

Universidade Estadual de Campinas  
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

Defeitos em cristais formados por átomos de  $^4\text{He}$

Renato Pessoa Vale

*Tese apresentada ao Instituto de Física  
"Gleb Wataghin" para a obtenção do  
título de Doutor em ciências.*

ORIENTADOR: *Dr. Silvio Antonio Sachetto Vitiello*

CO-ORIENTADOR: *Dr. Maurice de Koning*

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno Renato Pessoa Vale e aprovada pela comissão julgadora

Campinas, 13 de agosto de 2010.

  
Prof. Dr. Silvio Antonio Sachetto Vitiello  
orientador

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

V234d	Vale, Renato Pessoa Defeitos em cristais formados por átomos de $^4\text{He}$ / Renato Pessoa Vale. -- Campinas, SP : [s.n.], 2010.
	Orientador: Silvio Antonio Sachetto Vitiello. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".
1	1. Cristais - Defeitos. 2. Hélio sólido. 3. Supersólido.
2	I. Vitiello, Silvio Antonio Sachetto. II. Universidade Estadual
3	de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.
4	
	5 (vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Defects in crystals formed by  $^4\text{He}$  atoms
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Crystals – Defects
  2. Solid helium
  3. Supersolid
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca examinadora:**  
Prof. Silvio Antonio Sachetto Vitiello  
Prof. Peter Alexander Bleinroth Schulz  
Prof. Marcos Cesar de Oliveira  
Prof. José Nicodemos Teixeira Rabelo  
Prof. Ladir Cândido da Silva
- **Data da defesa:** 19-07-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **RENATO PESSOA VALE – RA 057570**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 19/07/2010.

**COMISSÃO JULGADORA:**

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

Prof. Dr. Peter Alexander Bleinroth Schulz – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Marcos Cesar de Oliveira – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. José Nicodemos Teixeira Rabelo – DF/UFG

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

“Quem quer passar além do Bojador  
Tem que passar além da dor.”  
(Fernando Pessoa)

À minha companheira amada, Nathália.

# Agradecimentos

Minha gratidão ao Prof. Silvio Vitiello pela paciente orientação neste período do doutorado, pela sugestão do tema e o empenho para a realização deste trabalho. Agradeço imensamente ao Prof. Maurice de Koning cuja contribuição foi de fundamental importância para a obtenção dos resultados reportados nesta tese.

Meus agradecimentos à minha querida companheira Nathália dos Santos Silva pela paciência sem limites demonstrada nestes últimos anos. Agradeço por ficar ao meu lado principalmente nos momentos difíceis e pelo carinho e amor demonstrados durante tanto tempo. Esta tese não teria sido possível sem este apoio.

Aos meus pais Valdivino e Maria Lúcia, e às minhas irmãs Flávia e Letícia, meu muito obrigado pelo incentivo recebido durante toda a minha vida. Agradeço por sempre torcerem por mim, desejando-me sempre o melhor, cada um à sua maneira.

A todos os meus familiares que me incentivam e acreditam em mim, em especial ao meu tio Valdecy, meus primos Roberto, André, Bárbara e Marcela, meu muito obrigado. Também os familiares da Nathália que sempre torceram por mim, Walnice, Rafael e Manuella.

Aos meus grandes amigos ceresinos que sempre me apoiaram durante todos estes anos. Agradeço sobretudo pela acolhida em meu retorno à cidade Ceres e pelo incentivo em minha saída para Goiânia.

Agradeço aos meu colegas e amigos do IFGW pelas experiências vividas nestes quatro últimos anos, pelos momentos de descontração e pela amizade. Um agradecimento especial

aos amigos da RCG, Domingos, Bráulio, Udson e Ranyere, pela hospedagem oferecida no período final do doutorado. Também agradeço ao Marcelo Zimmer e Raquel.

Aos professores e funcionários do IFGW meus sinceros agradecimentos.

Ao Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho (CENAPAD) da UNICAMP pelas facilidades oferecidas com sua infraestrutura.

*Este trabalho contou com apoio financeiro da CAPES.*

# Sumário

Lista de Figuras	xiv
Lista de Tabelas	xv
Resumo	xvi
Abstract	xvii
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Sistemas formados por átomos de <math>^4\text{He}</math></b>	<b>6</b>
2.1 A Hamiltoniana . . . . .	6
2.2 A fase sólida . . . . .	8
2.3 Modelos de função de onda . . . . .	12
2.3.1 A função de onda Jastrow . . . . .	13
2.3.2 A função de onda sombra . . . . .	14
<b>3 Simulações</b>	<b>19</b>
3.1 Amostragem de configurações pelo método de Metropolis . . . . .	19
3.2 O método de Parrinello-Rahman . . . . .	21
3.3 Efeitos de tamanho . . . . .	25



<b>4</b>	<b>Vacâncias</b>	<b>26</b>
4.1	A concentração de vacâncias . . . . .	26
4.2	Fatores de Boltzmann . . . . .	29
4.2.1	O fator de Boltzmann associado a $\Psi_J^2$ . . . . .	30
4.2.2	$\Psi_S^2$ como um fator de Boltzmann . . . . .	31
4.3	O método do trabalho reversível . . . . .	32
4.4	A aproximação harmônica . . . . .	41
4.5	Resultados . . . . .	41
4.5.1	Concentração de vacâncias em um sistema modelo de bósons . . . . .	42
4.5.2	Concentração de vacâncias de ponto zero no $^4\text{He}$ . . . . .	47
<b>5</b>	<b>Discordâncias</b>	<b>52</b>
5.1	As discordâncias . . . . .	54
5.2	O modelo de Peierls-Nabarro . . . . .	57
5.2.1	A energia elástica . . . . .	59
5.2.2	A energia de <i>misfit</i> . . . . .	61
5.2.3	O trabalho do <i>stress</i> . . . . .	64
5.3	Discordâncias parciais . . . . .	65
5.4	Detalhes computacionais para o cálculo das constantes elásticas . . . . .	67
5.5	Resultados . . . . .	69
5.5.1	Constantes elásticas . . . . .	69
5.5.2	Estrutura das discordâncias . . . . .	70
5.5.3	Mobilidade das discordâncias . . . . .	75
<b>6</b>	<b>Conclusões</b>	<b>78</b>
6.1	Perspectivas . . . . .	81

<b>A Teoria Elástica</b>	<b>83</b>
A.1 <i>Strain</i> . . . . .	83
A.2 <i>Stress</i> . . . . .	84
A.3 Constantes elásticas . . . . .	87
 <b>Bibliografía</b>	 <b>91</b>
 <b>Anexos</b>	 <b>101</b>

# Lista de Figuras

2.1	Energia Potencial em função da distância interatômica. Comparação entre o potenciais de Aziz e Lennard-Jones. . . . .	8
2.2	a) Esquema representando o pêndulo de torsão utilizado para a observação de NCRI no $^4\text{He}$ sólido. Extraída da referência [11] b) Resultado obtido para o período ressonante do pêndulo feito para diferentes amplitudes de oscilação. O gráfico mostra uma queda abrupta do período em uma temperatura próxima de 200mK. . . . .	11
2.3	Anomalia no módulo de cisalhamento do $^4\text{He}$ sólido para diferentes concentrações de impurezas de $^3\text{He}$ . Os valores encontrados são escalonados com o valor obtido para a temperatura mais baixa (18mK). Os círculos abertos com as linhas representam os dados obtidos para a NCRI. Figura extraída da referência [16] . . . . .	12
2.4	Pseudopotenciais das partículas reais (linha cheia) e sombras (linha tracejada) em função da distância relativa. . . . .	17
3.1	Representação das deformações feitas na caixa de simulação para calcular as constantes elásticas do $^4\text{He}$ sólido. . . . .	25

4.1	Esquema representando dois trimeros do sistema clássico fictício. Cada um contendo uma partícula real e duas partículas sombra. As linhas ligando cada partícula representam cada uma das diferentes interações. . . . .	33
4.2	Trabalho irreversível associado com o processo de transformar o cristal perfeito em um cristal de Einstein ( <b>a</b> ) e o processo de introduzir uma monovacância no sólido ( <b>b</b> ) como função da duração do processo $t_{sim}$ medida em passos de Monte Carlo. Os resultados exibidos são para os processos de ida ( $\triangle$ ), de volta ( $\circ$ ) e para o correspondente estimador do trabalho reversível da Eq. (4.21) (*). Cada ponto foi obtido como uma média sobre 30 simulações independentes realizadas com $N = 500$ partículas. A linha sólida é uma média dos quatro valores de $W_{rev}$ cujos processos são realizados no regime de resposta linear. . . . .	44
4.3	Energia livre de formação como função da temperatura. Resultados foram obtidos para $\rho = 0,0287 \text{ \AA}^{-3}$ e $N = 500$ . Resultados para aproximação harmônica ( $\times$ ) e para o método do trabalho reversível ( $\circ$ ), os erros estatísticos são menores que os símbolos. As linhas são guias para os olhos. .	45
4.4	Energia livre de formação como função do tamanho do sistema em $k_B T = 1$ . A reta foi ajustada através do método dos mínimos quadrados. Resultados obtidos para $\rho = 0,0287 \text{ \AA}^{-3}$ e $N = 108$ ( $\square$ ), $N = 256$ ( $\blacksquare$ ), $N = 500$ ( $\circ$ ), $N = 864$ ( $\triangle$ ) and $N = 1372$ ( $\nabla$ ). O <i>inset</i> mostra a energia livre de formação como função de $k_B T$ para os tamanhos de sistema mencionados. .	45
4.5	Energia livre de formação extrapolada como função da densidade em $k_B T = 1$ , na escala do lado direito temos a concentração de monovacâncias correspondente. Os resultados são obtidos usando o método RW ( $\blacktriangle$ ) e a HA ( $\times$ ). As linhas desenhadas são para guiar os olhos. As barras de erros são menores do que os símbolos usados. . . . .	46

4.6	Trabalho irreversível associado com o processo de se transformar o cristal perfeito em um cristal contendo uma vacância como função da duração do processo $t_{sim}$ medida em passos de Monte Carlo. Cada ponto é obtido como uma média sobre 120 simulações independentes realizadas com $N = 180$ partículas. . . . .	48
4.7	Energias livre de formação como função do inverso do número de partículas na célula. Os cálculos são feitos fazendo $k_B T = 1$ . (a) Monovacância, a linha denota a regressão linear feita a partir dos pontos. (b) Divacância: Os triângulos representam os resultados obtidos para a divacância perpendicular ao plano basal. Os quadrados denotam os resultados para a divacância no plano basal. As linhas tracejada e cheia são as respectivas regressões lineares. . . . .	50
5.1	Uma discordância <i>edge</i> inserida em uma rede cúbica com parâmetro de rede $a$ . O vetor de Burgers $\mathbf{b}$ é perpendicular à linha do defeito. Extraído da referência [41]. . . . .	55
5.2	Uma discordância <i>screw</i> inserida em uma rede. O vetor de Burgers é paralelo à linha do defeito. Extraído da referência [41]. . . . .	56
5.3	Graus de liberdade no modelo de Peierls-Nabarro. (a) Linhas atômicas do cristal perfeito são rotuladas pelo índice $i$ . A distância entre linhas adjacentes é $\Delta x$ , a linha pontilhada indica o plano de deslizamento dos átomos da parte superior. (b) Os deslocamentos de uma particular linha $i$ de átomos com respeito aquelas do outro lado do plano de deslizamento é descrito pelo vetor $\delta_i$ . . . . .	58
5.4	Esquema representando o procedimento usado para calcular a superfície GSF. O cristal é cortado em duas partes por um plano de deslizamento e em seguida uma parte é deslocada da outra por um vetor $\delta$ . . . . .	62

5.5	Uma discordância com vetor de Burgers $\mathbf{b}$ se dissocia em duas parciais com vetores $\mathbf{b}_{p_1}$ e $\mathbf{b}_{p_2}$ com uma área central contendo uma falha de empilhamento.	66
5.6	Representação da série de Fourier da superfície GSF sobre o plano basal do sólido de ${}^4\text{He}$ <i>hcp</i> modelado pela SWF. a) Energia GSF (em $\text{mJ}/\text{m}^2$ ) como uma função do deslocamento bidimensional $\delta$ (em unidades de $b_p = \frac{1}{3}\sqrt{3}a = 2,0996 \text{ \AA}$ ). b) O contorno da superfície GSF reflete a simetria do plano basal da superfície <i>hcp</i> .	71
5.7	Perfil do deslocamento otimizado $\delta_i$ para uma discordância <i>screw</i> sobre o plano basal: componente <i>edge</i> (círculos abertos) e componente <i>screw</i> (quadrados abertos) são medidos em unidades do vetor de Burgers $b = a = 3,63668 \text{ \AA}$ . As linhas tracejadas indicam as posições das discordâncias parciais.	72
5.8	Função densidade de desajustes como função da linha atômica para uma discordância tipo <i>screw</i> . Os círculos estão associados com a componente <i>edge</i> e os quadrados com a componente <i>screw</i> . Os picos indicam as posições das discordâncias parciais.	73
5.9	Perfil do deslocamento otimizado $\delta_i$ e a densidade de desajustes como função da linha atômica para as discordâncias: a) de $30^\circ$ , b) de $60^\circ$ e c) tipo <i>edge</i> . As componentes <i>edge</i> são representadas pelos círculos vermelhos e as componentes <i>screw</i> pelos quadrados azuis.	74

# Lista de Tabelas

2.1	Constantes do potencial de Aziz. . . . .	7
2.2	Parâmetro de de Boer-Blaisse para alguns elementos juntamente com os parâmetros $\sigma$ e $\epsilon$ do potencial de Lennard-Jones. . . . .	9
2.3	Parâmetros variacionais utilizados na função de onda sombra para a densidade de fusão $\rho = 0,0294 \text{ \AA}^{-3}$ . . . . .	16
5.1	Constantes elásticas do modelo SWF para o $^4\text{He}$ sólido <i>hcp</i> , em unidades de MPa. . . . .	70
5.2	Estrutura do caroço e <i>stress</i> de Peierls de quatro discordâncias no plano basal para o $^4\text{He}$ sólido <i>hcp</i> modelado pela SWF. . . . .	75
A.1	Notação matricial contraída para os coeficientes do tensor constantes elásticas. . . . .	87

# Resumo

Neste trabalho apresentamos um estudo feito sobre defeitos em um sólido quântico formado por átomos de  $^4\text{He}$ . Embora ainda não exista um mecanismo para explicar a fase supersólida deste sistema, ela tem sido frequentemente associada com a presença de desordem no cristal, que pode ocorrer com a existência de algum tipo de defeito. O método do trabalho reversível é aplicado para calcular a concentração de vacâncias e a energia livre de ligação entre estes defeitos pontuais. Inicialmente, esta metodologia é aplicada a um sólido quântico descrito por uma função de onda tipo Jastrow, para em seguida ser aplicada no nosso sistema de interesse. A função de onda sombra é utilizada para modelar o  $^4\text{He}$  sólido *hcp*, cujas configurações são amostradas através do método de Monte Carlo utilizando o algoritmo de Metropolis. Além da determinação das concentrações de monovacâncias e divacâncias, nossos resultados indicam que não existe uma tendência de se formar aglomerados deste defeito, que poderia levar a uma separação de fases. Posteriormente, utilizamos o método de Peierls-Nabarro para estudar defeitos lineares do tipo discordâncias. Para isto, determinamos as constantes elásticas do material, sendo esta a primeira estimativa teórica destas propriedades para o hélio sólido. Nosso modelo indica que estes defeitos lineares possuem uma tendência em se separar em pares de discordâncias parciais. Além disso, a resistência intrínseca da rede cristalina desempenha um papel importante na mobilidade destes defeitos. Portanto, um mecanismo para explicar a fase supersólida do  $^4\text{He}$ , que envolva a presença de discordâncias, deve levar em conta esta resistência.



# Abstract

In this work we present a study about defects in a quantum solid formed by atoms of  $^4\text{He}$ . Although there is no mechanism to explain the supersolid phase of this system, it has often been associated with the presence of disorder in the crystal, which can occur with the presence of some type of defect. The reversible work method is applied to calculate the concentration of the vacancies and the binding free energy between these point defects. Initially, this methodology is applied to a quantum solid described by a Jastrow wave function, to then be applied in our system of interest. A shadow wave function is used to model the *hcp* solid helium, whose configurations are sampled by the Monte Carlo method using the Metropolis algorithm. Besides the determination of monovacancy and divacancy concentrations, our results indicate that there is not a tendency to form clusters of these defects, which could lead to a phase separation. Subsequently, we used the Peierls-Nabarro method to study linear defects like dislocations. With this purpose, we determined the elastic constants of material, this being the first theoretical estimates of these properties for solid helium. Our model indicates that these linear defects have a tendency to separate into pairs of partial dislocations. Furthermore, the intrinsic resistance of the crystal lattice plays an important role in the mobility of these defects. Therefore, a mechanism to explain the supersolid phase of helium, which involves the presence of dislocations, should take account of this resistance.

# Capítulo 1

## Introdução

O elemento Hélio foi descoberto primeiro no sol em 1869 pela análise espectral da coroa solar. Somente em 1895 este elemento foi encontrado na Terra e tem sido, desde então, um dos mais intrigantes elementos para a física [1, 2]. O Hélio possui a característica de permanecer líquido quando resfriado até uma temperatura próxima a 0 K em pressões baixas. Nesta situação os efeitos quânticos são importantes, sendo responsáveis por fenômenos interessantes como a superfluidez. A superfluidez no  $^4\text{He}$  foi descoberta no final da década de 30 por Kapitza [3] e paralelamente por Allen e Misener [4]. Pouco depois da observação na fase líquida, a possibilidade do mesmo fenômeno ocorrer na fase sólida foi considerada por Wolfke [5].

A fase sólida do Hélio (o isótopo  $^4\text{He}$  particularmente) pode ser observada sob uma pressão externa de no mínimo 25 atm. Neste estado, os efeitos quânticos também são responsáveis pela possibilidade de existência de defeitos pontuais no cristal em 0 K, o que não acontece em um sólido clássico [6, 7]. O estudo detalhado sobre o papel desempenhado por defeitos em cristais é motivado pela especulação de que a presença de vacâncias no sólido  $^4\text{He}$  poderia admitir condensação de Bose-Einstein [8–10], dando ao sólido pro-

---

priedades típicas de superfluidos. Esta nova fase, denominada de supersólido, apresenta ordenamento de longo alcance, quebra de simetria espontânea translacional e rotacional, que são propriedades típicas de um cristal, juntamente com características de superfluido, devida a condensação.

A busca pela verificação da fase supersólida desafiou a física experimental até recentemente. A observação experimental de uma inércia rotacional não clássica (NCRI) no  $^4\text{He}$  sólido por Kim e Chan [11, 12] e sua interpretação como uma possível manifestação do fluxo de massa na fase sólida, tem provocado um esforço intensivo em investigações experimentais e teóricas sobre o assunto [13–15]. Isto ocorreu porque os resultados de Kim e Chan foram anunciados como uma provável observação da fase supersólida do  $^4\text{He}$ . Enquanto não existe um consenso sobre a origem exata do fenômeno observado, é geralmente aceita a idéia de que esta propriedade é afetada pela presença de desordem no cristal em forma de defeitos cristalinos. Em princípio, estes defeitos podem ser pontuais, como vacâncias ou interstícios, ou ainda outro tipo de defeito como discordâncias, grãos de contorno [16–24] ou mesmo regiões amorfas no sistema [25–27].

Neste contexto, o papel das vacâncias tem recebido uma atenção significativa desde as primeiras propostas teóricas de um estado fundamental supersólido. No entanto, o seu papel permanece controverso até hoje. De um lado, cálculos feitos usando integrais de trajetória em temperatura finita parecem sugerir que o estado fundamental do  $^4\text{He}$  sólido não contém vacâncias [28, 29]. Por outro lado, foi argumentado que uma série de questões técnicas, incluindo a utilização de condições periódicas de contorno e um pequeno número de partículas na caixa de simulação, podem de fato impedir tais cálculos de avaliar corretamente a verdadeira natureza do estado fundamental na temperatura 0 K [20, 30]. Além disso, dados experimentais que indicam que uma concentração de vacâncias abaixo de 0,4% não pode ser descartada [31], bem como os argumentos de Anderson *et al.* [17, 24],

---

sustentam a possibilidade de vacâncias de ponto-zero no  $^4\text{He}$  sólido. Esta questão da presença ou não de vacâncias de ponto-zero no  $^4\text{He}$  sólido permanece aberta. No caso da existência deste tipo de defeito, surge a necessidade de se estudar também a interação entre as vacâncias.

Como vamos observar mais adiante, no estudo de defeitos pontuais leva-se em conta o fato da função de onda que descreve estes sistemas não apresenta nós no estado fundamental [6, 8, 32, 33]. Com isso, a densidade de probabilidade, calculada a partir desta função de onda, pode ser interpretada como um fator de Boltzmann clássico. Conseqüentemente, fica possível a utilização de poderosas ferramentas para estimar a concentração deste tipo de defeito. Neste trabalho empregamos o chamado método do trabalho reversível para calcular a energia livre de formação das vacâncias, estimando assim as concentrações e suas energias de ligação [34, 35].

Um outro tipo de defeito muito interessante de se estudar no  $^4\text{He}$  sólido é a chamada discordância. Discordâncias são defeitos lineares que têm grande influência sobre o comportamento de deformações mecânicas em sólidos cristalinos [36]. Trabalhos experimentais recentes [16, 23, 37] mostram que o  $^4\text{He}$  sólido apresenta uma mudança brusca no seu módulo de cisalhamento a partir de uma temperatura crítica de cerca de 200 mK. Este enrijecimento do cristal tem sido associado com a mobilidade de discordâncias. Além disso, especula-se [16] que este fenômeno pode estar relacionado com as observações da NCRI feitas inicialmente por Kim e Chan. Portanto, um modelo para tratar o supersólido precisaria levar em conta os efeitos da mobilidade de discordâncias. Apesar disso, não existe uma conexão precisa entre os dois efeitos mencionados anteriormente.

Embora ainda não exista um entendimento completo sobre a fase supersólida de sólidos quânticos, existe uma indicação de que discordâncias estejam envolvidas com os fenômenos macroscópicos observados. Entretanto, embora exista muitos estudos feitos sobre o com-

---

portamento desses defeitos em sólidos clássicos, falta ainda muitos dados experimentais específicos para o caso quântico. Atualmente, sabe-se muito pouco [38] sobre o papel desempenhado pelas discordâncias em cristais quânticos, onde os efeitos da energia ponto zero devem ser considerados. Diante destas dificuldades, uma opção viável é desenvolver abordagens teóricas para estudar estes defeitos.

Neste trabalho [39] nós empregamos o método de Peierls-Nabarro (PN) [40, 41] para modelar o comportamento de quatro tipo de discordâncias em um sólido *hcp* de átomos de  $^4\text{He}$ . Este método leva em conta tanto contribuições associadas com as propriedades do caroço do defeito, quanto contribuições dos campos elásticos de longa distância. Para a descrição do sistema quântico nós utilizamos a chamada função de onda sombra (SWF) [42, 43], que é um modelo que tem obtido bastante sucesso na descrição de várias propriedades do  $^4\text{He}$  nas fases líquida e sólida, como por exemplo a energia e a fração do condensado.

Um dos ingredientes necessários para se utilizar o formalismo de PN é o conjunto de constantes elásticas do sólido. Por isso, fizemos uma estimativa das cinco constantes elásticas do sistema, o que representa a primeira estimativa teórica destas propriedades para o  $^4\text{He}$  sólido *hcp*. Vale destacar que todos estas estimativas foram feitas através do cálculo quântico do valor esperado do tensor stress dado pelo teorema do virial [44]. Nossos resultados fornecem uma contribuição importante para a compreensão da mobilidade de discordâncias em sólidos quânticos. Além disso, eles apresentam um reflexo direto das estruturas dos caroços dos defeitos, que demonstram uma tendência em se dissociar em pares de discordâncias parciais.

Esta tese está organizada da seguinte maneira: no capítulo 2 apresentamos os sistemas formados por átomos de Hélio, em especial a fase sólida do  $^4\text{He}$ . A sua hamiltoniana é discutida, assim como duas funções de onda usadas para modelar este sistema. O capítulo

3 mostra alguns detalhes computacionais utilizados ao longo de todas as partes deste trabalho. Em seguida, apresentamos o estudo feito com defeitos pontuais tipo vacâncias no capítulo 4. Nesta parte do trabalho é feita uma estimativa da sua concentração e uma análise das interações que ocorrem entre elas. No capítulo 5 discutimos os defeitos lineares tipo discordâncias. Para isto é feita uma estimativa das constantes elásticas do  ${}^4\text{He}$  sólido para em seguida fazermos uma modelagem de quatro diferentes discordâncias neste sistema.

# Capítulo 2

## Sistemas formados por átomos de ${}^4\text{He}$

Este capítulo apresenta a descrição que usamos para os sistemas formados por átomos de  ${}^4\text{He}$  em sua fase sólida. Na seção 2.1 nós mostramos a hamiltoniana do sistema e em seguida a sua fase sólida é discutida na seção 2.2. A última seção apresenta duas funções de onda que utilizamos para modelar esses sistemas.

### 2.1 A Hamiltoniana

A hamiltoniana de um sistema formado por  $N$  átomos de  ${}^4\text{He}$  de massa  $m$  pode ser escrita como

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

onde o primeiro termo do lado direito da igualdade é a energia cinética e o segundo termo a energia potencial de interação entre os átomos. O símbolo  $R \equiv \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$  representa os vetores que localizam os  $N$  átomos. O laplaciano da Eq. (2.1) considera as segunda

derivadas em relação as três componentes do vetor  $\mathbf{r}_i$  que localiza o átomo  $i$ .

