 0.41495143, \\
 D &= 1.43800000, & C_{10} &= 0.17151143, \\
 \alpha &= 10.5717543, & A &= 1.86924404 \times 10^5, \\
 \beta &= -2.07758779.
 \end{aligned}$$

## E.2 Korona e colaboradores - $V_p$

$$\begin{aligned}
 C_6 &= 1.4609778 \text{ (a.u.)}, & C_8 &= 14.117855 \text{ (a.u.)}, & C_{10} &= 183.69125 \text{ (a.u.)}, \\
 C_{12} &= 3265 \text{ (a.u.)}, & C_{14} &= 76440 \text{ (a.u.)}, & C_{16} &= 2275000 \text{ (a.u.)}, \\
 A &= 2074364.26 \text{ K}, & \alpha &= 1.88648251 \text{ bohr}^{-1}, & \beta &= -0.062001349 \text{ bohr}^{-2}, \\
 b &= 1.94861295 \text{ bohr}^{-1}.
 \end{aligned}$$

### E.3 Janzen e colaboradores - $V_{pr}$

Os valores dos parâmetros para este potencial são os mesmos que para o potencial  $V_p$ . A função de retardo  $f_r(r)$  esta definida como

Intervalo $r$	$f_r(r)$	$p_1$ (a.u.)
$0 \leq r < 5.7$	1	---
$5.7 \leq r < 10$	$p_1 + p_2 r + p_3 r^2 + p_4 r^3$	$9.860029 \times 10^{-1}$
$10 \leq r < 10^2$	$1 - p_1 - p_2 r^{0.5} - p_3 r - p_4 r^{1.5} - p_5 r^2$	$-1.62343 \times 10^{-3}$
$10^2 \leq r < 2 \times 10^2$	$(1 + p_1 + p_2 r^{0.5} + p_3 r + p_4 r^2)/(1.2 + 0.8 p_5 r)$	$8.82506 \times 10^{-2}$
$2 \times 10^2 \leq r < 10^3$	$\ln(r(p_1 r^{0.4} + p_2 r^{0.5} + p_3 r^{0.6} + p_4 r^{0.7} + p_5 r^{0.8}))$	1.488897
$10^3 \leq r < 10^4$	$p_1 + p_2/r + p_3/r^2 + p_4/r^3 + p_5/r^4$	$6.184108 \times 10^{-6}$
$10^4 \leq r < 10^5$	$p_1 + p_2/r + p_3/r^2 + p_4/r^3 + p_5/r^4$	$-1.107002 \times 10^{-7}$

Intervalo $r$	$p_2$ (a.u.)	$p_3$ (a.u.)	$p_4$ (a.u.)	$p_5$ (a.u.)
$0 \leq r < 5.7$	---	---	---	---
$5.7 \leq r < 10$	$5.942027 \times 10^{-3}$	$-7.924833 \times 10^{-4}$	$3.172548 \times 10^{-5}$	---
$10 \leq r < 10^2$	$2.22097 \times 10^{-3}$	$-1.17323 \times 10^{-3}$	$3.00012 \times 10^{-4}$	$-1.05512 \times 10^{-5}$
$10^2 \leq r < 2 \times 10^2$	$3.81846 \times 10^{-2}$	$-1.72421 \times 10^{-3}$	$4.74897 \times 10^{-7}$	$3.0445706 \times 10^{-3}$
$2 \times 10^2 \leq r < 10^3$	-2.123572	1.043994	$-1.898459 \times 10^{-1}$	$6.479867 \times 10^{-3}$
$10^3 \leq r < 10^4$	$3.283043 \times 10^2$	$1.367922 \times 10^3$	$-4.464489 \times 10^7$	$1.365003 \times 10^{10}$
$10^4 \leq r < 10^5$	$3.284717 \times 10^2$	$-9.819846 \times 10^2$	$-1.953816 \times 10^7$	$-1.079712 \times 10^{11}$

### E.4 HFDHE2 - $V_A$

$$\begin{aligned}
 \epsilon &= 10.8 \text{ K}, & C_6 &= 1.3732412, \\
 r_m &= 2.9673 \text{ \AA}, & C_8 &= 0.4253785, \\
 D &= 1.241314, & C_{10} &= 0.178100, \\
 \alpha &= 13.353384, & A &= 0.5448504 \times 10^6.
 \end{aligned}$$

## E.5 Cohen e Murrell - $V_3$

$$\begin{aligned} k &= 2.7 \text{ \AA}, & \alpha &= 3.446 \text{ \AA}^{-1}, & l &= 1.15, \\ c_0 &= -1957.895, & c_1 &= 673.186, & c_2 &= -188.491, \\ c_3 &= 3664.836, & c_4 &= -1655.476, & c_5 &= 244.090, \\ c_6 &= 4129.947, & c_7 &= -1726.015, & c_8 &= 177.661, \\ c_9 &= 2693.277, & c_{10} &= -1096.591, & c_{11} &= 154.063, \\ c_{12} &= 6011.520, & c_{13} &= -2618.297, & c_{14} &= 296.384 . \end{aligned}$$

Os parâmetros  $c_i$  estão nas unidades apropriadas, i.e.,  $c_0 = eV_h$ ,  $c_1 = eV_h/\text{\AA}$ , etc.  
Aqui  $1eV_h = 0.036726E_h$ .