O potencial interatômico utilizado neste trabalho foi proposto por Aziz *et al.* [45] e tem a forma

$$V(r) = \epsilon \left\{ A \exp \left[ \frac{-\alpha r}{r_m} \right] - \left[ C_6 \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 + C_8 \left( \frac{r_m}{r} \right)^8 + C_{10} \left( \frac{r_m}{r} \right)^{10} \right] F(r) \right\}, \quad (2.2)$$

onde

$$F(r) = \begin{cases} \exp \left[ - \left( \frac{Dr_m}{r} - 1 \right)^2 \right], & \frac{r}{r_m} \leq D \\ 1, & \frac{r}{r_m} > D \end{cases}. \quad (2.3)$$

As constantes do potencial de Aziz tem os valores relacionados na Tabela 2.1.

$A(\times 10^6)$	$\epsilon/k_B$ (K)	$\alpha$	$D$	$r_m$ (Å)	$C_6$	$C_8$	$C_{10}$
0,5448504	10,8	13,353384	1,241314	2,9673	1,3732412	0,4253785	0,178100

Tabela 2.1: Constantes do potencial de Aziz.

Vale mencionar que Eq. (2.2) é um potencial de pares que depende exclusivamente da distância entre dois átomos  $r = r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ . Termos de três corpos também podem ser considerados na hamiltoniana, porém a inclusão destas correlações modificam a energia por partícula do sistema em apenas alguns décimos de kelvin [46, 47] e não devem afetar nossos resultados. A Fig. (2.1) mostra uma comparação entre os potenciais de Aziz, utilizado por nós, e o Lennard-Jones muito utilizado nos primeiros trabalhos teóricos sobre sistemas formados por átomos de Hélio [33, 48–50]. Vale observar que o potencial de Aziz é ligeiramente deslocado para a direita em relação ao Lennard-Jones, além de ter uma energia mínima menor. Apesar de existirem outras propostas para potenciais interatômicos de sistemas compostos por átomos de  $^4\text{He}$  [51–53], acreditamos que eles não afetam qualitativamente os resultados encontrados. Isto porque estes potenciais introduzem correções pequenas no potencial utilizado neste trabalho.



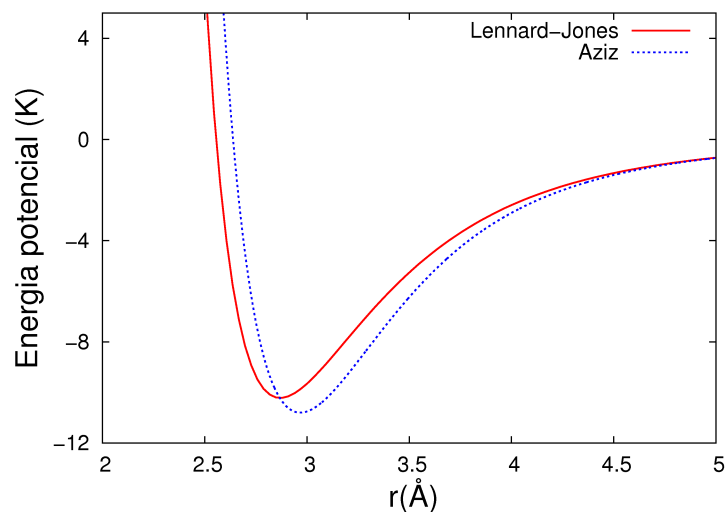


Figura 2.1: Energia Potencial em função da distância interatômica. Comparação entre o potenciais de Aziz e Lennard-Jones.

## 2.2 A fase sólida

O Hélio pode ser observado em sua fase sólida quando submetido a uma pressão acima de 25 atm para temperaturas tendendo a 0 K. Nesta fase, a estrutura cristalina mais favorável quando a temperatura tende para o zero absoluto, é a hexagonal *hcp* [54, 55], muito embora exista em seu diagrama de fases regiões em que ele pode apresentar outro tipo de estrutura.

Uma característica importante do sólido formado por átomos de hélio é associada com sua energia vibracional de ponto zero. Neste caso temos que a energia de ponto zero é muito maior do que a energia térmica de maneira que efeitos quânticos do sistema podem ser observados macroscopicamente, por esta razão ele é denominado sólido quântico. Em um sólido quântico a amplitude vibracional dos átomos em relação aos respectivos sítios é da ordem da distância entre os primeiros vizinhos [49]. Conseqüentemente, efeitos anarmônicos são muito importantes quando vamos tratar dos modos de vibração deste sólido.

A importância dos efeitos quânticos no sistema pode ser verificada analisando o parâmetro de de Boer-Blaisse [56]

$$\Lambda = \frac{\hbar}{\sigma(m\epsilon)^{1/2}}, \quad (2.4)$$

onde  $\sigma$  e  $\epsilon$  são os parâmetros do potencial de Lennard-Jones ajustados para o sistema de partículas de massa  $m$ . O parâmetro  $\Lambda$  é simplesmente uma razão entre o comprimento de onda térmico de de Broglie e  $\sigma$  que é a magnitude do caroço duro do potencial Lennard-Jones. Na prática, quanto maior o valor de  $\Lambda$  mais importante são os efeitos quânticos. Na Tabela 2.2 listamos alguns valores de  $\sigma$  e  $\epsilon$  para alguns elementos juntamente com o valor do parâmetro  $\Lambda$ . Vale observar que o Hélio é o elemento mais quântico dentre os que foram relacionados. Seguindo este mesmo raciocínio, um sólido formado por átomos de Xenônio é o mais clássico dentro os listados na mesma tabela.

Elemento	$\sigma(\text{Å})$	$\epsilon(\text{K})$	$\Lambda$
He	2,556	10,22	0,426
Ar	3,45	119,3	0,029
Xe	3,97	228,0	0,010

Tabela 2.2: Parâmetro de de Boer-Blaisse para alguns elementos juntamente com os parâmetros  $\sigma$  e  $\epsilon$  do potencial de Lennard-Jones.

No final da década de 60 começaram a surgir especulações [9, 10, 57] sobre a possível existência de um comportamento superfluido em sólidos quânticos como os formados por átomos de Hélio. A existência desta fase “sólida superfluida”, ou simplesmente supersólida, foi associada com a existência no cristal de defeitos pontuais tipo vacância. Esta idéia inicial proposta por Andreev e Lifshitz [57] tinha como base a possibilidade da existência de um condensado de Bose-Einstein de defeitos do tipo vacâncias. Leggett sugeriu [10] que a propriedade da inércia rotacional não clássica (NCRI, do inglês *nonclassical rotational inertia*), observada no  $^4\text{He}$  líquido superfluido, poderia ser a melhor forma de observar o estado supersólido. Isto seria uma consequência da presença de um con-

---

densado, como no caso do líquido, originando uma fase supersólida. A observação recente de uma NCRI de átomos de  $^4\text{He}$  na fase sólida a baixas temperaturas pode ser atribuída a um comportamento tipo superfluido deste sistema [11, 12]. Este comportamento foi observado tanto para o Hélio confinado em um canal anular de uma célula experimental como em meios porosos.

Kim e Chan [11] usaram um pêndulo de torsão para medir o período ressonante da amostra como função da temperatura. Eles observaram uma queda abrupta da inércia rotacional do sólido confinado abaixo de uma temperatura crítica próxima de 200 mK. A Fig. (2.2)(a) mostra um esquema do arranjo experimental usado para verificar a NCRI no  $^4\text{He}$  sólido [11]. Em um dos experimentos o  $^4\text{He}$  líquido passa por um pequeno tubo interno na haste do pêndulo e é colocado em uma célula contendo um vidro bastante poroso chamado de *Vycor*. Após este vidro ser preenchido pelo líquido, uma pressão externa é aplicada para que ocorra a solidificação. A porosidade do vidro dá origem a uma quantidade muito grande de defeitos. Com o Hélio sólido dentro da célula o pêndulo é colocado para oscilar e o período de oscilação é verificado. A Fig. (2.2)(b) mostra o resultado encontrado por Kim e Chan para diferentes amplitudes de oscilação do pêndulo. Em todos os casos, verificou-se queda abrupta do período ressonante do sistema à temperatura mencionada anteriormente.

O primeiro mecanismo [57] proposto para explicar o comportamento superfluido em cristais quânticos envolvia a presença de defeitos pontuais do tipo vacância no sistema. A presença destes defeitos possibilitariam um fluxo de matéria através do sólido, explicando assim a fração de massa que se desacopla do movimento no pêndulo de torção. Em um trabalho recente [17], Anderson, Brinkman e Huse adotaram este ponto de vista. Além disto, experimentalmente não se pode descartar a possibilidade de uma concentração de vacâncias abaixo de 0,4% [31].

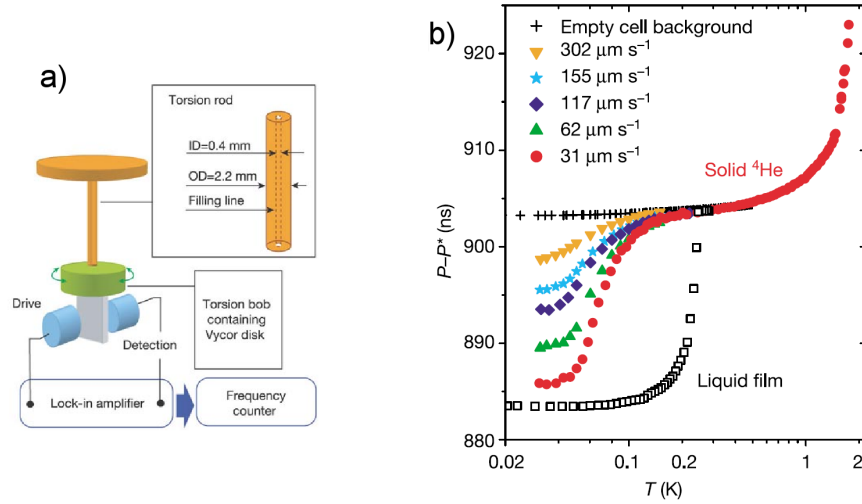


Figura 2.2: a) Esquema representando o pêndulo de torção utilizado para a observação de NCRi no  $^4\text{He}$  sólido. Extraída da referência [11] b) Resultado obtido para o período ressonante do pêndulo feito para diferentes amplitudes de oscilação. O gráfico mostra uma queda abrupta do período em uma temperatura próxima de 200mK.

Ao lado das observações experimentais da NCRi, confirmadas por diferentes grupos [16, 58–61], a fase sólida do  $^4\text{He}$  apresenta um comportamento incomum de outras propriedades, como por exemplo do módulo de cisalhamento. Medidas recentes feitas por Day e Beamish [16] mostraram um aumento abrupto do módulo de cisalhamento a partir da temperatura crítica de 200 mK. Este efeito depende fortemente da amplitude do *strain* que é aplicado na amostra, além de ser sensível a impurezas de  $^3\text{He}$  [62]. A Fig. (2.3) mostra o resultado obtido por Day e Beamish onde eles medem o módulo de cisalhamento em função da temperatura. Pelo gráfico podemos observar o comportamento mencionado anteriormente para esta propriedade do sistema. A figura também apresenta medidas típicas da NCRi obtidas por Chan.

Apesar de todos os trabalhos feitos, não existe um entendimento preciso entre as medidas das propriedades elásticas [16, 62] e o desacoplamento do  $^4\text{He}$  sólido nas oscilações

do pêndulo de torção [11, 12]. O enrijecimento elástico tem sido atribuído à resposta de discordâncias móveis e seu aprisionamento provocado pelas impurezas de  $^3\text{He}$  em temperaturas baixas. De qualquer forma, uma vez que estes dois fenômenos parecem estar relacionados, acredita-se que um modelo para o  $^4\text{He}$  supersólido deve considerar o efeito da mobilidade de discordâncias. Por conta disso, o interesse em estudar este tipo de defeito tem crescido bastante.

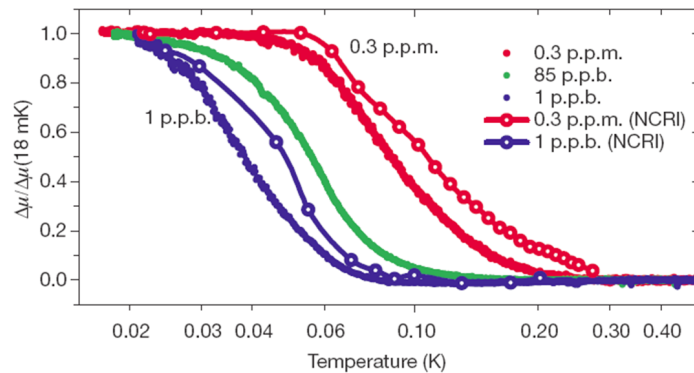


Figura 2.3: Anomalia no módulo de cisalhamento do  $^4\text{He}$  sólido para diferentes concentrações de impurezas de  $^3\text{He}$ . Os valores encontrados são escalonados com o valor obtido para a temperatura mais baixa (18mK). Os círculos abertos com as linhas representam os dados obtidos para a NCRI. Figura extraída da referência [16]

## 2.3 Modelos de função de onda

Nas próximas subseções vamos apresentar os modelos de funções de onda utilizados neste trabalho. Os mesmos foram obtidos de cálculos variacionais muito usados para descrever sistemas formados por átomos de  $^4\text{He}$  nas fase sólida e líquida. Na subseção (2.3.1) apresentamos a forma mais simples, conhecida como função de onda Jastrow. Na subseção (2.3.2) apresentamos uma das melhores descrições para estes sistemas, a chamada função de onda sombra.

### 2.3.1 A função de onda Jastrow

Um produto de pares do tipo Jastrow é talvez a maneira mais simples de se modelar uma função de onda para sistemas de  $^4\text{He}$ . A função de onda Jastrow (JWF) pode ser escrita como

$$\begin{aligned}\Psi_J(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) &= \prod_{i<j=1}^N f(r_{ij}) \quad , \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| \\ &= \exp \left[ -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N u(r_{ij}) \right] \quad ,\end{aligned}\tag{2.5}$$

onde  $f(r_{ij})$  é uma função de pares que tipicamente é pequena para  $r_{ij}$  pequeno e aproxima-se de uma constante quando  $r_{ij}$  é grande e que depende de um parâmetro ajustável. O termo  $u(r_{ij})$  é o chamado pseudopotencial. Note que a função acima é totalmente simétrica com respeito à troca das coordenadas de dois átomos quaisquer, como deve ser nos sistemas formados por bósons. Uma forma para o pseudopotencial bastante usada para o Hélio [6, 33, 50] é

$$u(r) = \left( \frac{b}{r} \right)^m \quad ,\tag{2.6}$$

onde  $b$  e  $m$  são parâmetros que minimizam o valor esperado do hamiltoniano. O primeiro trabalho que utilizou a Eq. (2.5) para modelar o  $^4\text{He}$  foi feito por McMillan em 1965 [33] mostrando bons resultados para a fase líquida. Este estudo foi capaz de descrever corretamente a fração de partículas que estão em um condensado de Bose-Einstein compondo o mecanismo que explica o comportamento superfluido deste sistema.

Uma outra característica da JWF é que ela é a solução exata [6, 34] da equação de Schrödinger de um sistema de muitos corpos no estado fundamental cuja a hamiltoniana

é escrita como

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{\hbar^2}{m} \sum_{i<j} \left[ u'(r_{ij}) \left( u'(r_{ij}) - \frac{2}{r_{ij}} \right) - u''(r_{ij}) \right] + \frac{\hbar^2}{m} \sum_{i<j<k} [u'(r_{ij}) u'(r_{ik}) \hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ik} + \mathcal{P}_{ijk}], \quad (2.7)$$

onde  $u'$  e  $u''$  são a primeira e a segunda derivada do pseudopotencial, respectivamente.

Os termos  $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$  e  $\hat{\mathbf{r}}_{ik}$  são vetores unitários associados com as posições relativas dos pares de partículas  $(i, j)$  e  $(i, k)$ , respectivamente e,  $\mathcal{P}_{ijk}$  representa as demais permutações cíclicas do termo de três corpos.

A JWF também pode descrever um sólido se ajustarmos convenientemente os parâmetros em uma densidade maior. Apesar disto, a energia deste sistema é excessivamente alta por causa da forte localização das partículas. Na prática, um sólido quântico descrito por uma JWF é muito rígido como pode ser observado através do cálculo da razão de Lindemann, que está relacionada com a amplitude vibracional dos átomos.

Existem outras funções de onda que modelam de forma mais adequada o  $^4\text{He}$  na fase sólida, como por exemplo, a função de onda sombra que vamos apresentar no próximo tópico. Entretanto, é interessante estudar o modelo da JWF por apresentar uma fase sólida com um pseudopotencial de forma bastante simples.

### 2.3.2 A função de onda sombra

Uma melhoria na JWF escrita na Eq. (2.5) foi feita por Nosanow [48] introduzindo na função de onda um termo de um único corpo que localiza a partícula em torno de um sítio da rede. A chamada função de onda de Nosanow-Jastrow (NJWF) pode ser escrita

como

$$\Psi_{NJ} = \exp \left[ -\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \left( \frac{b}{r} \right)^m \right] \exp \left[ -C \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{l}_i)^2 \right] , \quad (2.8)$$

onde  $C$  é um parâmetro que acopla a partícula a um sítio através de uma gaussiana. Observe que a NJWF necessita da introdução de uma rede cristalina *a priori* cujos sítios são localizados pelo conjunto de vetores  $\mathbf{l}_k$  com  $k = 1, \dots, N$ .

De fato a inclusão do termo de um corpo fornece um valor razoável para a energia do  $^4\text{He}$  sólido [49, 50, 63]. Porém, isto viola a propriedade de simetria da função de onda para permutações de partículas. Ao contrário da função de Jastrow, a NJWF não é translacionalmente invariante como deve ser a função de onda que descreve um sistema de bósons.

Outra melhoria importante na descrição variacional de sistemas de  $^4\text{He}$  foi introduzida por Vitiello *et al.* [42] com a chamada função de onda sombra (SWF). A SWF tem a capacidade de descrever corretamente várias propriedades destes sistemas nas fases líquida e sólida usando a mesma forma funcional para os dois casos [43, 64]. Uma outra grande vantagem é que a solidificação do sistema acontece naturalmente de uma quebra espontânea de simetria própria das correlações entre as partículas.

A SWF é simétrica, translacionalmente invariante e uma das melhores descrições disponíveis para sistemas de  $^4\text{He}$ . Ao contrário de Nosanow-Jastrow, ela não necessita da imposição *a priori* de uma rede na descrição da fase sólida. A SWF é escrita em termos de uma integral em todo o espaço de um conjunto de variáveis auxiliares  $S \equiv \{\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{s}_N\}$

$$\Psi_S(R) = \psi_J(R) \int dS \prod_i \theta(\mathbf{r}_i - \mathbf{s}_i) \psi_S(S) , \quad (2.9)$$

onde os  $\psi$ 's são fatores de Jastrow, o primeiro depende das coordenadas dos átomos



e um pseudopotencial da forma de McMillan  $\psi_J(R) = \exp \left[ -\frac{1}{2} \sum_{i<j}^N \left( \frac{b}{r_{ij}} \right)^5 \right]$ , o outro  $\psi_S(S) = \exp \left[ -\sum_{i<j}^N \delta V(\alpha s_{ij}) \right]$  depende do potencial interatômico  $V$  reescalonado e da distância  $s_{ij} = |\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j|$  entre as variáveis auxiliares  $i$  e  $j$ . Este último termo estabelece uma interação entre estas variáveis auxiliares que são chamadas de partículas sombra. Além disso, as partículas sombra são acopladas às reais através de um fator gaussiano  $\theta(\mathbf{r}_i - \mathbf{s}_i) = \exp[-C|\mathbf{r}_i - \mathbf{s}_i|^2]$ .

Uma vez que existe uma integração em todo espaço das variáveis auxiliares  $S$ , a SWF tem dependência apenas em  $R$ . Os parâmetros  $b$ ,  $C$ ,  $\delta$  e  $\gamma$  são aqueles que minimizam o valor esperado do operador hamiltoniano em um cálculo variacional e foram otimizados por MacFarland *et al.* [43]. Existem também outras formas de tratar a correlação entre as partículas sombra que utilizam geralmente uma forma de McMillan análoga àquela usada em  $\psi_J(R)$  [42]. Apesar disso, o uso do potencial  $V$  reescalonado fornece uma energia mais baixa para o estado fundamental do hélio, por esta razão consideramos esta forma para  $\psi_S$  tal que nossa SWF pode ser explicitamente escrita como

$$\Psi_S(R) = \prod_{i<j}^N \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{b}{r_{ij}} \right)^5 \right] \int dS \prod_i^N \exp[-C|\mathbf{r}_i - \mathbf{s}_i|^2] \prod_{i<j}^N \exp[-\delta V(\alpha s_{ij})] \quad , \quad (2.10)$$

onde  $dS \equiv ds_1 ds_2 \dots ds_N$ . Os parâmetros utilizados na descrição dos átomos de hélio através da SWF foram otimizados para a densidade de fusão usada neste trabalho [43]. Estes parâmetros fornecem o mais baixo valor esperado do hamiltoniano do sistema e estão relacionados na Tabela (2.3.2).

$\rho$ ( $\text{\AA}^{-3}$ )	$b$ ( $\text{\AA}$ )	$C$ ( $\text{\AA}^{-2}$ )	$\delta$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$\alpha$
0,0294	2,76	0,8725	0,11	0,875

Tabela 2.3: Parâmetros variacionais utilizados na função de onda sombra para a densidade de fusão  $\rho = 0,0294 \text{\AA}^{-3}$ .

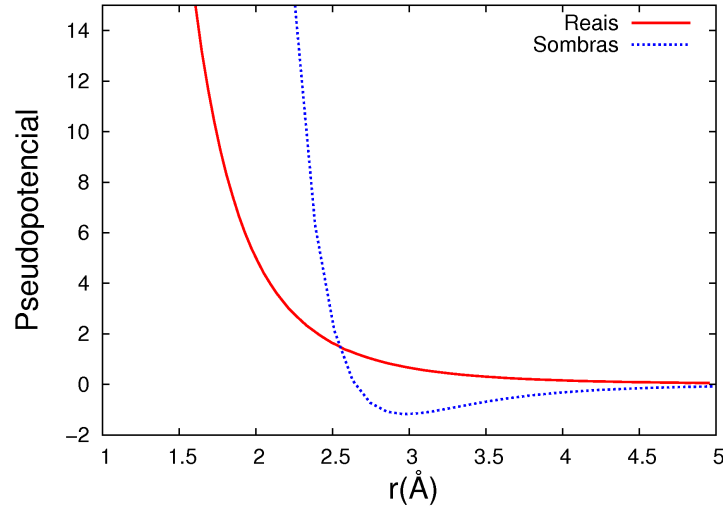


Figura 2.4: Pseudopotenciais das partículas reais (linha cheia) e sombras (linha tracejada) em função da distância relativa.

Vale a pena observarmos que, na função de onda escrita na Eq. (2.10), fixamos o parâmetro  $m = 5$  reduzindo assim a quantidade de parâmetros que definem o modelo utilizado por nós. Esta consideração é comumente feita [42, 43] e é motivada pelo fato de que, a solução da equação de Schrödinger para um sistema de duas partículas interagindo com o potencial de Lennard-Jones, implica em  $m = 5$  quando a distância entre as partículas tende para zero [65].

A Fig. (2.4) apresenta uma comparação entre os pseudopotenciais utilizados para as partículas reais e as sombras. A forma de McMillan utilizada para as partículas reais resulta em um pseudopotencial puramente repulsivo análogo à interação de um sistema clássico de esferas macias. Para as partículas sombra, o potencial interatômico de Aziz deslocado e reescalonado introduz uma parte atrativa no pseudopotencial.

A SWF tem obtido muito sucesso na descrição de sistemas formados por  $^4\text{He}$  por modelar muito bem o comportamento real destes sistemas. Além de fornecer os melhores valores para a energia nas fases líquida e sólida [43], ela também calcula corretamente

a fração do condensado no superfluido dentre outras propriedades importantes. Uma vez que esta função de onda permite-nos estudar defeitos no sistema, como vacâncias e discordâncias, os resultados fornecidos por este modelo podem ser importantes na compreensão do comportamento destes defeitos no  ${}^4\text{He}$  sólido.

# Capítulo 3

## Simulações

Neste capítulo vamos apresentar alguns detalhes importantes das simulações computacionais feitas neste trabalho. Na seção 3.1 falamos rapidamente sobre o algoritmo de Metropolis [66] usado para amostragem das configurações no método de Monte Carlo. A seção 3.2 traz uma breve abordagem sobre o método de Parrinello-Rahman [67, 68] que é bastante útil quando trabalhamos com uma caixa de simulação que pode variar em volume e formato. Finalmente, na seção 3.3 consideramos os efeitos de tamanho.

### 3.1 Amostragem de configurações pelo método de Metropolis

Dada uma função de onda modelo ( $\Psi$ ) que descreve um sistema de  $N$  bósons interagentes, podemos calcular valores esperados de operadores quânticos, como por exemplo a hamiltoniana da Eq. (2.1) para um sistema composto de átomos de  ${}^4\text{He}$ . Neste caso, este

valor esperado é a energia total do sistema

$$E = \langle H \rangle = \frac{\int \Psi^*(R) H \Psi(R) dR}{\int \Psi^*(R) \Psi(R) dR} . \quad (3.1)$$

Podemos ainda reescrever a energia da Eq. (3.1) na forma

$$E = \frac{\int |\Psi(R)|^2 \frac{H\Psi(R)}{\Psi(R)} dR}{\int |\Psi(R)|^2 dR} , \quad (3.2)$$

ou ainda

$$E = \int p(R) E_L dR \quad (3.3)$$

onde  $E_L = \frac{H\Psi}{\Psi}$  é a chamada energia local e  $p(R)$  é uma densidade de probabilidade que podemos amostrar através do método de Monte Carlo,

$$p(R) = \frac{|\Psi(R)|^2}{\int |\Psi(R)|^2 dR} . \quad (3.4)$$

Analisando a Eq. (3.3) podemos notar que a energia do sistema é escrita como sendo uma média ponderada da energia local, sendo o  $p(R)$  o peso desta média. Logo, se amostramos um determinado número  $\mathcal{N}$  de configurações distribuídas de acordo com probabilidade  $p(R)$ , a energia total pode ser estimada fazendo simplesmente

$$E = \frac{\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} E_L(R_i)}{\mathcal{N}} , \quad (3.5)$$

desde que o valor de  $\mathcal{N}$  seja suficientemente grande.

Para amostrar as  $\mathcal{N}$  configurações distribuídas de acordo com a densidade de probabilidade usamos o algoritmo de Metropolis [66]. Partimos de uma configuração inicial qualquer  $R_1$ . Em seguida, deslocamos aleatoriamente uma das partículas do sistema para

---

obtermos uma nova configuração  $R'_1$ . Avaliamos então  $|\Psi(R'_1)|^2$  e aceitamos a nova configuração se o seu valor for maior do que  $|\Psi(R_1)|^2$ . Quando este valor avaliado for menor, é sorteado um número aleatório  $\zeta$  entre 0 e 1 e a configuração é aceita se  $\frac{|\Psi(R'_1)|^2}{|\Psi(R_1)|^2} > \zeta$ . Em todos os casos contrários aos anteriores a configuração tentativa é rejeitada. Chamamos um passo de Monte Carlo a realização de  $N$  tentativas de se mover aleatoriamente uma das partículas do sistema, aceitando ou rejeitando a nova configuração através do algoritmo de Metropolis.

Quando realizamos este tipo de amostragem é necessário sempre descartar uma certa quantidade de configurações no início do processo. Este procedimento que chamamos de equilíbrio serve para garantir que as configurações amostradas estejam realmente distribuídas de acordo com  $|\Psi|^2$ . Além disso, as amostras coletadas não são totalmente decorrelacionadas. Para eliminar ao máximo estas correlações devemos tomar algumas medidas. A primeira delas é ajustar o deslocamento aleatório realizado de maneira que a aceitação do Metropolis não seja maior do que 50%. Outro procedimento necessário é o de dividir em blocos as configurações amostradas e formar médias das grandezas que queremos estimar em cada um deles. Este procedimento permite o correto cálculo das incertezas estatísticas.

## 3.2 O método de Parrinello-Rahman

Quando trabalhamos com simulação computacional é bastante comum usar uma caixa de simulação com condições periódicas de contorno juntamente com a convenção da mínima imagem [69, 70], estas considerações são para evitar o surgimento de efeitos de superfície quando estamos interessados nas propriedades de “bulk” do sistema. No estudo de alguns tipos de defeitos, como discordâncias por exemplo, é necessário promo-

ver vários tipos de distorções na caixa de simulação, gerando assim uma necessidade de se reajustar as condições periódicas a cada distorção feita na caixa. Nestas situações, a aplicação do método desenvolvido por Parrinello e Rahman [67, 68] é bastante útil. A seguir apresentamos este método que foi adotado em nossas simulações.

Inicialmente vamos considerar que temos um sistema composto de  $N$  partículas arranjadas em uma caixa de simulação ortorrômbica cujos lados são definidos pelos vetores  $\mathbf{L}_x$ ,  $\mathbf{L}_y$  e  $\mathbf{L}_z$ . O volume da caixa pode ser determinado fazendo  $\Omega = \mathbf{L}_x \cdot (\mathbf{L}_y \times \mathbf{L}_z)$ . A configuração destas partículas ( $R \equiv \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ ) é determinada pelos vetores que as localizam dentro da caixa. Para uma determinada partícula  $i$  o vetor que localiza sua posição pode ser escrito como

$$\mathbf{r}_i = \xi_i \mathbf{L}_x + \eta_i \mathbf{L}_y + \zeta_i \mathbf{L}_z \quad , \quad (3.6)$$

onde os termos  $\xi_i$ ,  $\eta_i$  e  $\zeta_i$  variam entre 0 e 1. Podemos também escrever a expressão acima da forma

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{h} \mathbf{s}_i \quad , \quad (3.7)$$

onde o vetor  $\mathbf{s}_i$  tem suas componentes  $(\xi_i, \eta_i, \zeta_i)$  variando entre 0 e 1. A matriz  $\mathbf{h}$  escrita na Eq. (3.7) tem nove componentes e, no caso de uma célula ortorrômbica, ela é uma matriz diagonal escrita como

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} L_x & 0 & 0 \\ 0 & L_y & 0 \\ 0 & 0 & L_z \end{pmatrix} . \quad (3.8)$$

A estratégia para utilizarmos esta idéia de Parrinello e Rahman é construir uma caixa de simulação cúbica de lado 1 que não varia sua forma ou volume durante a simulação.

Para isto, basta multiplicar Eq. (3.7) dos dois lados pela matriz inversa de  $\mathbf{h}$ , isolando assim o vetor  $\mathbf{s}_i$ ,

$$\mathbf{s}_i = \mathbf{h}^{-1}\mathbf{r}_i \quad . \quad (3.9)$$

Agora todas as condições periódicas e a convenção da mínima imagem são realizadas nesta nova caixa com as coordenadas escalonadas  $\mathbf{s}$ . Neste mesmo espírito, a distância entre duas partículas será calculada fazendo  $\mathbf{r}_{ij}^2 = (s_i - s_j)^\dagger \mathcal{G} (s_i - s_j)$  onde  $\mathcal{G}$  é o tensor métrico definido como

$$\mathcal{G} = \mathbf{h}^\dagger \mathbf{h} \quad , \quad (3.10)$$

onde  $\mathbf{h}^\dagger$  é a matriz transposta de  $\mathbf{h}$ .

A grande vantagem de se usar a matriz  $\mathbf{h}$  para fazer as simulações está na facilidade de se promover variações no volume do sistema e distorções em seu formato. Não é difícil notar que uma mudança no volume pode ser feita simplesmente mudando os valores dos termos que estão na diagonal da matriz  $\mathbf{h}$ . Outras distorções na caixa com o intuito de modificar o seu formato são feitas atribuindo valores diferentes de zero para os elementos fora da diagonal. Contudo, em termos das coordenadas  $\mathbf{s}$  a caixa permanece cúbica sem alteração de seu volume, não havendo assim a necessidade de modificar as condições de contorno. Como vamos observar mais adiante, no estudo de defeitos como discordâncias, faz-se necessário submeter a caixa de simulação a diferentes distorções. Neste sentido, a metodologia apresentada nesta seção mostra-se bastante útil por fazer as deformações levando em conta as condições periódicas de contorno de maneira eficiente e simples.

Utilizando o método de Parrinello-Rahman descrito nesta seção, a maneira de provocar um *strain* em um cristal é relativamente simples. O tensor *strain* representa as possíveis deformações que podemos fazer no cristal e é definido no Apêndice A. Para impor as deformações é necessário inicialmente introduzir um estado de referência do sistema a



partir do qual faremos as deformações. Este estado pode ser definido a partir de uma matriz  $\mathbf{h}_0$ , que no nosso caso corresponde à matriz do sistema sem deformação escrita na Eq. (3.8). Neste estado de referência, a posição de uma partícula qualquer pode ser escrita a partir de suas coordenadas  $\mathbf{s}_i$

$$\mathbf{r}_i^{(0)} = \mathbf{h}_0 \mathbf{s}_i . \quad (3.11)$$

O tensor *strain* pode ser escrito [68], dentro deste formalismo, como

$$\epsilon = \frac{1}{2} \left( \mathbf{h}_0^\dagger^{-1} \mathcal{G} \mathbf{h}_0^{-1} - \mathbb{I} \right) , \quad (3.12)$$

onde  $\mathcal{G}$  é o tensor métrico definido na Eq. (3.10) e  $\mathbb{I}$  é a matriz identidade. De acordo com o *strain* definido na Eq. (3.12), podemos determinar a matriz  $\mathbf{h}$  do sistema após estabelecermos a distorção através da relação

$$\mathcal{G} = \mathbf{h}^\dagger \mathbf{h} = \mathbf{h}_0^\dagger (2\epsilon + \mathbb{I}) \mathbf{h}_0 . \quad (3.13)$$

Desta forma, uma deformação qualquer feita sobre o sistema pode ser interpretada como uma modificação nos elementos da matriz  $\mathbf{h}$  de acordo com a Eq. (3.13).

A Fig. (3.1) mostra uma representação de uma possível deformação de cisalhamento provocada no sistema pela aplicação de uma força externa  $\mathbf{F}$ . Observe que, neste caso, a força  $\mathbf{F}$  distorce a caixa na direção  $x$  de um valor  $\Delta x$ . Na abordagem feita por nós, para realizar uma deformação onde a força externa provoca um cisalhamento na direção do plano basal da rede *hcp*, devemos atribuir um valor para os elementos  $\epsilon_{xy}$  e  $\epsilon_{yx}$ , em seguida determinamos a matriz  $\mathbf{h}$  através da Eq. (3.13). Com estas distorções é possível calcular as constantes elásticas do sistema relacionando a deformação com o *stress* causado

no sistema, conforme apresentado no Apêndice A.

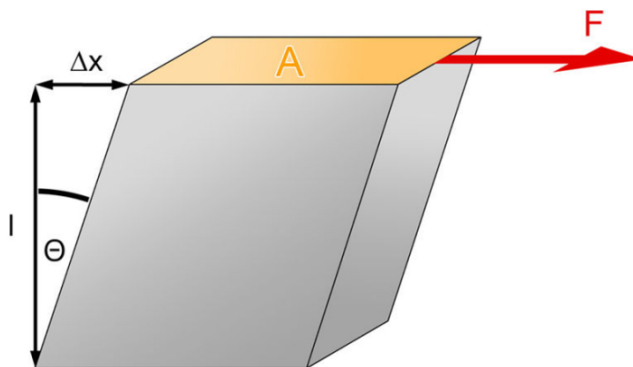


Figura 3.1: Representação das deformações feitas na caixa de simulação para calcular as constantes elásticas do  $^4\text{He}$  sólido.

### 3.3 Efeitos de tamanho

Quando fazemos cálculos de propriedades de sistemas físicos, como por exemplo o da sua energia livre, temos uma limitação computacional por não ser possível realizar uma simulação com uma quantidade muito grande de partículas. O uso de uma caixa de simulação finita introduz os chamados efeitos de tamanho. Para eliminar estes efeitos, nós calculamos a energia livre para diferentes números de partículas  $N$ . Em seguida, construímos um gráfico da propriedade como função de  $1/N$ , de forma que seja possível fazer uma extrapolação para um sistema infinito fazendo  $1/N \rightarrow 0$ .

Esta estratégia é empregada nesta tese no estudo das vacâncias. Como vamos mostrar mais adiante, a energia livre de formação do defeito é estimada para diferentes números de partículas. Em seguida, fazemos a extrapolação para determinar esta propriedade para um sistema macroscópico e assim encontrar a concentração de vacâncias.

# Capítulo 4

## Vacâncias

Neste capítulo vamos abordar os defeitos pontuais do tipo vacância e maneiras de se calcular sua possível concentração em um sólido quântico. Fazemos uma breve introdução na seção 4.2 sobre a importância de se estudar este tipo de defeito diante observações experimentais recentes. A seção 4.1 apresenta um tratamento termodinâmico que se baseia na minimização da energia livre de Helmholtz para calcular a concentração de vacâncias. Na seção 4.3 mostramos o método do trabalho reversível, que é bastante eficiente para se calcular energias livre. Em seguida, a seção 4.4 mostra de maneira sucinta a aproximação harmônica, cujo resultado é útil em uma análise da importância dos efeitos anarmônicos no estudo deste tipo de defeito. Finalmente, a seção 4.5 apresenta os resultados obtidos por nós utilizando os modelos JWF e SWF.

### 4.1 A concentração de vacâncias

A determinação da concentração de vacâncias em um cristal clássico requer a minimização de sua energia livre com respeito ao número total de vacâncias  $n$  [71]. A energia

livre de formação de uma monovacância no cristal  $f_v$  é definida como a diferença

$$f_v = F(N - 1) - \frac{N - 1}{N}F(N), \quad (4.1)$$

onde  $F(N - 1)$  e  $F(N)$  são as energias livre de Helmholtz do cristal contendo  $N - 1$  partículas e uma vacância, e  $N$  partículas sem nenhuma vacância, respectivamente. A energia livre de um sistema de  $N$  partículas e  $n_1$  monovacâncias pode ser escrita como

$$F = F(N) + n_1 f_v - k_B T \ln \left[ \frac{(N + n_1)!}{n_1! N!} \right], \quad (4.2)$$

onde o último termo do lado direito da igualdade pode ser escrito como  $TS_{\text{conf}}$  e  $S_{\text{conf}}$  é a chamada entropia configuracional que está relacionada com o número de maneiras que nós podemos arranjar as  $n_1$  monovacâncias nos sítios da rede. Observe que quando o número de vacâncias é zero na expressão acima,  $F$  reduz-se à energia livre do sistema sem defeito.

No equilíbrio termodinâmico a energia livre é mínima e o número de vacâncias pode ser determinado tomando a derivada da Eq. (4.2) com respeito a  $n_1$ ,

$$\left. \frac{\partial F}{\partial n_1} \right|_{V,T} = f_v - k_B T \ln \left[ \frac{N + n_1}{n_1} \right] = 0, \quad (4.3)$$

onde consideramos que  $N \gg n_1$ ,  $\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{n_1}{N} \neq 0$  e aplicamos a aproximação de Stirling no termo com o logaritmo. Consequentemente, a concentração de monovacâncias  $c_v$  é dada por

$$c_v \equiv \frac{n}{N} = \exp \left[ -\frac{f_v}{k_B T} \right]. \quad (4.4)$$

Um raciocínio análogo ao anterior pode ser feito para determinar as concentrações

de divacâncias ( $c_{2v}$ ), trivacâncias ( $c_{3v}$ ) e assim por diante. Para um sistema contendo  $n_1$  monovacâncias e  $n_2$  divacâncias, por exemplo, a energia livre de Helmholtz pode ser escrita como

$$F = F(N) + n_1 f_v + 2n_2 f_v + n_2 f_{2v}^B - T S_{\text{conf}}(n_1, n_2) \quad (4.5)$$

onde  $f_v$  e  $f_{2v}^B$  são as energias livre de formação da monovacância e de ligação da divacância, respectivamente. A energia de ligação é definida como  $f_{2v}^B = f_{2v} - 2f_v$ , com  $f_{2v}$  sendo a energia livre de formação da divacância

$$f_{2v} = F(N-2) - \frac{N-2}{N} F(N) \quad , \quad (4.6)$$

onde  $F(N-2)$  é a energia livre do sistema contendo  $N-2$  átomos e duas vacâncias adjacentes.

No último termo da Eq. (4.5),  $S_{\text{conf}}(n_1, n_2)$  representa a entropia configuracional associada com o número de maneiras em que os defeitos podem ser distribuídos nos sítios de rede. Para este nosso sistema podemos escrever

$$S_{\text{conf}}(n_1, n_2) = k_B \ln \left[ \frac{N!}{n_1!(N-n_1)!} \times \frac{\frac{zN}{2}!}{n_2!(\frac{zN}{2}-n_2)!} \right] \quad (4.7)$$

onde  $z$  é o número de coordenação. Para nossos propósitos estamos considerando que as concentrações dos diferentes defeitos são suficientemente pequenas tal que as interações entre eles podem ser desconsideradas.

A minimização da energia livre com respeito a  $n_2$  fornece a concentração de divacâncias

$$c_{2v} = \frac{z}{2} c_v^2 \exp \left[ \frac{f_{2v}^B}{k_B T} \right]. \quad (4.8)$$

Portanto, uma vez que conhecemos o custo de energia livre necessário para criar uma única vacância, a concentração de monovacâncias pode ser encontrada usando a Eq. (4.4). Além disso, se temos a energia de ligação da divacância, a Eq. (4.8) nos dá a concentração deste defeito. As energias livre podem ser calculadas utilizando o método do trabalho reversível que vamos apresentar na seção 4.3, ou ainda fazendo uso de uma aproximação harmônica, como mostraremos na seção 4.4. Uma comparação dos resultados encontrados com estes dois métodos pode nos dar uma ideia clara da importância da inclusão de efeitos anarmônicos na estimativa da concentração de defeitos pontuais.

Para calcular a concentração de trivacâncias ( $c_{3v}$ ), ou algum aglomerado maior destes defeitos, o raciocínio utilizado é análogo ao anterior. Sendo assim, não é necessário apresentarmos maiores detalhes para a obtenção de  $c_{3v}$ , dada por

$$c_{3v} = 3c_{2v}c_v \exp \left[ \frac{f_{3v}^B}{k_B T} \right], \quad (4.9)$$

onde  $f_{3v}^B$  é a energia livre de ligação de uma trivacância. Neste trabalho é feita uma estimativa das energias livre de ligação para a divacância e também para a trivacância em um sólido de  $^4\text{He}$  modelado por uma SWF. Uma análise desses valores pode nos dar uma indicação sobre a interação entre vacâncias e se existe alguma tendência de se formar grandes aglomerados do defeito.

## 4.2 Fatores de Boltzmann

Uma vez que os átomos de  $^4\text{He}$  são bósons, a função de onda  $\Psi$  que descreve o estado fundamental de  $N$  átomos não possui nós [6, 8, 32, 33]. Por causa desta característica, podemos verificar que a densidade de probabilidade  $|\Psi|^2$  pode ser formalmente escrita

como um fator de Boltzmann clássico do tipo  $\exp\left[-\frac{U}{k_B T}\right]$ . Isto significa que este sistema formado por átomos de  ${}^4\text{He}$  possui uma descrição que é equivalente a de um sistema clássico de  $N$  partículas interagindo através do potencial  $U$  em uma temperatura absoluta  $T$ . A partir desta correspondência entre o módulo ao quadrado da função de onda e o fator de Boltzmann, iremos tratar o sistema quântico usando as ferramentas da mecânica estatística clássica. Assim, através do cálculo da energia livre deste sistema clássico fictício, obteremos uma estimativa da concentração de vacâncias de ponto zero do sistema quântico.

De uma maneira geral podemos escrever a função de onda que descreve o estado fundamental de um sistema de  $N$  bósons interagentes como

$$\Psi(R) = \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\beta U(R)\right]}{\sqrt{Q_N}}, \quad (4.10)$$

onde  $Q_N$  é uma constante de normalização,  $\beta = (k_B T)^{-1}$  e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. É interessante observar também que  $Q_N$  é a função de partição do sistema clássico fictício.

Conforme mencionado, a probabilidade de encontrar o sistema de bósons com uma dada configuração  $R$  é dada pelo módulo quadrado de  $\Psi(R)$ . Esta probabilidade é equivalente a de encontrar esta configuração no correspondente sistema clássico fictício. Com base nisto, nós não esperamos que as características deste cristal fictício clássico sejam radicalmente diferentes do sistema quântico descrito pela função de onda.

### 4.2.1 O fator de Boltzmann associado a $\Psi_J^2$

A um sistema quântico descrito por uma JWF é possível associar um correspondente

clássico formado por  $N$  esferas macias interagindo através do potencial

$$U(R) = \sum_{i<j} u(r_{ij}) = \sum_{i<j} \left( \frac{b}{r_{ij}} \right)^m . \quad (4.11)$$

Dentro do espírito deste trabalho, a simulação de um sólido quântico descrito por uma JWF é equivalente a um sólido clássico onde as partículas interagem conforme a Eq. (4.11) com  $k_B T = 1$ .

Esta equivalência foi utilizada por Hodgdon e Stillinger [6] para calcular a concentração de vacâncias em um sólido quântico descrito pela Eq. (2.5). Para isto empregaram uma aproximação harmônica para estimar o custo de energia livre de Helmholtz necessário para formar uma única vacância no cristal. Como veremos mais adiante, nosso trabalho mostra que a inclusão de efeitos anarmônicos é, como esperávamos, muito importante na determinação desta concentração.

Os parâmetros  $b$  e  $m$  do potencial de esferas macias podem ser ajustados para uma determinada densidade do sistema. Estes valores estão associados com o grau de maciez das esferas, de forma que quanto maior estes parâmetros mais rígidas elas se apresentam. Neste trabalho consideramos o parâmetro  $b$  otimizado para o sistema clássico no ponto de fusão [72]. Convenientemente, escolhemos  $m = 6$  para estabelecer uma comparação com os resultados reportados por Hodgdon e Stillinger.

### 4.2.2 $\Psi_S^2$ como um fator de Boltzmann

Assim como no caso da JWF, a constante de normalização  $Q_N$  corresponde à função de partição de um sistema clássico fictício. Tomando o quadrado da SWF podemos escrever

$$\Psi_S(R)^2 = \frac{1}{Q_N} \psi_J(R)^2 \int \int dS dS' \prod_{i=1}^N \theta(\mathbf{r}_i - \mathbf{s}_i) \psi_S(S) \prod_{i=1}^N \theta(\mathbf{r}_i - \mathbf{s}'_i) \psi_S(S'). \quad (4.12)$$



Observe que é necessária a introdução de outro conjunto de variáveis auxiliares  $S' \equiv \{\mathbf{s}'_1, \mathbf{s}'_2, \dots, \mathbf{s}'_N\}$ , ao considerarmos o quadrado de  $\Psi_S$ . Integrando a expressão acima em todo o espaço temos

$$Q_N = \int \int \int dR dS dS' \psi_J(R)^2 \prod_{i=1}^N \theta(\mathbf{r}_i - \mathbf{s}_i) \psi_S(S) \prod_{i=1}^N \theta(\mathbf{r}_i - \mathbf{s}'_i) \psi_S(S'), \quad (4.13)$$

que é a função de partição de um sistema clássico formado por  $3N$  partículas cuja interação é dada pelo potencial

$$U(R, S, S') = \sum_{i < j}^N \left( \frac{b}{r_{ij}} \right)^5 + C \sum_i^N [|\mathbf{r}_i - \mathbf{s}_i|^2 + |\mathbf{r}_i - \mathbf{s}'_i|^2] + \delta \sum_{i < j}^N [V(\alpha s_{ij}) + V(\alpha s'_{ij})]. \quad (4.14)$$

Sendo assim, as configurações de um sistema de átomos de  ${}^4\text{He}$  descrito pela SWF são equivalentes àquelas de um sistema fictício interagindo através da Eq. (4.14) com  $k_B T = 1$ . Este sistema fictício pode ser pensado como sendo composto de  $N$  trímeros, cada um formado por um átomo e seu par de partículas sombra. Este trímero interage de uma maneira peculiar, os átomos têm uma correlação de pares através do primeiro termo da Eq. (4.14) e estão acoplados às sombras com gaussianas. Não existe uma interação direta entre duas partículas sombra de conjuntos diferentes. Entretanto, as variáveis auxiliares de cada conjunto são correlacionadas através do potencial interatômico rescalonado. A Fig. (4.1) ilustra um par de trímeros com suas interações. As linhas na figura representam cada uma das interações entre as diferentes partículas que estão todas escritas na Eq. (4.14).

### 4.3 O método do trabalho reversível

O desenvolvimento de métodos para calcular propriedades térmicas de sistemas físicos, como a energia livre, tem chamado muito a atenção atualmente por vários motivos. Na

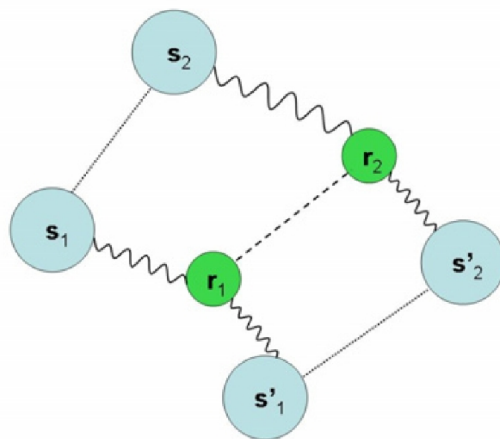


Figura 4.1: Esquema representando dois trímeros do sistema clássico fictício. Cada um contendo uma partícula real e duas partículas sombra. As linhas ligando cada partícula representam cada uma das diferentes interações.

determinação da concentração de defeitos pontuais, por exemplo, é muito importante calcular com precisão as energias livre de formação de cada um dos defeitos. Por outro lado, existe uma dificuldade de se obter estas quantidades, porque elas não podem ser escritas em termos de uma média em um ensemble estatístico, tal que não podem ser calculadas diretamente usando métodos de Monte Carlo. Como resultado, energias livre são usualmente determinadas usando estratégias indiretas, em que diferenças de energias livre entre dois sistemas podem ser calculadas avaliando o trabalho associado com o processo reversível que conecta estes dois sistemas.

O método do trabalho reversível (RW, do inglês *reversible work*) que é apresentado neste capítulo utiliza exatamente esta ideia e tem se mostrado um poderoso método para cálculos de energia livre em sistemas clássicos [69, 73, 74]. Neste trabalho, inicialmente estendemos este método a sistemas quânticos formados por bósons [34], permitindo assim calcular propriedades como a concentração de vacâncias.

A ideia central do método do trabalho reversível é considerar um sistema de referência, para o qual a energia livre é conhecida, e conectar este com o nosso sistema de interesse através de um parâmetro de acoplamento  $\lambda$  que podemos variar. Uma forma funcional típica deste acoplamento é dada pelo potencial

$$U(\lambda) = \lambda U_0 + (1 - \lambda)U_{ref} \quad (4.15)$$

onde  $U_0$  e  $U_{ref}$  representam os potenciais dos sistemas de interesse e de referência respectivamente. Note que esta forma permite-nos uma mudança contínua de  $U_{ref}$  para  $U_0$  variando o parâmetro  $\lambda$  de 0 até 1. Da mesma forma podemos fazer o caminho inverso variando nosso parâmetro de 1 até 0.

Para um sistema clássico composto de  $N$  partículas interagindo através de um potencial  $U$ , podemos escrever a função de partição configuracional  $Z$  como

$$Z = \int \exp[-\beta U(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)] d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (4.16)$$

onde  $\beta = (k_B T)^{-1}$ , tal que  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura absoluta do sistema. Como foi mencionado anteriormente, podemos estabelecer um acoplamento entre este sistema e um outro de referência através do parâmetro  $\lambda$ , tal que  $U(\{R\}) \rightarrow U(\{R\}; \lambda)$ . Com isso a expressão escrita acima para  $Z$ , pode ser usada para escrever uma relação entre as derivadas de  $F$  e  $U$  com respeito a  $\lambda$ . Uma vez que

$$F = -k_B T \ln Z \quad , \quad (4.17)$$

temos que

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial F}{\partial \lambda} &= -k_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda} \\
 &= \frac{\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \frac{\partial U(R; \lambda)}{\partial \lambda} \exp[-\beta U(R; \lambda)]}{\int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \exp[-\beta U(R; \lambda)]} \\
 &= \left\langle \frac{\partial U(R; \lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle. \tag{4.18}
 \end{aligned}$$

Consequentemente, a derivada da energia livre de Helmholtz com respeito a  $\lambda$  pode ser escrita como uma média da derivada da energia potencial  $U(R; \lambda)$ . Na expressão anterior, os brackets indicam uma média no equilíbrio em um ensemble estatístico.

A diferença de energia livre é dada pelo trabalho reversível  $W_{rev}$  necessário para ir do sistema de referência até o de interesse [69]. Podemos escrever esta diferença integrando (4.18)

$$W_{rev} = F_0 - F_{ref} = \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial U(R; \lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda, \tag{4.19}$$

onde  $F_0$  e  $F_{ref}$  são as energias livre de Helmholtz dos sistemas de interesse e de referência, respectivamente. A integração feita em (4.19) nos dá o trabalho total feito pela força generalizada  $\partial U/\partial \lambda$ . Uma vez que ela envolve médias do sistema no equilíbrio em todos os instantes, ela reflete um processo reversível. Observe que se conhecemos a energia livre do sistema de referência podemos encontrar  $F_0$  simplesmente calculando o trabalho. Isto pode parecer um inconveniente, uma vez que é necessário saber *a priori* o valor de  $F_{ref}$ . Na prática isto não é uma complicação pois podemos utilizar, por exemplo, uma referência onde a energia livre pode ser calculada analiticamente, como um cristal de Einstein [69].

Em princípio, a resolução numérica da integral (4.19) pode ser feita por uma série de simulações independentes, cada uma feita para diferentes valores do parâmetro de acoplamento  $\lambda$  entre 0 e 1. Na prática, entretanto, tem-se mostrado bastante proveitoso

estimar o trabalho em uma única simulação fora do equilíbrio onde o valor de  $\lambda$  muda dinamicamente. Neste caso o trabalho reversível  $W_{rev}$  é estimado em termos do trabalho irreversível  $W_{irr}$

$$W_{irr} = \int_0^{t_{sim}} dt' \left[ \frac{d\lambda}{dt} \right]_{t'} \left[ \frac{\partial H(\{\mathbf{r}_i\}, \lambda)}{\partial \lambda} \right]_{\lambda(t')}, \quad (4.20)$$

onde  $t'$  representa a coordenada de “tempo” que descreve a evolução dinâmica do parâmetro de acoplamento  $\lambda(t)$ , e  $t_{sim}$  é a duração total do processo de desligamento. É importante mencionar que quando usa-se o método de Monte Carlo para amostrar as configurações do sistema, não envolvemos a escala natural do tempo. Nestes casos, a variável  $t$  é simplesmente um índice que ordena a sequência de operações realizadas na amostragem, medido em passos de Monte Carlo. Então,  $t_{sim}$  é o número total de passos realizados no processo.

Uma vez que o processo dinâmico é intrinsecamente irreversível, o trabalho estimado na Eq. (4.20) apresentará sempre uma tendência (*bias*), sendo sujeito a um erro sistemático positivo associado com a produção de entropia dissipativa inerente aos processos fora do equilíbrio [75–77]. Consequentemente, o trabalho irreversível representa um limite superior para  $W_{rev}$  e para a diferença de energia livre  $F_0 - F_{ref}$ . Felizmente este erro sistemático pode ser facilmente eliminado se o processo fora do equilíbrio é realizado dentro do regime de resposta linear. Neste regime, o erro sistemático é independente da direção em que é realizado o processo de desligamento [76, 77], ou seja, a produção de entropia é igual para os processos na ida ( $\lambda = 0 \rightarrow 1$ ) e na volta ( $\lambda = 1 \rightarrow 0$ ). Dessa forma, podemos obter um estimador para  $W_{rev}$  sem *bias* fazendo

$$W_{rev} = \frac{1}{2} [W_{irr}(\lambda = 0 \rightarrow 1) - W_{irr}(\lambda = 1 \rightarrow 0)] , \quad (4.21)$$

que é sujeito somente a erros estatísticos.

A etapa inicial no cálculo da energia livre de formação de um defeito envolve o cálculo

da energia livre do cristal perfeito  $F(N)$  com  $N$  partículas. Neste caso é bastante conveniente utilizar um cristal de Einstein, para qual a energia livre  $F_{Einst}$  pode ser obtida analiticamente, como sistema de referência [69]. Desta maneira, dada uma forma para a energia potencial que descreve a interação entre as partículas, podemos calcular o trabalho reversível que é simplesmente a diferença

$$W_{rev} = F(N) - F_{Einst} . \quad (4.22)$$

O cristal de Einstein é formado por  $N$  osciladores harmônicos independentes acoplados em seus respectivos sítios de rede. Para aplicar o método do trabalho reversível, nós introduzimos um conjunto de parâmetros de desligamento  $\lambda_i$ , com  $i = 1, 2, \dots, N$ . Cada termo do conjunto  $\lambda_i$  é acoplado a uma partícula do sistema e pode ser variado entre 0 e 1 individualmente. Para o caso de um sólido quântico descrito por uma JWF, por exemplo, a Eq.(4.15) fica

$$U(R; \{\lambda_i\}) = \sum_{i < j}^N \lambda_i \lambda_j u(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N (1 - \lambda_i) \frac{1}{2} \kappa \left( \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^{(0)} \right)^2 , \quad (4.23)$$

onde  $\kappa$  é uma constante de mola e  $\mathbf{r}_i^{(0)}$  o vetor que localiza a posição do sítio onde está acoplado o oscilador harmônico. Uma vez que nesta primeira etapa nosso sistema de referência é formado de  $N$  osciladores independentes, o parâmetro de acoplamento de todas as partículas é variado igualmente. Sendo assim, a expressão acima pode ser escrita de maneira mais simples como

$$U(R; \lambda) = \lambda \left[ \sum_{i < j}^N \left( \frac{b}{r_{ij}} \right)^6 \right] + (1 - \lambda) \left[ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \kappa (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^{(0)})^2 \right] . \quad (4.24)$$

Vale notar que quando fazemos  $\lambda = 1$  na expressão acima estamos considerando apenas as

interações entre os átomos mediadas pelo potencial de esferas macias  $(b/r)^6$ . No entanto, para  $\lambda = 0$  estas interações são inteiramente desligadas tal que o sistema se comporta como um cristal de Einstein. Portanto, podemos variar dinamicamente  $\lambda$  para estimar  $W_{rev}$  obtendo assim a energia livre de nosso sistema de interesse.

Neste processo de desligamento é conveniente fixar o centro de massa do sistema evitando uma possível difusão das partículas como um todo. Com este procedimento podemos tratar de forma mais adequada os osciladores harmônicos que são acoplados em sítios fixos. Esta restrição introduz um vínculo nos graus de liberdades das partículas de maneira que a energia livre do cristal de Einstein pode ser obtida analiticamente [69] como

$$F_{Einst} = -\frac{3}{2}k_B T N \ln \left[ \frac{2\pi k_B T}{\kappa} \right] - \frac{3}{2}k_B T \ln \left[ \frac{\kappa}{8\pi^2 (k_B T)^2} \right]. \quad (4.25)$$

O valor da constante de mola  $\kappa$  pode ser ajustado tal que o deslocamento quadrático médio dos osciladores harmônicos sejam aproximadamente iguais aos das partículas interagentes no sistema de interesse. Este ajuste é bom para otimizar a integração numérica da Eq. (4.20), porém o valor da energia livre do cristal perfeito independe de  $\kappa$ .

Uma vez que temos  $F(N)$  precisamos calcular a energia livre do sistema contendo o defeito. Neste ponto vamos nos restringir ao estudo de vacâncias, muito embora o tratamento de outros defeitos pontuais seja bastante análogo. Nesta etapa vamos estimar a energia livre  $F(N-n)$  do sistema contendo  $n$  vacâncias utilizando a mesma estratégia que foi empregada no caso anterior. Neste caso, tomamos o potencial da Eq. (4.23) e fazemos  $\lambda_i = 1$  para  $i \neq k_1, k_2, \dots, k_n$ , onde os índices  $k$  representam as partículas cujas interações com as demais podem ser desligadas. Por outro lado, tomamos  $\{\lambda_{k_1}, \lambda_{k_2}, \dots, \lambda_{k_n}\}$  variando dinamicamente entre 0 e 1. Para o caso particular onde  $n = 1$ , o processo envolve a criação

de uma monovacância no cristal e podemos escrever

$$U(R; \lambda) = \sum_{\substack{i < j \\ i \neq k}}^N \left( \frac{b}{r_{ij}} \right)^6 + \lambda_k \sum_{\substack{i \\ i \neq k}}^N \left( \frac{b}{r_{ik}} \right)^6 + (1 - \lambda_k) \frac{1}{2} \kappa (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_k^{(0)})^2, \quad (4.26)$$

onde o último termo é um oscilador harmônico que descreve o estado final da partícula  $k$  quando esta estiver totalmente desacoplada do restante do sistema. Incluímos este termo na Eq. (4.26) para prevenir que a partícula  $k$  possa flutuar livremente através do cristal. Este inconveniente tornaria possível uma singularidade em  $\partial U / \partial \lambda$ , quando  $r_{ik} \rightarrow 0$  na expressão anterior. Também para evitar esta divergência, costuma-se proibir que as partículas interagentes entrem na célula de Wigner-Seitz do oscilador harmônico [73].

A partir do potencial acoplado da Eq. (4.26) podemos determinar  $\partial U / \partial \lambda$  e calcular o trabalho reversível  $W'_{rev}$  necessário para desligar as interações entre a partícula  $k$  e o restante do sistema, ao passo que ligamos um oscilador harmônico independente. Como no caso anterior, o processo dinâmico de desligamento é tomado em ambas as direções para eliminar o erro sistemático. De forma análoga,  $F(N - 1)$  é obtido através de

$$F(N - 1) = W'_{rev} + F(N) - F_{osc}, \quad (4.27)$$

onde  $F_{osc}$  é a energia livre de um único oscilador harmônico [69], dada por

$$F_{osc} = -\frac{3}{2} k_B T \ln \left[ \frac{2\pi k_B T}{\kappa} \right]. \quad (4.28)$$

Finalmente, combinando os resultados das Eq. (4.27) e Eq. (4.22) podemos calcular a energia livre de formação da monovacância através da Eq. (4.1). A concentração de monovacâncias de ponto zero correspondente é então dada pela Eq. (4.4). Neste trabalho



esta propriedade é estimada para os dois diferentes modelos de sólidos quânticos.

Quando usamos o modelo SWF para descrever o comportamento de um sistema composto de átomos de  ${}^4\text{He}$ , o procedimento utilizado para calcular as energias livre é análogo ao feito anteriormente para a JWF. Neste caso, o sistema clássico correspondente é composto de  $N$  trímeros interagentes, conforme mostramos na seção 4.2.2. Para determinar as energias livre dentro do espírito do método RW nós empregamos o caminho termodinâmico definido pelo potencial

$$\begin{aligned}
 U(R, S, S'; \{\lambda_i\}) &= \sum_{i < j}^N \lambda_i \lambda_j \left( \frac{b}{r_{ij}} \right)^5 + C \sum_i^N \lambda_i [|\mathbf{r}_i - \mathbf{s}_i|^2 + |\mathbf{r}_i - \mathbf{s}'_i|^2] \\
 &+ \delta \sum_{i < j}^N \lambda_i \lambda_j [V(\alpha s_{ij}) + V(\alpha s'_{ij})] \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (1 - \lambda_i) \left( \kappa_1 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^{(0)}|^2 + \kappa_2 |\mathbf{s}_i - \mathbf{r}_i^{(0)}|^2 + \kappa_2 |\mathbf{s}'_i - \mathbf{r}_i^{(0)}|^2 \right)
 \end{aligned} \tag{4.29}$$

em que cada trímero  $i$  no sistema é acoplado a um parâmetro de desligamento  $\lambda_i$ . Na expressão anterior, quando  $\lambda_i = 0$  para todo  $i$ , o sistema corresponde a um conjunto de  $3N$  osciladores harmônicos não-interagentes. No modelo SWF, as partículas reais  $\mathbf{r}_i$  e as partículas sombra  $\mathbf{s}_i$  e  $\mathbf{s}'_i$  são transformadas em osciladores harmônicos centrados nos sítios da rede  $\mathbf{r}_i^{(0)}$ . As constantes de mola dos osciladores para as partículas reais e as sombras são  $\kappa_1$  e  $\kappa_2$ , respectivamente. Assim como feito no modelo anterior, as constantes de mola podem ser ajustadas de forma que os deslocamentos quadrático médios dos osciladores harmônicos sejam aproximadamente iguais aos das partículas interagentes correspondentes.

## 4.4 A aproximação harmônica

A aproximação harmônica (HA, do inglês *harmonic approximation*) [78] é um método que nos permite estimar a energia livre de formação da vacância sem fazer amostragem de configurações de um ensemble estatístico. A ideia central desta aproximação é escrever a energia livre como a soma da energia potencial estática mais uma parte de temperatura finita envolvendo as frequências dos modos normais de vibração  $\omega_i$ , onde  $i = 1, 2, \dots, 3N - 3$ , no caso de um sistema com o centro de massa fixo.

Desta forma [6], a energia livre de formação da monovacância é dada por

$$f_v = U(N - 1) - \left( \frac{N - 1}{N} \right) U(N) \quad (4.30)$$

$$+ k_B T \sum_{i=1}^{3N-6} \ln \left[ \frac{\omega_i(N - 1)}{k_B T} \right] - \left( \frac{N - 2}{N - 1} \right) k_B T \sum_{i=1}^{3N-3} \ln \left[ \frac{\omega_i(N)}{k_B T} \right], \quad (4.31)$$

onde  $U(N - 1)$  e  $U(N)$  representam as energias potenciais estáticas do cristal contendo uma única vacância e do cristal perfeito, respectivamente. Os dois últimos termos são as partes vibracionais dos cristais com e sem vacância, respectivamente. Na prática, as frequências vibracionais são obtidas diagonalizando a matriz Hessiana da energia potencial estática.

O método HA negligencia os efeitos anarmônicos do cristal [6]. A comparação dos seus resultados com aqueles obtidos com o método RW, que inclui todos estes efeitos, pode nos fornecer uma ideia clara da influência das contribuições anarmônicas no cálculo de concentração de vacâncias.

## 4.5 Resultados

Nesta seção vamos apresentar os resultados obtidos em nossos estudos sobre vacâncias.

Na subseção 4.5.1 apresentamos os resultados da extensão do método do trabalho reversível para a determinação da concentração de vacâncias de um sistema modelo de bósons na fase sólida. Neste modelo, admitimos que o estado fundamental seja dado por uma  $\Psi_J$ . Na subseção 4.5.2 apresentamos os resultados da estimativa da concentração de vacâncias de ponto zero do  $^4\text{He}$  descrito pela função de onda sombra através do método do trabalho reversível.

### 4.5.1 Concentração de vacâncias em um sistema modelo de bósons

Todos os cálculos feitos para este modelo foram realizados utilizando células cúbicas *fcc* com o número de partículas variando entre 108 e 1372. Para a determinação dos parâmetros utilizados no modelo JWF nós consideramos os resultados encontrados por Prestipino *et al.* [72] para um sistema de esferas macias. Na maior parte de nossos cálculos nós escolhemos  $b = 4,396 \text{ \AA}$  e a densidade  $\rho = 0,0287 \text{ \AA}^{-3}$ , que corresponde ao ponto de fusão do sistema clássico em uma estrutura *fcc*. Na prática, o sistema permanece sólido para valores de densidade um pouco menores do que esta, por isso fizemos alguns cálculos para outras densidades também.

Nós aplicamos o algoritmo de Metropolis para amostrar as configurações de  $\Psi_J(R)^2$ . No processo de desligamento do método RW o parâmetro  $\lambda$  é variado linearmente fazendo  $\lambda(t) = t/t_{sim}$  para o processo de ida e  $\lambda(t) = 1 - t/t_{sim}$  para o processo de volta. Aqui,  $t$  é um índice que ordena os passos de Monte Carlo realizados no processo e  $t_{sim}$  representa o número total de passos do processo de desligamento. É importante lembrar que precisamos sempre começar o processo de variação de  $\lambda$  sempre de um sistema equilibrado. Consequentemente, estes processos em ambas as direções foram precedidos por uma equilibração de pelo menos  $5 \times 10^3$  passos de Monte Carlo antes de se calcular o trabalho

através da Eq. (4.20).

Com o objetivo de garantir que os resultados RW, obtidos do processo fora do equilíbrio, esteja livre de *bias*, nós calculamos o estimador do trabalho irreversível da Eq. (4.20) para as duas direções do processo de variação de  $\lambda$  como função do  $t_{sim}$  e monitoramos a convergência da Eq. (4.21). Para cada valor do  $t_{sim}$  nós determinamos as médias do estimador do trabalho irreversível fazendo 30 processos independentes.

Os gráficos apresentados na Fig. (4.2) mostram os valores médios dos estimadores do trabalho irreversível calculados na ida e na volta bem como o estimador sem *bias* da Eq. (4.21) como função da duração total do processo  $t_{sim}$ . Estes resultados monitoram a convergência do cálculo do trabalho reversível para o cristal perfeito (painel a) e para o processo de inserção da vacância (painel b) obtidos para uma célula de 500 partículas em  $k_B T = 1$ . Destes resultados podemos observar que um processo com  $t_{sim} \approx 10^4$  passos de Monte Carlo é suficientemente longo para o regime de resposta linear ser atingido em ambos os casos, tal que o estimador sem *bias* do trabalho reversível converge. A linha horizontal nos gráficos são médias dos quatro últimos valores do trabalho reversível nesta região onde houve convergência. Baseado nestes resultados, todas as simulações subsequentes com diferente número de partículas e temperatura foram feitas com  $t_{sim} = 1,5 \times 10^4$  passos de Monte Carlo.

Os resultados colocados na Fig. (4.3) mostram uma comparação entre as energias livre de formação de uma monovacância como função da temperatura obtidas usando os métodos RW e HA para uma célula de 500 partículas. O gráfico demonstra claramente o significado das contribuições anarmônicas. Conforme esperado, para baixas temperaturas os efeitos anarmônicos são pequenos e os dois métodos convergem para a mesmo valor da energia livre de formação quando a temperatura tende a zero. À medida que a temperatura aumenta, entretanto, a anarmonicidade torna-se mais importante e a diferença

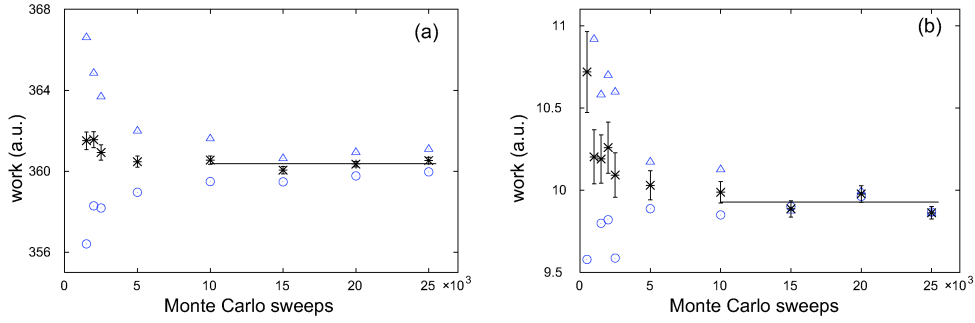


Figura 4.2: Trabalho irreversível associado com o processo de transformar o cristal perfeito em um cristal de Einstein (a) e o processo de introduzir uma monovacância no sólido (b) como função da duração do processo  $t_{sim}$  medida em passos de Monte Carlo. Os resultados exibidos são para os processos de ida ( $\triangle$ ), de volta ( $\circ$ ) e para o correspondente estimador do trabalho reversível da Eq. (4.21) (\*). Cada ponto foi obtido como uma média sobre 30 simulações independentes realizadas com  $N = 500$  partículas. A linha sólida é uma média dos quatro valores de  $W_{rev}$  cujos processos são realizados no regime de resposta linear.

entre os resultados torna-se significativo. Especialmente em  $k_B T = 1$ , quando as descrições dos sistemas clássico e quântico são formalmente equivalentes, os efeitos anarmônicos são responsáveis por uma redução de cerca de 25% no valor da energia livre de formação comparado com o resultado da HA. Os efeitos anarmônicos são associados com o significativo movimento de ponto zero em um sistema quântico em  $T = 0$  K. A importância deste movimento pode ser aproximadamente estimada em termos da entropia de formação do sistema clássico,  $s = -\frac{\partial f}{\partial T}$ , em  $k_B T = 1$  que pode ser calculada a partir da inclinação da curva que descreve a energia livre de formação. Os valores resultantes são  $s = 1,1 k_B$  e  $s = 6,0 k_B$  para a HA e o RW, respectivamente. Esta diferença é quase um fator de 6 e é outra indicação clara da importância da anarmonicidade no sistema.

Para examinar a influência dos efeitos de tamanho, nós calculamos a energia livre de formação em  $k_B T = 1$  para diferentes tamanhos de célula, variando de  $N = 108$  até  $N = 1372$  partículas. Estes resultados são mostrados no gráfico da Fig. (4.4) que apresenta a energia livre de formação como função de  $1/N$ . O *inset* mostra a energia livre

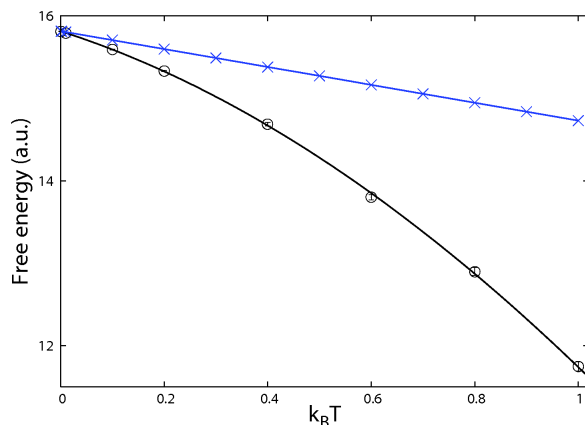


Figura 4.3: Energia livre de formação como função da temperatura. Resultados foram obtidos para  $\rho = 0,0287 \text{ \AA}^{-3}$  e  $N = 500$ . Resultados para aproximação harmônica ( $\times$ ) e para o método do trabalho reversível ( $\circ$ ), os erros estatísticos são menores que os símbolos. As linhas são guias para os olhos.

de formação para diferentes tamanhos de célula como função de  $k_B T$ . O valor extrapolado para  $f_v$  quando  $1/N \rightarrow 0$  é  $f_v = (12,246 \pm 0,031)$  a.u. na densidade  $\rho = 0,0287 \text{ \AA}^{-3}$ .

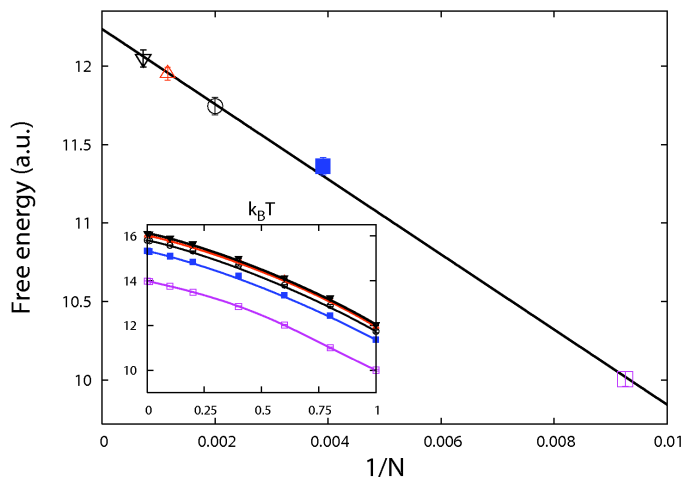


Figura 4.4: Energia livre de formação como função do tamanho do sistema em  $k_B T = 1$ . A reta foi ajustada através do método dos mínimos quadrados. Resultados obtidos para  $\rho = 0,0287 \text{ \AA}^{-3}$  e  $N = 108$  ( $\square$ ),  $N = 256$  ( $\blacksquare$ ),  $N = 500$  ( $\circ$ ),  $N = 864$  ( $\triangle$ ) and  $N = 1372$  ( $\nabla$ ). O *inset* mostra a energia livre de formação como função de  $k_B T$  para os tamanhos de sistema mencionados.

A determinação da energia livre de formação extrapolada em  $k_B T = 1$  agora permite-

nos calcular a concentração de monovacâncias de ponto zero, através da Eq. (4.4), para o sistema descrito pela função de onda de Jastrow da Eq. (2.5). Os resultados são mostrados no gráfico da Fig. (4.5), que apresenta a energia livre de formação extrapolada bem como a concentração de monovacâncias associada como função da densidade, para os métodos HA e RW. Os efeitos de anarmonicidade são claramente visíveis, reduzindo a energia livre de formação por  $\sim 20 - 25\%$  e aumentando a concentração de vacâncias em mais de uma ordem de grandeza. Com a densidade  $\rho = 0,0267 \text{ \AA}^{-3}$ , onde o sistema ainda é sólido, o valor da energia livre  $f_v = (9,675 \pm 0,046) \text{ a.u.}$  que corresponde a uma concentração de monovacâncias de  $c_v = 6,3 \times 10^{-5}$ .

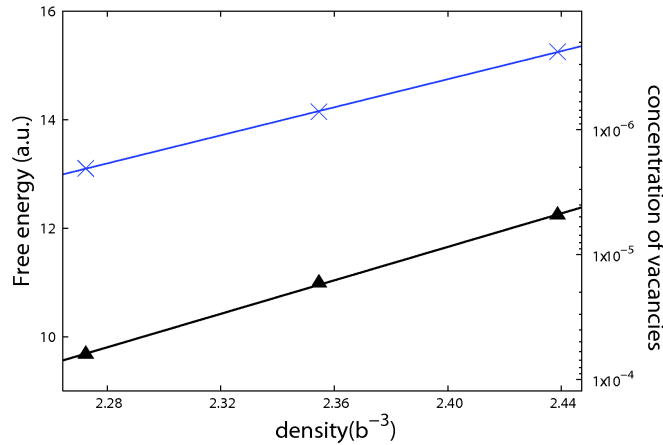


Figura 4.5: Energia livre de formação extrapolada como função da densidade em  $k_B T = 1$ , na escala do lado direito temos a concentração de monovacâncias correspondente. Os resultados são obtidos usando o método RW ( $\blacktriangle$ ) e a HA ( $\times$ ). As linhas desenhadas são para guiar os olhos. As barras de erros são menores do que os símbolos usados.

Apesar de considerarmos inicialmente um modelo bem simples para descrever o sistema, podemos afirmar que o método do trabalho reversível pode ser aplicado com sucesso para o cálculo da concentração de vacâncias de ponto zero de um sólido quântico. Além disso, temos que os efeitos anarmônicos desempenham um papel significativo na determinação desta quantidade. Especialmente, nós encontramos que anarmonicidade leva a

uma redução da energia livre de formação de cerca de 25%, resultando em uma concentração de vacâncias que é mais que uma ordem de grandeza maior comparada com os resultados harmônicos.

A aproximação do trabalho reversível aplicada neste modelo da função de Jastrow não é limitada à investigação de monovacâncias somente. Ela pode também ser usada para investigar a concentração de outros tipos de defeitos tais como interstícios e defeitos complexos formados por múltiplas vacâncias e interstícios. É importante enfatizar que esta metodologia não é restrita a esta função de onda mais simples, mas ela pode ser aplicada para quaisquer outras formas funcionais, como a função de onda sombra. Uma vez que a SWF descreve bem um sólido quântico formado por átomos de  $^4\text{He}$ , o estudo de defeitos pontuais neste modelo torna-se muito importante. Na Subseção (4.5.2) vamos apresentar os resultados encontrados para o  $^4\text{He}$  sólido modelado pela SWF.

### 4.5.2 Concentração de vacâncias de ponto zero no $^4\text{He}$

Nos nossos cálculos usamos células de simulação ortorrômicas com uma estrutura *hcp* e o número de partículas reais variando entre 180 e 700 na densidade de fusão do hélio  $\rho = 0,0294 \text{ \AA}^{-3}$ . Assim como feito anteriormente, aplicamos condições periódicas de contorno e a convenção da mínima imagem em todos estes cálculos. Os parâmetros utilizados neste modelo para os átomos de hélio foram otimizados por MacFarland *et al.* [43] e estão relacionados na Tabela (2.3.2).

Antes de iniciar cada processo de variação de  $\lambda$ , o sistema é equilibrado utilizando  $2 \times 10^4$  passos de Monte Carlo, onde são feitas  $3N$  tentativas de movimentar uma partícula real ou uma sombra de maneira aleatória. O algoritmo de Metropolis é empregado na aceitação ou rejeição das tentativas de movimento. Todos os processos de variação de



$\lambda$  foram feitos utilizando  $1,5 \times 10^4$  passos de Monte Carlo, que é suficientemente lento para garantir o regime de resposta linear. A Fig. (4.6) mostra a convergência do trabalho reversível necessário para se criar uma única vacância no sistema, indicando claramente que a quantidade de passos utilizada faz com que o processo ocorra dentro do regime mencionado. Assim como fizemos para o sistema modelo de bósons, o parâmetro de desligamento  $\lambda$  é variado linearmente. As estimativas do trabalho reversível foram obtidas como médias sobre 120 processos independentes de variação de  $\lambda$  nos dois sentidos.

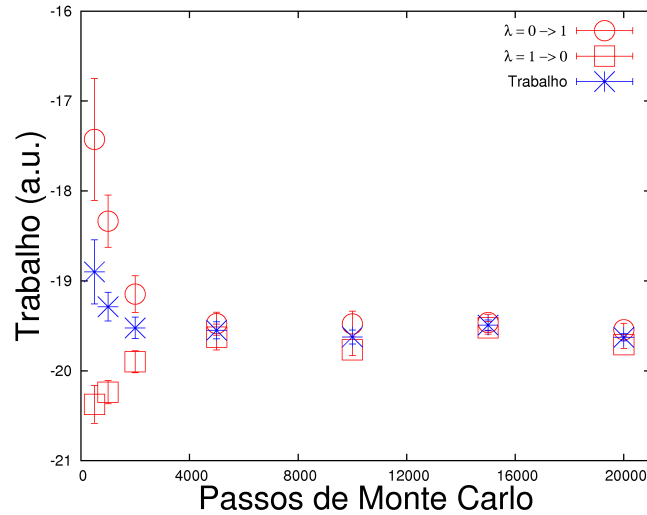


Figura 4.6: Trabalho irreversível associado com o processo de se transformar o cristal perfeito em um cristal contendo uma vacância como função da duração do processo  $t_{sim}$  medida em passos de Monte Carlo. Cada ponto é obtido como uma média sobre 120 simulações independentes realizadas com  $N = 180$  partículas.

Os resultados de nossos cálculos são mostrados na Fig. (4.7) que mostra as energias livre de formação da monovacância e da divacância como função do inverso do número de partículas utilizado na célula de simulação. Observamos que energia livre de formação da monovacância diminui ligeiramente com o aumento do tamanho do sistema, que é uma consequência da interação elástica entre as imagens do defeito, própria das condições periódicas de contorno. O mesmo ocorre para as energias livre de formação da divacância,

conforme descrito no painel (b) da mesma Figura. O gráfico dos resultados como função de  $1/N$  e a extrapolação para  $N \rightarrow \infty$  por meio de uma regressão linear, permite encontrar estimativas para as energias livre de formação da monovacância e da divacância.

Para a monovacância, obtivemos  $f_v = (6,20 \pm 0,01)$  a.u., fazendo  $k_B T = 1$ , que resulta em uma concentração de monovacâncias igual  $c_v = \exp(-f_v) = (2,03 \pm 0,02) \times 10^{-3}$ . Este resultado é ligeiramente maior do que o valor encontrado simultaneamente e de forma independente por Rossi *et al.* [20]  $c_v = (1,4 \pm 0,1) \times 10^{-3}$ . Apesar dos dois valores apresentarem a mesma ordem de grandeza, acreditamos que o resultado obtido por nós introduz algumas melhorias em relação ao anterior. A integral do trabalho reversível é feita por nós de maneira dinâmica, variando o parâmetro de acoplamento em uma única simulação. Por outro lado, Rossi *et al.* fazem a integração de maneira estática com várias simulações independentes com diferentes valores do parâmetro de acoplamento entre 0 e 1. Além disso, foi feita uma estimativa da energia livre de formação através da diferença de dois números relativamente grandes, dificultando assim a obtenção de um resultado com um erro menor. Em virtude disto, o erro é uma ordem de grandeza maior do que o encontrado por nós. Adicionalmente, nós consideramos ainda efeitos de tamanho.

Os resultados encontrados para a divacância sugerem que não existe uma anisotropia significativa com respeito ao plano basal, conforme reportado por Mahan *et al.* [79]. As energias livre de formação extrapoladas são  $f_{2v} = 10,87 \pm 0,06$  e  $f_{2v} = 10,84 \pm 0,06$  para as configurações da divacância no plano basal e fora dele, respectivamente. Além disso, uma comparação com a energia livre de formação extrapolada da monovacância  $f_v$  mostra uma energia de ligação positiva para a divacância  $f_{2v}^B = 2f_v - f_{2v} = 1,51$ , indicando tendência de se formar clusters de vacâncias. Contudo, apesar do valor positivo da energia livre de ligação, a tendência de formação de cluster correspondente é bem modesta.

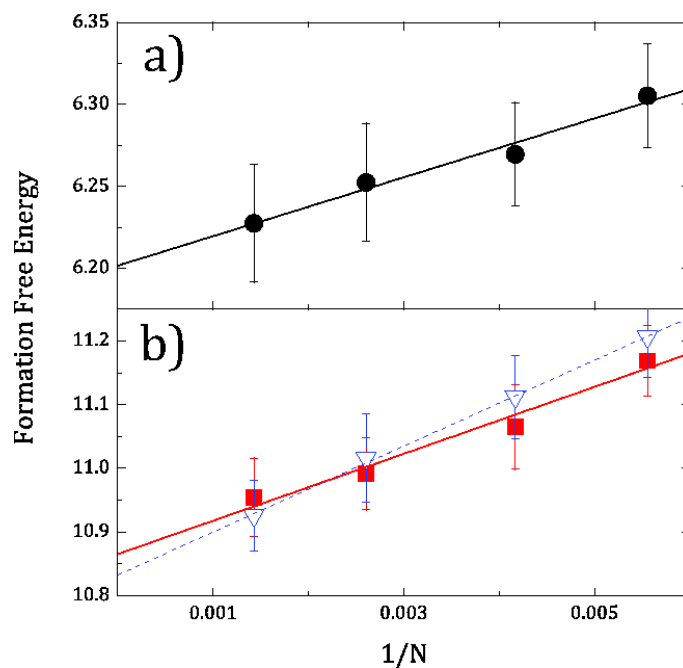


Figura 4.7: Energias livre de formação como função do inverso do número de partículas na célula. Os cálculos são feitos fazendo  $k_B T = 1$ . (a) Monovacância, a linha denota a regressão linear feita a partir dos pontos. (b) Divacância: Os triângulos representam os resultados obtidos para a divacância perpendicular ao plano basal. Os quadrados denotam os resultados para a divacância no plano basal. As linhas tracejada e cheia são as respectivas regressões lineares.

A concentração de divacâncias dada por

$$c_{2v} = \frac{z}{2} c_v^2 \exp(f_{2v}^B), \quad (4.32)$$

onde  $z$  é o número de primeiros sítios vizinhos na rede, é somente de 4 a 5 vezes maior do que a concentração de divacâncias para o caso da energia de ligação igual a zero,  $c_{2v} = 2,5 \times 10^{-5}$ .

Para investigar a tendência de ligação para clusters maiores nós calculamos a energia livre de ligação de uma trivacância formada por primeiros vizinhos no plano basal com respeito à divacância. Usando uma célula com 384 átomos nós encontramos  $f_{3v}^B \equiv f_{2v} + f_v - f_{3v} = 1,21$ , onde  $f_{3v}$  é a energia livre de formação da trivacância. Este resultado indica que a tendência de ligação diminui com o tamanho do cluster, pois o valor encontrado para a divacância é de 1,51. De fato, a concentração de trivacâncias encontrada é muito pequena:  $c_{3v} = 3c_{2v}c_v \exp(f_{3v}^B) = 5,2 \times 10^{-7}$ . Estes resultados sugerem que, apesar das vacâncias formarem estados ligados, a tendência de ligação dos átomos de hélio descritos pela SWF não é suficientemente grande para promover a criação de um aglomerado de vacâncias o que levaria a uma separação de fase em grande escala.

# Capítulo 5

## Discordâncias

Discordâncias são defeitos lineares que desempenham um papel central no comportamento de deformações mecânicas de sólidos cristalinos [36, 80]. Suas propriedades são amplamente conhecidas por serem muito importantes em sólidos clássicos, controlando fenômenos tais como fraturas e transição dúctil-quebradiço em metais e semicondutores. Muito menos se conhece [38], entretanto, sobre a influência das discordâncias nas propriedades de cristais quânticos, em que os efeitos quânticos de ponto zero não podem ser negligenciados [81, 82].

O estudo deste tipo de defeito tem sido importante em sólidos em geral porque discordâncias podem fornecer um dos mecanismos teóricos para explicar as deformações plásticas, como por exemplo o cisalhamento [36, 41]. Neste caso, o cisalhamento de um material ao longo de uma determinada direção pode ocorrer através do movimento de uma discordância.

Estudos experimentais recentes sobre o  $^4\text{He}$  sólido cristalino, o protótipo de um sólido quântico, indiretamente indicam que as discordâncias estão realmente envolvidas com fenômenos macroscópicos. A ocorrência da supersolidez [11, 12], e a observação da mu-

dança na rigidez elástica [16, 23, 37], por exemplo, tem sido associadas com a mobilidade das discordâncias. No entanto, em contraste com os sólidos clássicos, para os quais existe uma abundância de resultados experimentais, a falta deles para sólidos quânticos, especificamente acerca do comportamento de discordâncias, impede um exame mais direto desta relação. Em virtude destas dificuldades, é preciso recorrer a abordagens teóricas. Em princípio, um estudo realista de discordâncias e suas propriedades é possível através de simulações computacionais via Monte Carlo baseadas em funções de onda modelo ou integrais de trajetória. Entretanto, dado que a modelagem da discordância requer um tratamento simultâneo de diferentes escalas de comprimento [41], uma associada com as propriedades do caroço e a outra associada com grandes distâncias em comparação com a escala atômica, a viabilidade destas abordagens diretas continua sendo um assunto de debate [18, 19, 24].

Neste trabalho, adotando uma metodologia que incorpora ambas as escalas relevantes, nós obtemos uma maior compreensão das discordâncias no  $^4\text{He}$  sólido. Nós estudamos a estrutura intrínseca e a mobilidade para quatro diferentes tipos de discordâncias usando o paradigma de multiescala do modelo semi-discreto de Peierls-Nabarro (PN) [40, 83, 84]. Ele consiste de uma abordagem híbrida contínuo-atomística que captura os campos elásticos de longa distância bem como os efeitos da rede associados com o caroço da discordância. Todos os parâmetros no modelo são determinados através de resultados quânticos de valores esperados para o  $^4\text{He}$  na fase *hcp* usando o formalismo da função de onda sombra apresentado na seção 2.3.2. Além de fornecer informações fundamentais sobre as propriedades elásticas, nossos estudos lançam uma nova luz sobre o possível papel das discordâncias na observação experimental da rigidez elástica dos sólidos e sua potencial ligação com a supersolidez do hélio.

O modelo de PN é empregado aqui para estudar quatro discordâncias de diferentes

tipos que são discutidas na seção 5.1. Inicialmente estudamos uma discordância do tipo *screw*, neste caso, o vetor de Burgers tem a característica de ser paralelo à linha do defeito. A mesma metodologia é aplicada para estudar a discordância tipo *edge*, cujo vetor de Burgers é perpendicular à sua linha. Adicionalmente, estudamos duas diferentes discordâncias mistas, cujos vetores de Burgers fazem ângulos de  $30^\circ$  e  $60^\circ$  com respeito à linha da discordância, respectivamente. Como vamos observar mais adiante, todos estes defeitos apresentam uma tendência de se dissociarem formando pares de discordâncias parciais em virtude de uma energia de falha de empilhamento relativamente baixa.

Este capítulo está organizado da seguinte maneira: na seção 5.1 apresentamos as características dos diferentes tipos de discordância estudados por nós. Na seção 5.2 discutimos o modelo de Peierls-Nabarro. A seção 5.3 apresenta uma parte importante na abordagem destes defeitos lineares que são as discordâncias parciais. Alguns importantes detalhes computacionais são mostrados na seção 5.4. Finalmente, os resultados obtidos são apresentados e discutidos na seção 5.5.

## 5.1 As discordâncias

Conforme mencionamos anteriormente, discordância é um defeito linear que está associado com as deformações mecânicas em sólidos cristalinos [36]. A Fig. (5.1) abaixo mostra uma discordância do tipo *edge* que pode ser criada inserindo no cristal a metade de um plano cristalino de átomos. A linha da discordância pode ser melhor visualizada neste caso, pois ela coincide com a borda do plano extra que foi introduzido [80]. Neste caso, o vetor de Burgers ( $\mathbf{b}$ ) que caracteriza o defeito é perpendicular à sua linha.

Para o caso de uma discordância estacionária infinitamente longa, cuja linha coincida

com o eixo  $y$ , seu vetor de Burgers é paralelo ao eixo  $x$

$$\mathbf{b} = b\hat{i} \quad , \quad (5.1)$$

onde  $b$  é o módulo do vetor e  $\hat{i}$  é um vetor unitário na direção do eixo  $x$ .

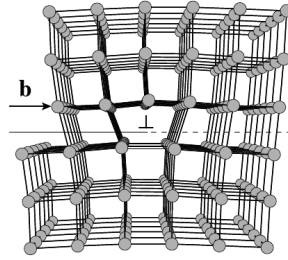


Figura 5.1: Uma discordância *edge* inserida em uma rede cúbica com parâmetro de rede  $a$ . O vetor de Burgers  $\mathbf{b}$  é perpendicular à linha do defeito. Extraído da referência [41].

O stress de uma discordância *edge* ao longo do eixo  $y$ , para o caso em que os deslocamentos são pequenos, pode ser escrito [36, 41, 80] como

$$\sigma_{xz} = k_e \frac{x(x^2 - z^2)}{(x^2 + z^2)^2} \quad , \quad (5.2)$$

onde  $k_e = \mu b / 2\pi(1 - \nu)$  é o chamado pré-fator elástico,  $\nu$  é a razão de Poisson e  $\mu$  é o módulo de cisalhamento.

Uma discordância também pode ser do tipo *screw* e sua principal característica é que o seu vetor de Burgers é paralelo à sua linha. Para uma discordância deste tipo, cuja linha está ao longo do eixo  $y$ , o vetor de Burgers é  $\mathbf{b} = b\hat{j}$ , onde  $\hat{j}$  é um vetor unitário na direção do eixo  $y$ . A Fig. (5.2) mostra uma discordância *screw*, que pode ser criada cortando o sólido e deslizando as partes cortadas de maneira que o vetor de Burgers esteja na mesma direção da linha do defeito. A linha da discordância é representada na figura



pela linha sólida.

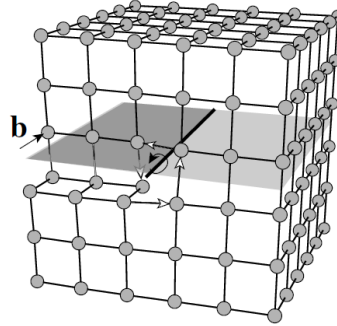


Figura 5.2: Uma discordância *screw* inserida em uma rede. O vetor de Burgers é paralelo à linha do defeito. Extraído da referência [41].

O stress provocado pela presença da discordância *screw* com linha ao longo do eixo  $y$  pode ser escrito [36, 41, 80] como

$$\sigma_{xz} = k_s \frac{x}{x^2 + z^2} , \quad (5.3)$$

onde  $k_s = \mu b / 2\pi$  é o pré-fator elástico associado com a discordância *screw*. É importante observar que as propriedades elásticas  $\nu$  e  $\mu$  são suficientes para modelar ambas as discordâncias mencionadas anteriormente. Outro fato interessante é que o stress causado por cada uma delas difere um do outro apenas pelo pré-fator elástico, quando fazemos  $z = 0$ .

Ainda podemos ter discordâncias mistas, em que o vetor de Burgers tem duas componentes, sendo uma paralela à linha do defeito e outra perpendicular

$$\mathbf{b} = b_x \hat{\mathbf{i}} + b_y \hat{\mathbf{j}} , \quad (5.4)$$

onde  $b_x$  e  $b_y$  são as componentes do vetor de Burgers nas direções  $x$  e  $y$ , respectivamente. As componentes paralela e perpendicular são associadas com as partes *edge* e *screw*,

respectivamente. Neste caso, o vetor de Burgers faz um ângulo arbitrário com a linha da discordância.

## 5.2 O modelo de Peierls-Nabarro

O modelo de Peierls-Nabarro é uma abordagem híbrida para o tratamento de discordâncias, que envolve as contribuições elásticas de longo alcance e as contribuições atomísticas relacionadas com o caroço do defeito [40, 41, 85]. Sendo assim, este modelo descreve os detalhes do caroço da discordância juntamente com as contribuições elásticas contínuas.

Dentro do formalismo do modelo semi-discreto PN, uma linha de discordância situada ao longo da direção  $y$  é representada em termos de um conjunto de vetores  $\boldsymbol{\delta}_i$  que descrevem o desajuste da linha atômica  $i$  com relação às suas homólogas do outro lado do plano de deslizamento. O desajuste total associado a uma determinada discordância, descrito pelo vetor de Burgers, é pensado como distribuído entre as linhas atômicas ao longo do eixo  $x$ , sujeito às condições de contorno  $\boldsymbol{\delta}_{-\infty} = 0$  e  $\boldsymbol{\delta}_{\infty} = \mathbf{b}$ , conforme ilustrado na Fig. (5.3). O painel a) mostra uma representação esquemática de dois conjuntos de linhas atômicas estendendo-se ao longo da direção  $y$ , um conjunto de cada lado do plano de deslizamento, representado pela linha tracejada. As linhas acima do plano são identificadas pelo índice  $i$ . O painel b) mostra uma vista superior, descrevendo o vetor de desajuste  $\boldsymbol{\delta}_i$  para a linha  $i$ . Consideramos então um vetor desajuste bidimensional  $\boldsymbol{\delta}_i = \delta_i^e \hat{x} + \delta_i^s \hat{y}$ , com as componentes *edge* e *screw* ao longo das direções  $x$  e  $y$ , respectivamente. A estrutura de equilíbrio da discordância é então representada por uma distribuição particular

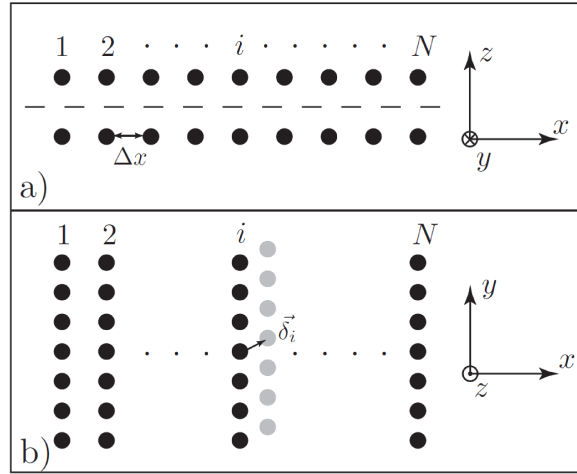


Figura 5.3: Graus de liberdade no modelo de Peierls-Nabarro. (a) Linhas atômicas do cristal perfeito são rotuladas pelo índice  $i$ . A distância entre linhas adjacentes é  $\Delta x$ , a linha pontilhada indica o plano de deslizamento dos átomos da parte superior. (b) Os deslocamentos de uma particular linha  $i$  de átomos com respeito aquelas do outro lado do plano de deslizamento é descrito pelo vetor  $\delta_i$ .

de desajustes  $\delta_i$  que minimiza a energia da discordância por unidade de comprimento,

$$U_{\text{disl}} = U_{\text{elast}} + U_{\text{misfit}} + U_{\text{stress}} + C, \quad (5.5)$$

onde  $U_{\text{elast}}$  é a energia elástica,  $U_{\text{misfit}}$  é a a energia de *misfit* que leva em conta a periodicidade da rede,  $U_{\text{stress}}$  é o trabalho realizado pela aplicação de um *stress* externo e  $C$  é uma constante que pode ser ignorada [40]. Nas subseções seguintes vamos discutir cada um dos termos que contribuem para a energia de uma discordância.

Uma tensão de cisalhamento atuando ao longo de um plano de deslizamento tenta fazer os átomos se moverem passando uns pelos outros. Se uma linha de discordância está sobre este plano, os átomos de cada lado podem mover-se uns em relação aos outros simplesmente pelo movimento da discordância ao longo do plano de deslizamento. Intuitivamente nós sabemos que a tensão de cisalhamento está empurrando a discordância ao

longo deste plano.

### 5.2.1 A energia elástica

Um meio elástico que é deformado armazena energia associada com a presença da distorção [80]. Nesta seção vamos apresentar a energia elástica associada com uma deformação no sistema devido a presença de um defeito linear como uma discordância.

A energia elástica pode ser obtida calculando o trabalho necessário para inserir uma discordância em um sólido elástico contínuo [41]. Conhecendo o *stress* causado pela presença do defeito com sua linha ao longo da direção  $y$ , podemos calcular o trabalho realizado em um processo reversível

$$U_{elast} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_{xz}(x)u(x)dx \quad , \quad (5.6)$$

onde  $u(x)$  é o campo de deslocamentos. Uma vez que  $x$  é uma variável contínua, o vetor deslocamento definido na Eq. (A.1) do Apêndice A é expresso como uma função desta variável [41]. No formalismo de PN, a maneira adequada de tratar o desajuste no sistema, causado pela presença do defeito, é definir uma função densidade de desajustes  $\rho_d(x) = du(x)/dx$  que deve ser contínua e suave. Considerando a função  $\rho_d$ , o *stress* devido uma discordância *edge* discutido na seção 5.1 e escrito na Eq. (5.2), para  $z = 0$  pode ser reescrito como

$$\sigma_{xz} = \frac{\mu}{2\pi(1-\nu)} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_d(x')}{x-x'} dx' \quad . \quad (5.7)$$

Sendo assim, a energia elástica relacionada com a presença de uma discordância *edge* pode

ser escrita como

$$U_{elast} = \frac{\mu}{4\pi(1-\nu)} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_d(x')u(x)}{x-x'} dx dx' . \quad (5.8)$$

A partir da definição da densidade de desajustes como uma derivada do campo de deslocamentos, podemos reescrever a energia elástica [40, 41] como

$$U_{elast} = -\frac{\mu}{4\pi(1-\nu)} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho_d(x)\rho_d(x') \ln|x-x'| dx dx' + C \quad (5.9)$$

onde  $C$  é uma constante que pode ser ignorada, uma vez que seu valor não depende da forma da função de distribuição, pois os valores do deslocamento nos dois limites de integração são fixados [41]. Não é difícil notar que  $U_{elast} \rightarrow -\infty$  quando a discordância se espalha de tal maneira que  $\rho_d \rightarrow 0$ , muito embora a condição de normalização  $\int_{-\infty}^{\infty} \rho_d(x) dx = b$  continue sendo satisfeita.

Uma maneira bastante conveniente de se representar a integral da Eq. (5.9) de forma discreta foi proposta por Bulatov e Kaxiras [40]

$$U_{elast} = \sum_{i,j} \chi_{ij} (K_e \rho_i^e \rho_j^e + K_s \rho_i^s \rho_j^s) + C , \quad (5.10)$$

onde  $\chi_{ij}$  é um kernel discretizado universal [83],  $K_e = \mu/4\pi(1-\nu)$  e  $K_s = \mu/4\pi$  são pré-fatores elásticos para as discordâncias do tipo *edge* e *screw*, respectivamente. Além disso,  $\rho_i^e = (\delta_i^e - \delta_{i-1}^e)/\Delta x$  e  $\rho_i^s = (\delta_i^s - \delta_{i-1}^s)/\Delta x$ , onde  $\Delta x$  é a distância entre linhas adjacentes no cristal sem defeito. Neste trabalho nós adotamos esta forma, escrita na Eq. (5.10), para calcular a energia elástica, que depende basicamente do módulo de cisalhamento e da razão de Poisson do sólido de  ${}^4\text{He}$  através das constantes  $K_e$  e  $K_s$ . Estas propriedades são obtidas utilizando a teoria elástica, conforme apresentado no Apêndice A. Para isto, o tensor *stress* é estimado utilizando o teorema do virial conforme explicamos mais adiante

na subseção 5.4.

### 5.2.2 A energia de *misfit*

Uma das características do modelo original de Peierls para discordâncias [86] é a sua dificuldade de descrever adequadamente o caroço da discordância, isto ocorre porque o modelo é contínuo. Uma maneira bastante conveniente de incluir a contribuição do caroço na energia da discordância foi proposta inicialmente por Nabarro [87] e chamamos de energia de *misfit*. Este termo leva em conta as interações interatômicas e a periodicidade da rede. A energia de *misfit* pode ser escrita como [40]

$$U_{\text{misfit}} = \sum_i \gamma(\boldsymbol{\delta}_i) \Delta x, \quad (5.11)$$

onde  $\gamma(\boldsymbol{\delta}_i)$  é uma superfície de energia, também conhecida como falha de empilhamento generalizada (GSF, do inglês *generalized stacking fault*) [88], que descreve o excesso de energia por unidade de área de um cristal que é submetido ao seguinte procedimento. Primeiro corta-se o cristal em duas partes livres de defeitos através de um determinado plano. As duas partes são então deslocadas uma em relação à outra por um vetor  $\boldsymbol{\delta}$  e fixadas em seguida. A Fig. (5.4) mostra uma representação do procedimento realizado para calcular a superfície GSF. Com as duas metades do cristal deslocadas uma em relação à outra, a energia do sistema é calculada para em seguida calcularmos o excesso de energia por unidade de área para o valor de  $\boldsymbol{\delta}$  específico. Calculamos então este excesso de energia para vários valores diferentes do vetor deslocamento e construímos a superfície GSF. Um exemplo de configuração de GSF sobre o plano hexagonal da estrutura *hcp* é a falha de empilhamento intrínseca (ISF), em que o vetor de deslocamento  $\boldsymbol{\delta}$  descreve o deslocamento associado com o empilhamento planar. No contexto do modelo de PN, a superfície GSF

reflete as interações interatômicas no sistema e serve para modelar os detalhes do caroço da discordância na escala atômica.

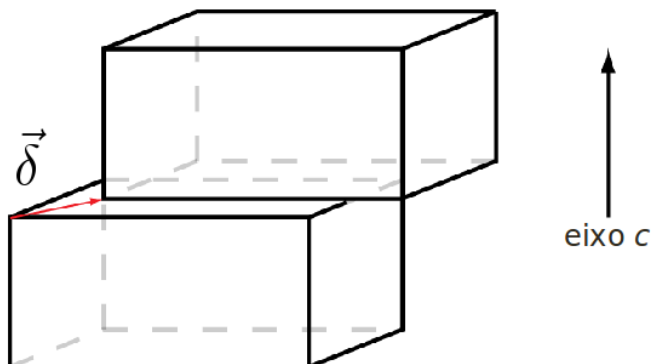


Figura 5.4: Esquema representando o procedimento usado para calcular a superfície GSF. O cristal é cortado em duas partes por um plano de deslizamento e em seguida uma parte é deslocada da outra por um vetor  $\delta$ .

Para termos uma idéia mais clara da ISF podemos considerar inicialmente um sólido perfeito com uma estrutura cristalina *hcp*. Neste caso é bastante conveniente imaginarmos o sólido como planos de átomos empilhados em uma sequência comumente representada como ABABAB... [36, 71], onde os planos hexagonais são rotulados pelos índices A e B. Uma ISF pode ser formada quando uma camada de átomos é deslocada desta sequência normal existente no sólido perfeito. Para o sólido *hcp* podemos ter uma falha de empilhamento quando esta sequência é modificada de tal maneira que o empilhamento das camadas atômica fica

$$\dots ABABAB \Big| CACACA \dots$$

onde a barra vertical indica justamente posição da falha de empilhamento. O índice C representa a mesma camada atômica presente no empilhamento que origina uma estrutura *fcc*.

O potencial de *misfit* é relativamente fácil de se calcular [41]. Usando o formalismo

de Parrinello-Rahman para simular nosso sistema, os deslocamentos relativos das partes do cristal podem ser feitas modificando adequadamente os elementos da matriz  $\mathbf{h}$ . A grande vantagem de se utilizar este formalismo está na facilidade de levar em conta as condições periódicas de contorno corretamente. Para fazer um deslocamento como aquele mostrado na Fig. (5.4) devemos inserir as duas componentes do vetor deslocamento nas direções  $x$  e  $y$ . Isto pode ser facilmente realizado modificando os valores dos elementos da matriz  $\mathbf{h}$ ,  $h_{13}$  e  $h_{23}$ , respectivamente. O valor atribuído ao elemento  $h_{13}$  é simplesmente a componente do vetor  $\boldsymbol{\delta}$  na direção  $x$ , ao passo que a componente na direção  $y$  é o valor de  $h_{23}$ . Seguindo este raciocínio do formalismo de Parrinello-Rahman, podemos observar que para simular o cristal perfeito basta zerar os elementos fora da diagonal na matriz  $\mathbf{h}$ . Por outro lado, para a configuração ISF na rede *hcp* com parâmetro de rede  $a$ , tomamos  $h_{13} = 0$  e  $h_{23} = b_p$ , onde  $b_p = \frac{1}{3}\sqrt{3}a$  é o comprimento de um vetor de Burgers parcial, que vamos discutir melhor na seção 5.3.

Neste trabalho, como já mencionado, utilizamos a SWF para modelar nosso sólido de  ${}^4\text{He}$  e estimar as energias, necessárias para construir a superfície GSF, que são obtidas através do valor esperado do operador hamiltoniano escrito na Eq. (2.1). Os deslocamentos são feitos pela fixação das componentes  $x$  e  $y$  das partículas sombra dos átomos adjacentes ao plano de deslizamento. Com isso, estas partículas podem se mover somente na direção do eixo  $c$ , de tal maneira que conseguimos aplicar uma força de cisalhamento efetiva na direção do plano basal.

Uma vez que a superfície GSF é periódica, em virtude da rede cristalina, podemos ajustar os pontos calculados através de uma série de Fourier que reflete a simetria da rede

$$\gamma(\boldsymbol{\delta}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G}\cdot\boldsymbol{\delta}) \quad (5.12)$$



onde  $\mathbf{G}$  são vetores bidimensionais da rede recíproca associada à periodicidade do plano basal e  $c_{\mathbf{G}}$  são constantes. Com a superfície ajustada através da Eq. (5.12), livre de flutuações estatísticas devido ao cálculo de Monte Carlo, podemos determinar a energia de *misfit* como uma função suave dos possíveis  $\delta_i$  através da Eq. (5.11).

### 5.2.3 O trabalho do *stress*

Finalmente, nós inserimos em nosso estudo o termo que associa o *stress* aplicado no sistema com os deslocamentos da discordância. Com isso é possível calcular, por exemplo o *stress* de Peierls, que nos fornece uma informação importante acerca do movimento do defeito através do cristal. O trabalho realizado pelo *stress* pode ser escrito [40] como

$$U_{\text{stress}} = \frac{1}{2} \sum_i [\tau^e(\delta_i^e + \delta_{i-1}^e) + \tau^s(\delta_i^s + \delta_{i-1}^s)] \Delta x, \quad (5.13)$$

onde  $\tau^e$  e  $\tau^s$  denotam a magnitude das componentes do tensor *stress* que acoplam os deslocamentos *edge* e *screw*, respectivamente [36]. O termo do *stress* na Eq. (5.13) leva em conta o trabalho feito por todos os estresses externos.

Portanto, como afirmamos anteriormente, a estrutura de equilíbrio da discordância fica representada por uma distribuição particular de desajustes  $\delta_i$  que minimiza sua energia por unidade de comprimento, de acordo com Eq. (5.5). As quantidades que especificam o modelo para discordâncias de um determinado material são os parâmetros elásticos  $\mu$  e  $\nu$ , a superfície GSF relacionada com o plano de deslizamento de interesse, e a distância entre as linhas adjacentes  $\Delta x$ .

Através da Eq. (5.5) podemos variar o *stress* aplicado e em seguida determinar o perfil de desajustes que minimiza a energia da discordância. O aumento do *stress* externo provoca uma diminuição da barreira de energia que impede que uma discordância se

movimento no cristal [36, 41]. Em uma tensão crítica esta barreira desaparece e a partir deste ponto não conseguimos uma solução de equilíbrio para a Eq. (5.5). Esta tensão, também chamada de *stress* de Peierls é o valor mínimo que deve ser aplicado no sólido para que uma discordância se movimente sem levar em conta efeitos térmicos. Esta propriedade pode ser interpretada como uma medida quantitativa da resistência da rede cristalina ao movimento de uma discordância. Neste trabalho [39], o valor deste *stress* é calculado para o  $^4\text{He}$  sólido modelado pela SWF.

### 5.3 Discordâncias parciais

Conforme discutimos na seção anterior, a modelagem de discordâncias requer a minimização de sua energia em termos dos desajustes. Quando o sistema é um sólido cristalino *hcp* como o que é considerado por nós, a superfície GSF apresenta mínimos locais que correspondem à configuração ISF. Quando a energia da falha de empilhamento (SFE, do inglês *stacking fault energy*) do sólido é baixa, como ocorre comumente, a discordância tem uma tendência de se separar em duas parciais com uma região contendo uma falha de empilhamento entre elas [36, 41]. Isto ocorre porque esta configuração possui uma energia mais baixa que aquela com a discordância original. Na prática podemos analisar esta separação como uma decomposição do vetor de Burgers em dois outros chamados de parciais de Shockley [89].

O mínimo local na superfície GSF mencionado anteriormente corresponde a um vetor de deslocamento de módulo igual a  $b_p = \frac{1}{3}\sqrt{3}a$ , onde  $a$  é igual ao parâmetro de rede do cristal. Em consequência disto, a discordância apresenta uma tendência de se dissociar de maneira que  $b_p$  é o módulo dos vetores de Burgers parciais. O vetor de Burgers total

$\mathbf{b}$  da discordância pode ser escrito como a soma dos vetores das discordâncias parciais

$$\mathbf{b} = \mathbf{b}_{p_1} + \mathbf{b}_{p_2} \quad , \quad (5.14)$$

onde  $b_{p_1} = b_{p_2} = b_p$  são os módulos dos vetores de Burgers que caracterizam o par de discordâncias parciais. A Fig. (5.5) mostra uma representação de uma dissociação do defeito em duas discordâncias parciais com vetores de Burgers  $\mathbf{b}_{p_1}$  e  $\mathbf{b}_{p_2}$ . As linhas cheias na figura representam as posições das discordâncias parciais que têm entre elas uma região contendo uma falha de empilhamento intrínseca.

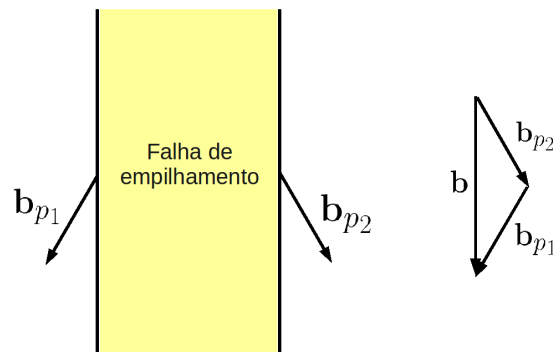


Figura 5.5: Uma discordância com vetor de Burgers  $\mathbf{b}$  se dissocia em duas parciais com vetores  $\mathbf{b}_{p_1}$  e  $\mathbf{b}_{p_2}$  com uma área central contendo uma falha de empilhamento.

Para o caso de um sólido *hcp* temos que o vetor de Burgers de uma discordância perfeita tem módulo  $b = a$ . Outra característica interessante é o fato da energia elástica do defeito ser proporcional a  $b^2$  [80,89], fazendo com que o defeito tenha uma tendência de ter sempre o menor vetor de Burgers possível. Se o módulo deste vetor for relativamente grande para uma discordância, ele se divide em dois vetores parciais. Podemos observar que um sistema contendo um par de discordâncias parciais tem uma energia elástica que é proporcional a  $b_{p_1}^2 + b_{p_2}^2$ , que é menor do que  $b^2$ . Indicando que o defeito de fato tende a se dissociar em duas discordâncias parciais, por ser energeticamente mais favorável.

A descrição do vetor de Burgers de uma discordância parcial é feita de maneira análoga a uma discordância perfeita [89]. Sendo assim, estes defeitos parciais podem interagir entre si através de uma força própria de suas interações elásticas. Na prática esta força é inversamente proporcional à distância entre o par de discordâncias parciais, além disso podemos escrever separadamente as forças entre as componentes *edge* e *screw* dos defeitos. Para o caso de duas discordâncias parciais com vetores de Burgers de módulo igual a  $b_p$  e separadas por uma distância  $d$ , as forças por unidade de comprimento podem ser escritas [41, 89] como

$$F^e = \frac{\mu}{2\pi(1-\nu)} \frac{b_p^2}{d}, \quad (5.15)$$

$$F^s = \frac{\mu}{2\pi} \frac{b_p^2}{d}, \quad (5.16)$$

onde  $F^e$  e  $F^s$  são as forças existentes entre as componentes *edge* e *screw*, respectivamente. Vale destacar que a força que contribui para o movimento da discordância é aquela que é perpendicular à sua linha.

## 5.4 Detalhes computacionais para o cálculo das constantes elásticas

As deformações provocadas na caixa de simulação através do tensor *strain* mostrado na Eq. (3.12), estão associadas à aplicação de um *stress* externo, como definido no Apêndice A. Quando estas distorções não são grandes, estes dois tensores estão linearmente relacionados através da lei de Hooke. Conforme apresentado no Apêndice A, os coeficientes desta relação estão associados com as constantes elásticas do sólido, que são necessárias no estudo de discordâncias através do modelo de Peierls-Nabarro.

Com o objetivo de estimar as constantes elásticas nós impomos as possíveis deformações independentes na caixa de simulação e calculamos o tensor *stress*. Este tensor pode ser calculado usando o teorema do virial [44]

$$\sigma_{\alpha\beta} = \rho \left[ \frac{2T_{\alpha\beta}}{N} - \frac{1}{N} \langle \omega_{\alpha\beta} \rangle \right], \quad (5.17)$$

onde  $\rho$  é a densidade do sistema e  $\omega_{\alpha\beta}$  é o tensor virial que pode ser escrito como

$$\omega_{\alpha\beta} = \sum_i^N r_i^\alpha \cdot \frac{\partial V}{\partial r_i^\beta}, \quad (5.18)$$

$r_i^\alpha$  é a componente  $\alpha$  do vetor posição que localiza um átomo  $i$ ,  $V$  é o potencial de interação entre os átomos, que no nosso caso é dado pelo potencial de Aziz descrito na seção 2.1.

O tensor  $T_{\alpha\beta}$  está associado com a energia cinética do sistema

$$\mathbf{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^N \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 \Psi_S}{\partial x_i^2} & \frac{\partial^2 \Psi_S}{\partial x_i \partial y_i} & \frac{\partial^2 \Psi_S}{\partial x_i \partial z_i} \\ \frac{\partial^2 \Psi_S}{\partial y_i \partial x_i} & \frac{\partial^2 \Psi_S}{\partial y_i^2} & \frac{\partial^2 \Psi_S}{\partial y_i \partial z_i} \\ \frac{\partial^2 \Psi_S}{\partial z_i \partial x_i} & \frac{\partial^2 \Psi_S}{\partial z_i \partial y_i} & \frac{\partial^2 \Psi_S}{\partial z_i^2} \end{pmatrix}. \quad (5.19)$$

Vale lembrar que,  $\Psi_S$  é a função de onda utilizada para modelar o  $^4\text{He}$  sólido. Observe que o traço do tensor corresponde justamente ao laplaciano da função de onda devidamente multiplicado pelo fator de tal maneira que temos a energia cinética associada ao sistema.

É interessante destacar que a pressão do sistema pode ser obtida a partir do traço do tensor *stress* [44, 70]  $P = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz})$ . Outra importante característica é que o tensor *stress* é simétrico, ou seja,  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$

## 5.5 Resultados

Nesta seção vamos apresentar os resultados encontrados em nosso estudo sobre as discordâncias no  $^4\text{He}$  sólido. Na subseção 5.5.1 mostramos os valores encontrados para as constantes elásticas, que são importantes na modelagem de discordâncias através do método de PN. A subseção 5.5.2 apresenta os resultados acerca da estrutura das discordâncias estudadas. Em seguida, a subseção 5.5.3 mostra os resultados para o *stress* de Peierls, que está relacionado com a mobilidade deste tipo de defeito.

### 5.5.1 Constantes elásticas

Para o estudo das discordâncias, nós empregamos o modelo SWF descrito na seção 2.3.2 para descrever o sólido  $^4\text{He}$  em uma rede cristalina *hcp*. Com o objetivo de determinar as propriedades elásticas, nós utilizamos uma célula computacional contendo 720 partículas na densidade de  $0,0294 \text{ \AA}^{-3}$ , que corresponde aos parâmetros de rede  $a = 3,63668 \text{ \AA}$  e  $c = 5,93866 \text{ \AA}$ , sujeita a condições periódicas de contorno. Esta densidade corresponde ao ponto de fusão deste sólido. Amostrando configurações a partir da densidade de probabilidade calculada com a SWF usando o algoritmo de Metropolis, nós calculamos então o valor esperado do tensor *stress* associado com seis deformações da célula periódica, impondo níveis de strain de 0,25%. Usando então as relações padrão entre os tensores *stress* e *strain* [90], nós extraímos as cinco constantes elásticas independentes da estrutura *hcp*.

Na Tabela 5.5.1 estão colocados os resultados encontrados para as constantes elásticas do  $^4\text{He}$  sólido *hcp*. Estes valores representam a primeira estimativa teórica completa das constantes elásticas para este sistema. É importante destacar que o módulo de cisalhamento  $\mu = C_{44} = 17,1 \pm 0,8 \text{ MPa}$  está em bom acordo com o valor de 14 MPa encontrado

experimentalmente por Syshchenko *et al.* [62]. A razão de Poisson obtida a partir dos resultados da Tabela (5.5.1) é de  $\nu = 0,151$ . Ambos os valores teóricos reportados por nós são para as direções de cisalhamento no plano basal, em que cristais hexagonais são isotrópicos [91].

$C_{11}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{12}$	$C_{13}$
$60,8 \pm 0,8$	$77,9 \pm 0,8$	$17,1 \pm 0,8$	$34,4 \pm 0,8$	$14,4 \pm 0,8$

Tabela 5.1: Constantes elásticas do modelo SWF para o  $^4\text{He}$  sólido *hcp*, em unidades de MPa.

### 5.5.2 Estrutura das discordâncias

Como é sabido que o deslizamento basal é o mecanismo dominante de movimento de discordâncias no  $^4\text{He}$  sólido *hcp* [92], nós focamos nossa atenção nas propriedades destas discordâncias em particular e calculamos a superfície GSF associada com o plano basal. Com este propósito, nós utilizamos a célula de 720 átomos e impomos uma série de 400 vetores de deslizamento  $\delta$  no plano basal ajustando as condições periódicas de contorno na direção do eixo *c*. Para fazer isto, nós permitimos variações apenas na direção *c* das posições das partículas sombra dos átomos imediatamente adjacentes ao plano de deslizamento, mantendo assim o deslocamento relativo dos átomos no plano basal. Neste procedimento é utilizado o método de Parrinello-Rahman que foi apresentado na seção 3.2. Em seguida, usando o algoritmo de Metropolis, nós amostramos configurações de acordo com a SWF e calculamos o valor esperado do hamiltoniano como função de  $\delta$ . Subtraindo o valor esperado para  $\delta = 0$  e dividindo pela área, nós obtemos a superfície GSF.

Com o objetivo de implementar os resultados dentro do modelo de PN, ajustamos os resultados usando uma série de Fourier que reflete da simetria de rede do plano basal da

estrutura *hcp* de acordo com a Eq. (5.12),  $\gamma(\boldsymbol{\delta}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}} \exp(i\mathbf{G}\cdot\boldsymbol{\delta})$ , onde usamos um conjunto de 81 vetores bidimensionais da rede recíproca  $\mathbf{G}$ . Os resultados são mostrados na Fig. (5.6). A configuração do cristal perfeito, que tem o valor do GSF igual a zero, é associada com o vetor deslocamento  $\boldsymbol{\delta} = 0$  e seus equivalentes periódicos. A configuração ISF, que corresponde ao vetor de deslocamento (e equivalentes)  $\boldsymbol{\delta} = (0, b_p)$ , tem uma energia em excesso de  $0,0063 \text{ mJ/m}^2$ , onde  $b_p = \frac{1}{3}\sqrt{3}a = 2,0996 \text{ \AA}$  é o comprimento de um vetor de Burgers parcial.

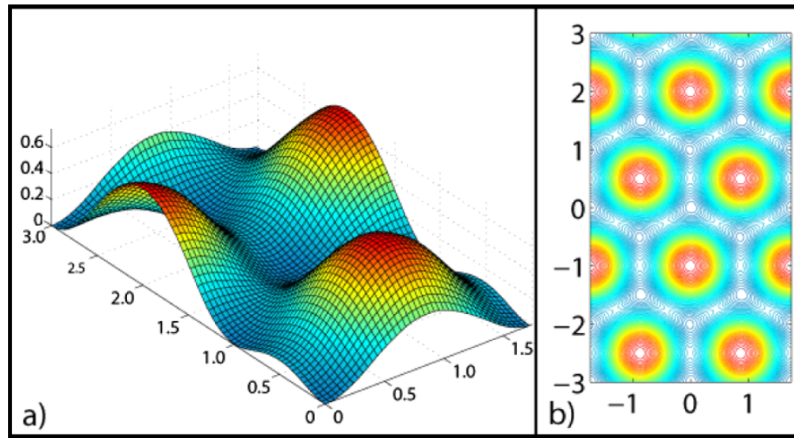


Figura 5.6: Representação da série de Fourier da superfície GSF sobre o plano basal do sólido de  ${}^4\text{He}$  *hcp* modelado pela SWF. a) Energia GSF (em  $\text{mJ/m}^2$ ) como uma função do deslocamento bidimensional  $\boldsymbol{\delta}$  (em unidades de  $b_p = \frac{1}{3}\sqrt{3}a = 2,0996 \text{ \AA}$ ). b) O contorno da superfície GSF reflete a simetria do plano basal da superfície *hcp*.

Usando nossas estimativas para as propriedades elásticas e a superfície GSF no modelo de PN, nós investigamos a estrutura e a mobilidade intrínseca de 4 tipos de discordâncias no plano basal: (i) *screw*, (ii)  $30^\circ$ , (iii)  $60^\circ$  e (iv) *edge*. A Fig. (5.7) mostra o perfil do desajuste para a discordância do tipo *screw*, obtido minimizando a energia total colocada na Eq. (5.5) com um *stress* externo igual a zero. Como esperado por nós, devido ao baixo valor da energia da falha de empilhamento, ela se dissocia em duas discordâncias parciais



de  $30^\circ$  com componentes *edge* opostas, separadas por uma área ISF com uma largura de 29 linhas atômicas, que corresponde a  $91,33 \text{ \AA}$ . A largura do caroço  $\zeta$  das parciais, definido como a distância sobre a qual o deslocamento muda de  $\frac{1}{4}$  para  $\frac{3}{4}$  de seu valor total, é aproximadamente 1 linha atômica ou  $\sim 3,1 \text{ \AA}$ . A Fig. (5.8) mostra a função densidade de desajustes como função da linha atômica do cristal para a discordância tipo *screw*. Os picos do gráfico indicam as posições das discordâncias parciais. Vale observar que o defeito se dissocia em duas discordâncias parciais com componentes nas direções *edge* e *screw*. Diferente do que ocorre no modelo de Volterra para as discordâncias [41], no modelo PN as funções deslocamento e densidade de desajustes são contínuas e suaves. Na figura podemos também observar as duas componentes *edge* opostas que mencionamos anteriormente representandas pelos quadrados azuis. Podemos também ter uma idéia da dimensão de  $\zeta$  que está relacionado com a largura dos picos.

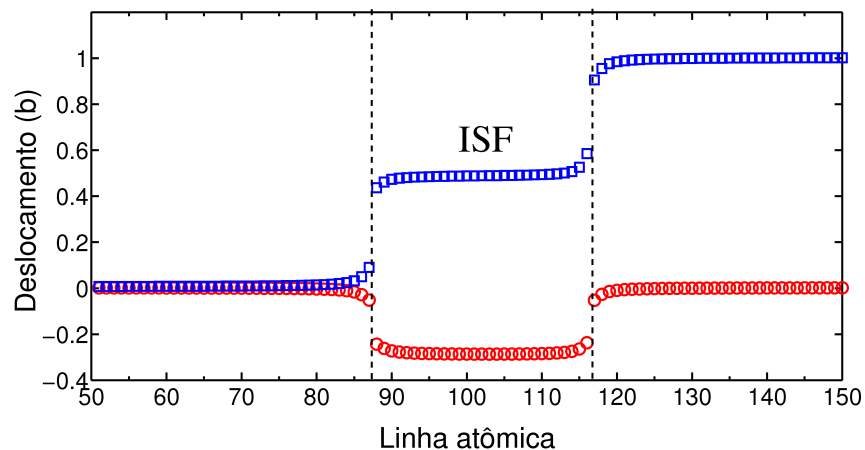


Figura 5.7: Perfil do deslocamento otimizado  $\delta_i$  para uma discordância *screw* sobre o plano basal: componente *edge* (círculos abertos) e componente *screw* (quadrados abertos) são medidos em unidades do vetor de Burgers  $b = a = 3,63668 \text{ \AA}$ . As linhas tracejadas indicam as posições das discordâncias parciais.

A Fig. (5.9)a mostra o perfil do deslocamento e a densidade de desajustes para a

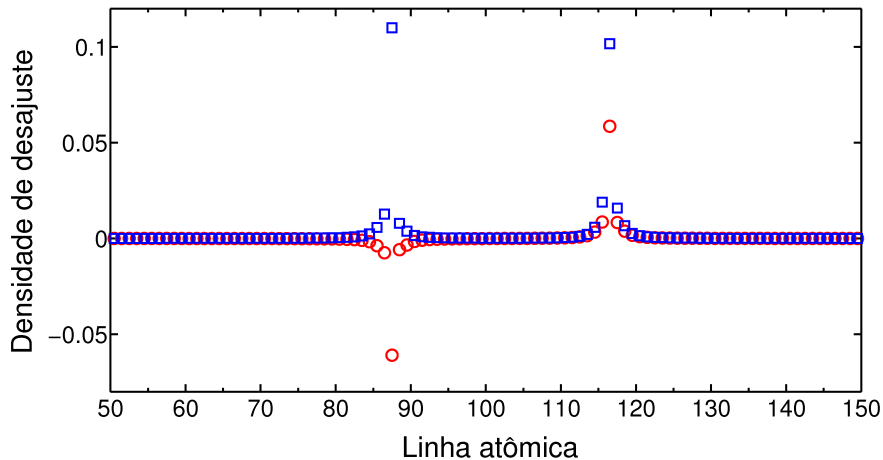


Figura 5.8: Função densidade de desajustes como função da linha atômica para uma discordância tipo *screw*. Os círculos estão associados com a componente *edge* e os quadrados com a componente *screw*. Os picos indicam as posições das discordâncias parciais.

discordância de  $30^\circ$ . Os resultados são obtidos minimizando a energia da discordância escrita na Eq. (5.5) na ausência de qualquer *stress* externo. Assim como no caso anterior, o defeito se dissocia em duas discordâncias parciais cujas posições são indicadas pelas linhas tracejadas. Os picos da densidade de desajustes também mostram estas posições. Neste caso específico, a área ISF que separa as discordâncias parciais tem uma largura equivalente a 35 linhas atômicas, que corresponde a  $109,1 \text{ \AA}$ .

Os resultados obtidos para as discordâncias de  $60^\circ$  e a do tipo *edge* estão colocados nas Fig. (5.9)b e Fig. (5.9)c, respectivamente. A discordância do tipo *edge* é aquela com a maior área ISF, com uma separação correspondente a 41 linhas atômicas, o equivalente a  $127,3 \text{ \AA}$ . A primeira linha da Tabela (5.2) contém as larguras de dissociação de todas as discordâncias estudadas nesta tese, mostrando um aumento na largura ISF com o aumento da componente *edge*, consistente com a teoria de discordâncias [36].

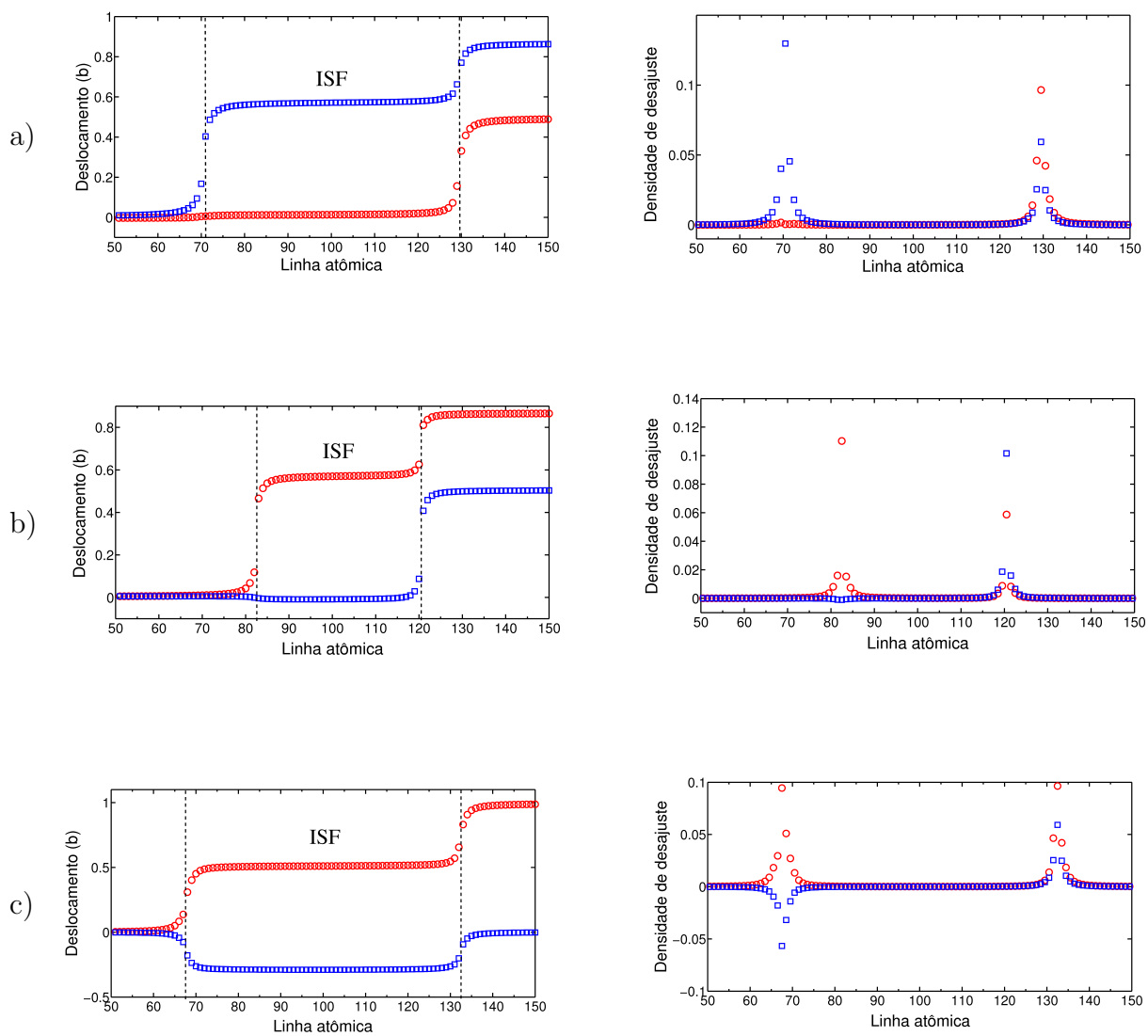


Figura 5.9: Perfil do deslocamento otimizado  $\delta_i$  e a densidade de desajustes como função da linha atômica para as discordâncias: a) de 30°, b) de 60° e c) tipo *edge*. As componentes *edge* são representadas pelos círculos vermelhos e as componentes *screw* pelos quadrados azuis.

### 5.5.3 Mobilidade das discordâncias

Além das propriedades estruturais descritas aqui, o modelo de PN permite uma estimativa da mobilidade intrínseca da discordância, que é medida em termos do *stress* de Peierls. Para isto, nós impomos um *stress* externo de cisalhamento no plano de deslizamento paralelo ao vetor de Burgers. Ele produz uma força máxima por unidade de comprimento sobre a linha de discordância para a magnitude da tensão aplicada. Em seguida otimizados os vetores de desajuste da Eq. (5.5) de maneira a obter um mínimo para a energia da discordância. A magnitude é então aumentada em pequenos passos, seguida pela minimização da energia com respeito aos vetores de desajuste  $\delta_i$ . Em um valor crítico do *stress*, o chamado *stress* de Peierls, uma instabilidade é alcançada e uma solução de equilíbrio deixa de existir [83, 84]. Nesta situação, a discordância torna-se livre para se mover através do cristal. A segunda linha na Tabela (5.2) contém os valores da tensão de Peierls para os quatro tipos de discordâncias consideradas. O valor mais baixo da tensão de Peierls, obtido para a discordância  $30^\circ$ , é da ordem de  $1,5 \times 10^{-2}$  MPa. Este valor é  $\sim 3$  ordens de grandeza menor que o módulo de cisalhamento, que é consistente com a discrepância típica entre a força de cisalhamento ideal e a real que produz a deformação em cristais [36].

	Screw	$30^\circ$	$60^\circ$	Edge
Separação parcial (Å)	91,3	109,1	119,7	127,3
<i>Stress</i> de Peierls (MPa)	$0,41 \pm 0,01$	$0,015 \pm 0,01$	$0,23 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$
<i>Stress</i> de Peierls corrigido (MPa)	$0,48 \pm 0,01$	$0,045 \pm 0,01$	$0,39 \pm 0,01$	$0,08 \pm 0,01$

Tabela 5.2: Estrutura do caroço e *stress* de Peierls de quatro discordâncias no plano basal para o  $^4\text{He}$  sólido *hcp* modelado pela SWF.

Os nossos resultados foram obtidos usando o modelo SWF que, embora forneça uma boa descrição do módulo de cisalhamento do  $^4\text{He}$  sólido *hcp*, subestima significativamente uma estimativa experimental recente para a SFE,  $(0,07 \pm 0,02)$  mJ/m<sup>2</sup> [93]. Com o obje-

---

tivo de explorar a possível influência do valor da SFE sobre a mobilidade da discordância, nós repetimos os cálculos do *stress* de Peierls para o caso em que a largura de dissociação no equilíbrio é reduzida por um fator de 10, que é a razão entre os valores teóricos e experimentais da SFE. Para isto, nós aplicamos uma componente adicional no *stress* de cisalhamento, cuja direção no plano de deslizamento é perpendicular ao vetor de Burgers total da discordância. Esta componente do *stress*, conhecida como *stress* de Escaig [41], não produz uma força sobre a discordância como um todo, mas imita uma situação com diferentes valores da SFE.

Usando um *stress* de Escaig de 0,4 MPa nós recalculamos os valores da tensão de Peierls para os quatro tipos de discordâncias no plano basal. Os resultados são mostrados na última linha da Tabela (5.2). O efeito de um aumento efetivo no valor da SFE não afeta significativamente o valor do *stress* de Peierls do modelo. Isto é consistente com cálculos anteriores para metais, em que o *stress* de Peierls não se mostrou sensível à largura da dissociação [83].

Finalmente, nós examinamos nossos resultados no contexto dos experimentos considerando o comportamento macroscópico do  $^4\text{He}$  sólido em baixas temperaturas. Na observação da inércia rotacional não clássica [11, 12], interpretada como a assinatura da superfluidez, o papel de defeitos e desordem no cristal parece firmemente estabelecido. Especialmente, o comportamento das discordâncias tem atraído um interesse particular depois da descoberta do inesperado aumento do módulo de cisalhamento que mostra a mesma dependência com a temperatura que as observações originais da NCRI com a concentração de impurezas de  $^3\text{He}$  [16, 37]. Inspirados pela elasticidade contínua baseada na teoria de Granato-Lücke [94], tem sido colocado como hipótese que este enrijecimento é uma consequência da mudança da mobilidade de uma rede de discordâncias. Esta rede estaria fixa apenas por impurezas de  $^3\text{He}$  em temperaturas mais baixas, tornando-se móvel

em temperaturas mais elevadas.

Analisando os resultados para a mobilidade da discordância de nosso modelo, é interessante observar que nossa mais baixa barreira de Peierls é cerca de 20 vezes maior do que a tensão de cisalhamento de  $\sim 700$  Pa obtida nos experimentos recentes [23]. Isto sugere que a resistência intrínseca da rede é um fator essencial quando se trata da mobilidade de discordâncias no plano basal do  ${}^4\text{He}$  sólido *hcp*. Realmente, nos níveis de tensão reportados nestes experimentos recentes, não espera-se que tais discordâncias sejam móveis, mesmo na ausência de centros de aprisionamento. Além disso, não é esperado que a tensão de Peierls varie significativamente como uma função da temperatura abaixo de 0,1 K, em que o enrijecimento é observado, dado que cálculos de várias propriedades, realizados usando métodos de Monte Carlo baseados em integrais de trajetória com temperatura finita, não mostram uma significativa dependência com a temperatura abaixo de 1K [95]. Neste contexto, uma explicação satisfatória para o enrijecimento elástico observado no  ${}^4\text{He}$  sólido *hcp* deve envolver questões de mobilidade intrínseca.

Em resumo, nós empregamos uma aproximação híbrida atomística-contínua, baseada no modelo de Peierls-Nabarro e o formalismo da função de onda sombra, para obter uma compreensão direta sobre a estrutura intrínseca e as propriedades de mobilidade de discordâncias no  ${}^4\text{He}$  sólido *hcp* na temperatura zero. Além de fornecer informações fundamentais sobre as propriedades elásticas deste cristal quântico, os resultados revelam uma resistência da rede significativa com relação ao movimento de discordâncias. Analisando os nossos resultados no contexto da interpretação proposta de aprisionamento de discordâncias e o fenômeno de enrijecimento elástico, eles sugerem que a resistência intrínseca da rede é um fator essencial quando se trata de mobilidade de discordâncias. A interpretação proposta, que ignora inteiramente este elemento, pode portanto não fornecer uma explicação satisfatória para o enrijecimento elástico observado no  ${}^4\text{He}$  sólido.

# Capítulo 6

## Conclusões

Neste trabalho fizemos um estudo de defeitos pontuais e lineares em sólidos quânticos, em especial o  $^4\text{He}$  sólido *hcp*. Nossa principal motivação em tratar este assunto é uma possível relação existente entre a fase supersólida deste sistema e a presença de algum tipo de desordem. Esta possibilidade tem atraído muito a atenção nos últimos anos para o estudo de defeitos em sólidos quânticos.

Inicialmente verificamos que a inclusão de efeitos anarmônicos desempenha um papel muito importante no cálculo da concentração de defeitos pontuais do tipo vacância em sólidos quânticos. Com um modelo bastante simples observamos que a anarmonicidade é responsável pelo aumento de mais de uma ordem de grandeza na concentração de monovacâncias de ponto-zero. Conseqüentemente, uma análise desta grandeza no  $^4\text{He}$  sólido deve levar em conta a inclusão de todos estes efeitos. Neste sentido, a extensão do método do trabalho reversível aplicado ao caso quântico tem se mostrado uma ferramenta bastante útil.

Abordamos também a questão da interação entre vacâncias de ponto-zero no  $^4\text{He}$  sólido modelado pela função de onda sombra. Usando o método do trabalho reversível e

---

levando em conta os efeitos de tamanho, nós consideramos a interação da divacância no plano basal e também fora dele. Além de não encontrarmos uma anisotropia significativa entre as duas conformações, a concentração de divacâncias esperada é somente  $\sim 4 - 5$  vezes maior do que o valor esperado na ausência de qualquer energia de ligação. Estes resultados sugerem que, na descrição do modelo empregado, nenhuma aglomeração de vacâncias levando a uma separação de fases é esperada no estado fundamental.

Na sequência de nosso trabalho fizemos um estudo sobre defeitos lineares do tipo discordâncias no  ${}^4\text{He}$  sólido *hcp*. Para modelar quatro diferentes discordâncias em nosso sistema, nós estimamos as constantes elásticas deste sólido. Estas propriedades compõem um dos ingredientes necessários na modelagem destes defeitos através do método de Peierls-Nabarro. Nestes cálculos nós verificamos as relações entre o *strain* provocado e o *stress* calculado através do teorema do virial. Para provocar as deformações no sólido nós implementamos o método de Parrinello-Rahman.

Os resultados encontrados para as constantes elásticas do sólido de  ${}^4\text{He}$  representam a primeira estimativa completa para estas propriedades deste sistema. Além de serem muito importantes no estudo de defeitos lineares tipo discordâncias, estes dados podem estimular novos trabalhos com outros níveis de cálculo para estimar estas propriedades. É interessante destacar que o valor encontrado para o módulo de cisalhamento está em bom acordo com o resultado experimental reportado por Syshchenko *et al.* [62].

Com o intuito de modelar as discordâncias, calculamos a superfície GSF com as energias obtidas no cálculo do valor esperado do hamiltoniano do sistema. Estas energias são estimadas através do método de Monte Carlo, onde amostramos configurações do  ${}^4\text{He}$  sólido descrito pela função de onda sombra através do algoritmo de Metropolis. Esta superfície juntamente com as constantes elásticas são suficientes para estudar estes defeitos na metodologia empregada por nós.



---

Mostramos também que, no modelo utilizado, as discordâncias apresentam uma forte tendência em se dissociarem em pares de discordâncias parciais. Esta possibilidade não era considerada em estudos anteriores feitos para defeitos lineares no  $^4\text{He}$  sólido. Neste trabalho fazemos inclusive uma estimativa da distância existente entre as discordâncias parciais. Esta distância aumenta de acordo com a componente *edge* do defeito, que é consistente com a teoria de discordâncias.

A mobilidade das discordâncias foi estudada nesta tese, também empregando este modelo híbrido que envolve contribuições elásticas de longo alcance e contribuições atomísticas para descrever melhor o caroço do defeito. Uma das principais conclusões foi que a rede oferece uma resistência ao movimento da discordância que é significativa. Esta característica é sem dúvida um elemento essencial na compreensão do fenômeno do enrijecimento elástico observado inicialmente por Day *et al.* [16]. A primeira interpretação deste fenômeno desconsidera inteiramente este fato, o que pode resultar em uma explicação incorreta para o efeito observado.

Estas últimas conclusões estão fundamentadas nos valores relativamente altos encontrados para o *stress* de Peierls. O valor mais baixo para esta propriedade ainda assim é cerca de 20 vezes maior do que a tensão de cisalhamento experimental. Esta característica é uma indicação de que as discordâncias no  $^4\text{He}$  sólido não apresentam uma tendência de serem móveis dentro dos níveis de *stress* reportados experimentalmente [16,23,37], mesmo na ausência de impurezas de  $^3\text{He}$  no sistema.

Portanto, nossos resultados indicam que a elaboração de um mecanismo para explicar o  $^4\text{He}$  supersólido, que envolva a presença de discordâncias, deve levar em conta a importância da resistência intrínseca da rede na mobilidade do defeito.

## 6.1 Perspectivas

Conforme mencionamos anteriormente, o método do trabalho reversível não é restrito ao cálculo de vacâncias. Esta metodologia pode ser empregada para estudar outros tipos de defeitos, tais como interstícios, par interstício-vacância, dentre outros. Para isto, basta calcular a energia livre necessária para se criar cada um dos defeitos a partir de um sistema de referência, conforme fizemos para as vacâncias. Além disso, esta técnica pode ser empregada para qualquer modelo que descreve um sistema de  $N$  bósons interagentes. Portanto, podemos calcular a concentração de uma grande quantidade de defeitos em um sólido quântico modelado por alguma função de onda.

Uma análise do comportamento das constantes elásticas do hélio sólido em função da pressão pode ser facilmente realizada como uma sequência do trabalho realizado nesta tese. A pressão pode ser calculada utilizando o teorema do virial para diferentes valores de densidade do sistema [43]. Assim como feito na densidade de fusão, cada constante elástica pode ser estimada para as diferentes densidades. Conseqüentemente podemos fazer uma análise da mobilidade destes defeitos lineares como função da pressão, estimando o *stress* de Peierls em cada caso.

O estudo feito com as discordâncias nesta tese pode ainda ser refinado usando métodos baseados em integrais de trajetória para calcular as constantes elásticas e a superfície GSF. Outro possível refinamento em nossos cálculos é acrescentar uma componente na direção do  $c$  no vetor de deslocamento. Com isso, podemos analisar o comportamento da superfície GSF quando variamos também esta nova componente do vetor. Sendo possível assim uma modelagem mais completa das discordâncias no  ${}^4\text{He}$  sólido.

Um estudo sobre a mobilidade das discordâncias em função da temperatura pode ainda ser realizado usando o método de Monte Carlo com integrais de trajetória (PIMC)

[95], o que poderá facilitar a comparação com o que é observado experimentalmente. Acreditamos que um tratamento com o referido método pode oferecer novos elementos para um melhor entendimento do papel desempenhado pelas discordâncias nos sólidos formados por átomos de hélio.

# Apêndice A

## Teoria Elástica

Neste apêndice vamos abordar de maneira sucinta a teoria elástica que é necessária no tratamento de discordâncias em sólidos cristalinos. Neste trabalho, vamos nos restringir à teoria elástica linear, onde o *stress* aplicado é proporcional ao *strain* de acordo com a lei de Hooke [80]. Apresentaremos também as constantes elásticas para um sistema com uma estrutura cristalina *hcp*, que é o caso do sólido de  $^4\text{He}$  estudado neste trabalho. Estas constantes são importantes no estudo de defeitos lineares como discordâncias, que vamos tratar na sequência.

### A.1 *Strain*

Quando aplicamos alguma força externa em um cristal ou quando algum defeito aparece na estrutura, a posição relativa entre os átomos do sistema se modifica. Esta mudança é chamada de *strain* [96]. Em termos matemáticos esta deformação pode ser descrita pelo vetor deslocamento  $\mathbf{u}$ , que pode ser definido como sendo a diferença entre a posição final de um dado ponto depois da deformação  $\mathbf{r}'$  e sua posição inicial  $\mathbf{r}$ . Sendo assim, cada com-

ponente do vetor deslocamento pode ser escrita como a diferença entre as componentes destes dois vetores. A componente  $x$  do vetor  $\mathbf{u}$ , por exemplo, pode ser escrita como

$$u_x = x' - x \quad . \quad (\text{A.1})$$

Em geral, cada componente do vetor deslocamento  $\mathbf{u}$  é uma função de todas as três variáveis  $x$ ,  $y$  e  $z$  [36, 80]. Para pequenas deformações podemos definir o tensor *strain* a partir das componentes do vetor  $\mathbf{u}$

$$\epsilon_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial r_j} + \frac{\partial u_j}{\partial r_i} \right) \quad , \quad i, j = x, y, z \quad . \quad (\text{A.2})$$

Para  $i \neq j$  na Eq. (A.2), temos as deformações de cisalhamento. Analisando a definição do tensor  $\epsilon$  podemos observar que ele é simétrico, ou seja,  $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$ . Além disso, existem apenas seis possíveis deformações diferentes, sendo três delas de cisalhamento, que deformam o sistema modificando o seu formato, e as outras três são aquelas em que  $i = j$  que podem ser de tensão ou de compressão do sistema.

## A.2 *Stress*

Quando um sólido é deformado, forças internas surgem de maneira que o sistema apresente uma tendência de retornar para a posição de equilíbrio [96, 97]. A origem destas forças é de natureza atômica. Entretanto, a elasticidade é uma teoria macroscópica, onde as distâncias relevantes são grandes quando comparadas com a escala atômica.

Inicialmente, vamos considerar que a força total aplicada em um volume  $\Omega$  do sólido pode ser escrita simplesmente como  $\int_{\Omega} \mathbf{F} d\Omega$  [97]. Isto significa que a força total é uma soma sobre todas as forças aplicadas em elementos de volume compreendidos em  $\Omega$ . De-

vido à terceira lei de Newton, as forças que atuam em uma dada parte de um corpo podem ser consideradas como sendo aplicadas somente em sua superfície. Uma vez que somente forças aplicadas na superfície  $S$  que encerra o volume  $\Omega$  podem contribuir para a resultante, a força total pode ser escrita como uma integral em  $S$

$$\int_{\Omega} F_i d\Omega = \int_{\Omega} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} d\Omega = \oint_S \sigma_{ij} df_j , \quad (\text{A.3})$$

onde  $\sigma_{ij}$  é chamado de tensor *stress* e  $df_j$  são as componentes do vetor normal ao elemento de superfície apontado para fora do volume. Na expressão acima, os índices repetidos representam um somatório sobre todas as componentes do tensor. O tensor *stress*  $\sigma_{ij}$  pode ser definido como a força por unidade de área sobre a face  $i$  na direção  $j$ .

A componente  $i$  da força sobre o elemento de superfície  $d\mathbf{f}$  é dada por  $\sigma_{ij}df_j$ . Explicitamente,  $\sigma_{xx}$  é a componente na direção  $x$  da força por unidade de área aplicada em uma superfície perpendicular ao eixo  $x$ . As componentes tangenciais nas direções  $y$  e  $z$  nesta mesma superfície são  $\sigma_{yx}$  e  $\sigma_{zx}$ , respectivamente.

Em um cristal deformado, se o *stress* em um ponto qualquer varia linearmente com o *strain* [36, 80, 96] a relação entre estas duas grandezas é conhecida como lei de Hooke

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} , \quad (\text{A.4})$$

onde  $C_{ijkl}$  são constantes que formam o chamado tensor de rigidez elástica ou simplesmente tensor das constantes elásticas. Esta dependência linear ocorre quando as deformações feitas no cristal são tais que o deslocamento dos átomos é pequeno, em outras palavras, as deformações são elásticas. Lembrando que estamos usando a convenção de Einstein para escrever o somatório feito sobre os termos com índices repetidos.

Uma vez que os tensores  $\sigma_{ij}$  e  $\epsilon_{kl}$  são simétricos, dentre os 81 elementos de  $C_{ijkl}$ , somente 36 são independentes. Além disso, dentro da teoria elástica admitimos que existe uma densidade de energia da deformação  $W(\epsilon_{kl})$  que é relacionada com o tensor *stress* através da expressão

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial W}{\partial \epsilon_{ij}} . \quad (\text{A.5})$$

Com esta definição podemos escrever uma relação entre o tensor  $C_{ijkl}$  e a densidade de energia  $W$

$$C_{ijkl} = \frac{\partial^2 W}{\partial \epsilon_{ij} \partial \epsilon_{kl}} , \quad (\text{A.6})$$

vale observar que, uma vez que a ordem da diferenciação não é importante na Eq. (A.6), temos que  $C_{ijkl} = C_{klij}$  o que reduz o número de constantes independentes no tensor para 21. Este é o número máximo de constantes independentes, geralmente ele é ainda menor por causa da simetria da rede cristalina.

Analisando o tensor  $C_{ijkl}$  escrito em função da densidade de energia local na Eq. (A.6), podemos escrever [36]

$$W(\epsilon) = \frac{1}{2} C_{ijkl} \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \quad (\text{A.7})$$

que é a energia total armazenada em um ponto do sistema devida às suas deformações. Vale destacar que a energia escrita na Eq. (A.7) pode ser interpretada como a energia potencial generalizada de um oscilador harmônico com constante de mola dada pelo tensor  $C_{ijkl}$ . A integração em todo o volume do sólido nos dá a energia total devido as deformações, ou simplesmente energia do *strain*

$$E_{strain} = \int_{\Omega} W(\epsilon) d\Omega , \quad (\text{A.8})$$

onde  $\Omega$  é o volume total do sistema.

Neste momento é bastante conveniente introduzirmos uma nova notação [36, 80, 96] para representar os elementos do tensor constantes elásticas de maneira mais compacta. Uma vez que o tensor é totalmente simétrico com respeito a sua diagonal, uma contração em sua notação pode ser muito útil de forma que  $C_{ijkl} \rightarrow C_{mn}$ . Na Tabela (A.2) apresentamos o esquema que adotamos para esta nova notação. A contração é aplicada na

$ij$ ou $kl$	11	22	33	23, 32	31, 13	12, 21
$m$ ou $n$	1	2	3	4	5	6

Tabela A.1: Notação matricial contraída para os coeficientes do tensor constantes elásticas.

representação de  $C_{ijkl}$ , de maneira que,  $C_{1111} \rightarrow C_{11}$ ,  $C_{1123} \rightarrow C_{14}$ ,  $C_{2212} \rightarrow C_{16}$ , e assim sucessivamente para todos os elementos do tensor.

### A.3 Constantes elásticas

De acordo com o que vimos na seção anterior, o número máximo de constantes elásticas independentes é de 21. Entretanto, para um cristal hexagonal como o sistema considerado neste trabalho, a simetria faz com que apenas 5 constantes sejam independentes [36, 96]. O sólido de  $^4\text{He}$  com estrutura cristalina *hcp* é um material transversalmente isotrópico [91], ou seja, apresenta um plano isotrópico que neste caso é o plano basal. Para este sistema as cinco constantes elásticas independentes que o caracterizam podem ser arranjadas na



matriz simétrica [36, 90]

$$\mathbf{C} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{13} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{C_{11}-C_{12}}{2} \end{pmatrix}. \quad (\text{A.9})$$

Uma outra importante propriedade elástica de um sólido é o módulo de Young  $E$ , definido como a razão entre o *stress* aplicado e o *strain* sofrido pelo sistema. Esta grandeza é um parâmetro mecânico que representa a rigidez do sólido e está associada com o módulo de cisalhamento, como vamos observar mais adiante.

Em um material transversalmente isotrópico temos dois valores para o módulo de Young. Um deles,  $E_o$  é obtido pela razão do estresse aplicado ao longo da direção  $c$  pela deformação causada nesta mesma direção. O outro valor para o módulo de Young  $E$  é obtido quando consideramos um estresse aplicado no plano basal dividido pela deformação que ele causa na sua direção de aplicação. Devido a simetria que existe no plano basal, em qualquer direção que seja aplicado o estresse neste plano, o valor de  $E$  será sempre o mesmo.

Outra constante elástica utilizada na caracterização de um sólido hexagonal é a razão de Poisson. Como no caso do módulo de Young, existem dois valores distintos desta quantidade dados pela razão entre as deformações na direção de um plano perpendicular à aplicação de um estresse e aquela que ocorre em sua própria direção. Comumente entretanto é apenas mencionada a razão de Poisson  $\nu_o$ , determinada pela razão de uma deformação no plano basal com respeito a deformação causada por um estresse aplicado

na direção  $c$ .

Para determinar a razão de Poisson é bastante conveniente escrevermos a lei de Hooke que relaciona os tensores *stress* e *strain* como

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl}\sigma_{kl} \quad , \quad (\text{A.10})$$

onde o  $S_{ijkl}$  são os elementos do tensor de complacência, que é justamente o inverso do tensor das constantes elásticas  $\mathbf{C}$ . Para o caso específico de um cristal hexagonal [91],

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & S_{13} & 0 & 0 & 0 \\ S_{13} & S_{13} & S_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & S_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2S_{11} - S_{12} \end{pmatrix} . \quad (\text{A.11})$$

A partir dos elementos do tensor  $\mathbf{S}$  podemos escrever as propriedades elásticas que discutimos anteriormente. Neste caso, a razão de Poisson pode ser determinada fazendo [91, 96]

$$\nu_0 = -\frac{S_{13}}{S_{33}} \quad , \quad (\text{A.12})$$

que é uma das propriedades elásticas calculadas neste trabalho para o  ${}^4\text{He}$  sólido *hcp*.

Para completar a caracterização de um sólido com isotropia transversal são considerados os módulos de cisalhamento nos planos de isotropia e ao longo da direção  $c$ . Em particular o primeiro deles é escrito como

$$\mu = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad . \quad (\text{A.13})$$

Expressão análoga dependendo de  $E_o$  e  $\nu_o$  define o módulo de cisalhamento ao longo da direção  $c$ ,  $\mu_0$ .

Como observamos no Capítulo 5, as propriedades elásticas importantes no estudo das discordâncias são o módulo de cisalhamento e a razão de Poisson. Estas quantidades são um ingrediente necessário na modelagem destes defeitos dentro do formalismo de PN, de forma que é muito importante uma determinação precisa destas constantes.

# Referências Bibliográficas

- [1] K. Huang, *Statistical Mechanics* (John Wiley, 1987).
- [2] R. A. Aziz, A. R. Janzen, and R. O. Simmons, “Rare gases”, *Encyclopedia of Applied Physics* **16**, 71 (1996).
- [3] P. Kaptiza, “Viscosity of liquid helium below the  $\lambda$ -Point”, *Nature* **141**, 74 (1938).
- [4] J. F. Allen and A. D. Misener, “Flow of liquid helium II”, *Nature* **141**, 75 (1938).
- [5] M. Wolfke, *Ann. Acad. Sci. Techn. Varsovie* **6**, 14 (1939).
- [6] J. A. Hodgdon and F. H. Stillinger, “Equilibrium concentration of point defects in crystalline  $^4\text{He}$  at 0 K”, *J. Stat. Phys.* **78**, 117 (1995).
- [7] P. A. Varotsos and K. D. Alexopoulos, *Thermodynamics of Point Defects and Their Relation with Bulk Properties* (Elsevier, New York, 1986).
- [8] O. Penrose and L. Onsager, “Bose-einstein condensation and liquid helium”, *Phys. Rev.* **104**, 576 (1956).
- [9] G. V. Chester, “Speculations on bose-einstein condensation and quantum crystals”, *Phys. Rev. A* **2**, 256 (1970).
- [10] A. J. Leggett, “Can a solid be “superfluid”?”, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1543 (1970).

- 
- [11] E. Kim and M. H. W. Chan, “Probable observation of a supersolid helium phase”, *Nature* **427**, 225 (2004).
- [12] E. Kim and M. H. W. Chan, “Observation of Superflow in Solid Helium”, *Science* **305**, 1941 (2004).
- [13] N. Prokof’ev, “What makes a crystal supersolid?”, *Adv. Phys.* **56**, 381 (2007).
- [14] S. Balibar and F. Caupin, “TOPICAL REVIEW: Supersolidity and disorder”, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 173201 (2008).
- [15] D. E. Galli and L. Reatto, “Solid  $^4\text{He}$  and the supersolid phase: from theoretical speculation to the discovery of a new state of matter? —A review of the past and present status of research—”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 111010 (2008).
- [16] J. Day and J. Beamish, “Low-temperature shear modulus changes in solid  $^4\text{He}$  and connection to supersolidity”, *Nature* **450**, 853 (2007).
- [17] P. W. Anderson, W. F. Brinkman, and D. A. Huse, “Thermodynamics of an incommensurate quantum crystal”, *Science*, **310**, 1164 (2005).
- [18] L. Pollet, M. Boninsegni, A. B. Kuklov, N. V. Prokof’ev, B. V. Svistunov, and M. Troyer, “Superfluidity of grain boundaries in solid  $^4\text{He}$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 135301 (2007).
- [19] M. Boninsegni, A. B. Kuklov, L. Pollet, N. V. Prokof’ev, B. V. Svistunov, and M. Troyer, “Luttinger liquid in the core of a screw dislocation in helium-4”, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 035301 (2007).
- [20] M. Rossi, E. Vitali, D. E. Galli, and L. Reatto, “Zero-point vacancies in quantum solids”, *J. Low Temp. Phys.* **153**, 250 (2008).

- 
- [21] L. Pollet, M. Boninsegni, A. B. Kuklov, N. V. Prokof'ev, B. V. Svistunov, and M. Troyer, "Local stress and superfluid properties of solid  $^4\text{He}$ ", *Phys. Rev. Lett.* **101**, 097202 (2008).
- [22] P. Corboz, L. Pollet, N. V. Prokof'ev, and M. Troyer, "Binding of a  $^3\text{He}$  impurity to a screw dislocation in solid  $^4\text{He}$ ", *Phys. Rev. Lett.* **101**, 155302 (2008).
- [23] J. Day, O. Syshchenko, and J. Beamish, "Intrinsic and dislocation-induced elastic behavior of solid helium", *Phys. Rev. B* **79**, 214524 (2009).
- [24] P. W. Anderson, "A Gross-Pitaevskii treatment for supersolid helium", *Science* **324**, 631 (2009).
- [25] J. Saunders, "A glassy state of supersolid helium", *Science* **324**, 601 (2009).
- [26] B. Hunt, E. Pratt, V. Gadagkar, M. Yamashita, A. V. Balatsky, and J. C. Davis, "Evidence for a superglass state in solid  $^4\text{He}$ ", *Science* **324**, 632 (2009).
- [27] Z. Nussinov, A. V. Balatsky, M. J. Graf, and S. A. Trugman, "Origin of the decrease in the torsional-oscillator period of solid  $^4\text{He}$ ", *Phys. Rev. B* **76**, 014530 (2007).
- [28] M. Boninsegni, A. B. Kuklov, L. Pollet, N. V. Prokof'ev, B. V. Svistunov, and M. Troyer, "Fate of vacancy-induced supersolidity in  $^4\text{He}$ ", *Phys. Rev. Lett.* **97**, 080401 (2006).
- [29] B. Clark and D. M. Ceperley, "Off-diagonal long-range order in solid  $^4\text{He}$ ", *Phys. Rev. Lett.* **96**, 105302 (2006).
- [30] D. E. Galli and L. Reatto, "Bose-einstein condensation of incommensurate solid  $^4\text{He}$ ", *Phys. Rev. Lett.* **96**, 165301 (2006).

- 
- [31] R. Simmons and R. Blasdel, “Precise neutron diffraction study of hcp and bcc  $^4\text{He}$ ”, Meeting of The American Physical Society, 2007.
- [32] C. E. Campbell, in *Progress in Liquid Physics, Physics in the Liquid Phase*, edited by C. A. Croxton (Wiley, New York, 1977).
- [33] W. L. McMillan, “Ground state of liquid  $\text{He}^4$ ”, *Phys. Rev.* **138**, A442 (1965).
- [34] R. Pessoa, M. de Koning, and S. A. Vitiello, “Zero-point vacancy concentration in a model quantum solid: A reversible-work approach”, *J. Stat. Phys.* **134**, 769 (2009).
- [35] R. Pessoa, M. de Koning, and S. A. Vitiello, “Zero-point divacancy concentration in the shadow wave function model for solid  $^4\text{He}$ ”, *Phys. Rev. B* **80**, 172302 (2009).
- [36] J. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations* (Wiley, New York, 1982), 2nd ed.
- [37] J. T. West, O. Syshchenko, J. Beamish, and M. H. W. Chan, “Role of shear modulus and statistics in the supersolidity of helium”, *Nature Phys.* **5**, 598 (2009).
- [38] S. Balibar, “Supersolid helium: Stiffer but flowing”, *Nature Phys.* **5**, 534 (2009).
- [39] R. Pessoa, S. A. Vitiello, and M. de Koning, “Dislocation mobility in a quantum crystal: The case of solid  $^4\text{He}$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 085301 (2010).
- [40] V. V. Bulatov and E. Kaxiras, “Semidiscrete variational peierls framework for dislocation core properties”, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4221 (1997).
- [41] V. V. Bulatov and W. Cai, *Computer simulations of dislocations* (Oxford University Press, Oxford, 2006).
- [42] S. Vitiello, K. Runge, and M. H. Kalos, “Variational calculations for solid and liquid  $^4\text{He}$  with a “shadow” wave function”, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1970 (1988).

- 
- [43] T. MacFarland, S. A. Vitiello, L. Reatto, G. V. Chester, and M. H. Kalos, “Trial shadow wave function for the ground state of  $^4\text{He}$ ”, *Phys. Rev. B* **50**, 13577 (1994).
- [44] D. M. Ceperley, G. V. Chester, and M. H. Kalos, “Monte Carlo simulation of a many-fermion study”, *Phys. Rev. B* **16**, 3081 (1977).
- [45] R. A. Aziz, V. P. S. Nain, J. S. Carley, W. L. Taylor, and G. T. McConville, “An accurate intermolecular potential for helium”, *J. Chem. Phys.* **70**, 4330 (1979).
- [46] M. H. Kalos, M. A. Lee, P. A. Whitlock, and G. V. Chester, “Modern potentials and the properties of condensed  $^4\text{He}$ ”, *Phys. Rev. B* **24**, 115 (1981).
- [47] S. Ujevic and S. A. Vitiello, “Ab initio two-body potentials and the properties of condensed phases of helium atoms”, *Phys. Rev. B* **71**, 224518 (2005).
- [48] L. H. Nosanow, “Theory of crystalline  $\text{He}^3$  at  $0^\circ\text{K}$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 270 (1964).
- [49] L. H. Nosanow, “Theory of quantum crystals”, *Phys. Rev.* **146**, 120 (1966).
- [50] J. P. Hansen and E. L. Pollock, “Ground-state properties of solid helium-4 and -3”, *Phys. Rev. A* **5**, 2651 (1972).
- [51] R. A. Aziz, A. R. Janzen, and M. R. Moldover, “Ab initio calculations for helium: A standard for transport property measurements”, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 1586 (1995).
- [52] A. R. Janzen and R. A. Aziz, “Modern He-He potentials: Another look at binding energy, effective range theory, retardation, and Efimov states”, *J. Chem. Phys.* **103**, 9626 (1995).
- [53] A. R. Janzen and R. A. Aziz, “An accurate potential energy curve for helium based on ab initio calculations”, *J. Chem. Phys.* **107**, 914 (1997).



- 
- [54] P. Loubeyre, R. LeToullec, J. P. Pinceaux, H. K. Mao, J. Hu, and R. J. Hemley, “Equation of state and phase diagram of solid  $^4\text{He}$  from single-crystal x-ray diffraction over a large P-T domain”, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 2272 (1993).
- [55] S. A. Vitiello, “Relative stability of hcp and fcc crystalline structures of  $^4\text{He}$ ”, *Phys. Rev. B* **65**, 214516 (2002).
- [56] R. A. Guyer, *The Physics of Quantum Crystals in Solid State Physics*, ch. Advances in Research and Applications (Academic Press, 1969).
- [57] A. F. Andreev and I. M. Lifshitz, “Quantum theory of defects in crystals”, *Sov. Phys. JETP* **29**, 1107 (1969).
- [58] A. S. C. Rittner and J. D. Reppy, “Disorder and the supersolid state of solid  $^4\text{He}$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 175302 (2007).
- [59] A. C. Clark, J. T. West, and M. H. W. Chan, “Nonclassical rotational inertia in helium crystals”, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 135302 (2007).
- [60] J. Day and J. Beamish, “Pressure-driven flow of solid helium”, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 105304 (2006).
- [61] X. Lin, A. C. Clark, and M. H. W. Chan, “Probable heat capacity signature of the supersolid transition”, *Nature* **449**, 1025 (2007).
- [62] O. Syshchenko, J. Day, and J. Beamish, “Elastic properties of solid helium”, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 164204 (2009).
- [63] J.-P. Hansen and D. Levesque, “Ground state of solid helium-4 and -3”, *Phys. Rev.* **165**, 293 (1968).

- 
- [64] S. A. Vitiello, K. J. Runge, G. V. Chester, and M. H. Kalos, “Shadow wave-function variational calculations of crystalline and liquid phases of  $^4\text{He}$ ”, *Phys. Rev. B* **42**, 228 (1990).
- [65] M. A. dos Reis, “Teorias variacionais dos sistemas formados por átomos de  $^4\text{He}$ ”, Master’s thesis, UNICAMP, 2008.
- [66] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, “Equation of state calculations by fast computing machines”, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
- [67] M. Parrinello and A. Rahman, “Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study”, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1196 (1980).
- [68] M. Parrinello and A. Rahman, “Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method”, *J. Appl. Phys.* **52**, 7182 (1981).
- [69] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulations: From Algorithms to Applications* (Academic Press, San Diego, 2002).
- [70] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids* (Clarendon Press, New York, 1989).
- [71] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* (Brooks/Cole, 1976).
- [72] S. Prestipino, F. Saija, and P. V. Giaquinta, “Phase diagram of softly repulsive systems: the gaussian and inverse-power-law potentials”, *J. Chem. Phys.* **123**, 144110 (2005).

- 
- [73] M. de Koning, S. Ramos de Debiaggi, and A. M. Monti, “Atomistic calculation of vacancy-formation free energies by reversible vacancy creation”, *Phys. Rev. B* **70**, 054105 (2004).
- [74] S. Ramos de Debiaggi, M. de Koning, and A. M. Monti, “Theoretical study of the thermodynamic and kinetic properties of self-interstitials in aluminum and nickel”, *Phys. Rev. B* **73**, 104103 (2006).
- [75] M. de Koning and A. Antonelli, “Adiabatic switching applied to realistic crystalline solids: Vacancy-formation free energy in copper”, *Phys. Rev. B* **55**, 735 (1997).
- [76] M. de Koning, W. Cai, A. Antonelli, and S. Yip, “Efficient free-energy calculations by the simulation of nonequilibrium processes”, *Comput. Sci.Eng.* **2**, 88 (2000).
- [77] M. de Koning, “Optimizing the driving function for nonequilibrium free-energy calculations in the linear regime: A variational approach”, *J. Chem. Phys.* **122**, 104106 (2005).
- [78] A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, and I. P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation* (Academic, New York, 1971).
- [79] G. D. Mahan and H. Shin, “Vacancy-vacancy interaction in supersolids”, *Phys. Rev. B* **74**, 214502 (2006).
- [80] J. Weertman and J. R. Weertman, *Elementary Dislocation Theory* (Oxford University Press, Oxford, 1992).
- [81] E. Polturak and N. Gov, “Inside a quantum solid”, *Contemp. Phys.* **44**, 145 (2003).
- [82] P. W. Anderson, *Basic Notions of Condensed Matter Physics* (Benjamin-Cummings, 1984).

- 
- [83] G. Lu, N. Kioussis, V. V. Bulatov, and E. Kaxiras, “Generalized-stacking-fault energy surface and dislocation properties of aluminum”, *Phys. Rev. B* **62**, 3099 (2000).
- [84] G. Lu, V. V. Bulatov, and N. Kioussis, “A nonplanar Peierls-Nabarro model and its application to dislocation cross-slip”, *Phil. Mag.* **83**, 3539 (2003).
- [85] Y. Xiang, “Modeling dislocations at different scales”, *Commun. Comput. Phys.* **1**, 383 (2006).
- [86] R. E. Peierls, “The size of a dislocation”, *Proc. Phys. Soc.* **52**, 23 (1940).
- [87] F. R. N. Nabarro, “Dislocations in a simple cubic lattice”, *Proc. Phys. Soc.* **59**, 256 (1947).
- [88] V. Vitek, “Intrinsic stacking faults in body-centred cubic crystals”, *Philos. Mag.* **18**, 773 (1968).
- [89] D. Hull and D. J. Bacon, *Introduction to dislocations* (Butterworth-Heinemann, 2001).
- [90] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices* (Oxford University Press, Oxford, 1985).
- [91] Y. Li, “The anisotropic behavior of Poisson’s ratio, Young’s modulus, and shear modulus in hexagonal materials”, *Phys. Status Solidi (a)* **38**, 171 (1976).
- [92] M. A. Paalanen, D. J. Bishop, and H. W. Dail, “Dislocation motion in hcp  $^4\text{He}$ ”, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 664 (1981).
- [93] H. J. Junes, H. Alles, M. S. Manninen, A. Y. Parshin, and I. A. Todoshchenko, “Stacking fault energy in  $^4\text{He}$  crystals”, *J. Low Temp. Phys.* **153**, 244 (2008).

- [94] A. Granato and K. Lucke, “Theory of mechanical damping due to dislocations”, J. Appl. Phys. **27**, 583 (1956).
- [95] D. M. Ceperley, “Path integrals in the theory of condensed helium”, Rev. Mod. Phys. **67**, 279 (1995).
- [96] A. Kelly, G. W. Groves, and P. Kidd, *Crystallography and Crystal Defects* (John Wiley and Sons, 2000).
- [97] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Theory of Elasticity* (Pergamon Press, 1970).

# Anexos

A seguir são apresentados os artigos publicados durante a realização do doutorado. Esta tese está fundamentada nos resultados reportados nestes três trabalhos. No primeiro artigo, publicado na revista *Journal of Statistical Physics*, apresentamos o método do trabalho reversível aplicado a um sólido quântico modelado pela função de onda de Jastrow. A concentração de monovacâncias é estimada incluindo todas as contribuições anarmônicas no cálculo da energia livre de formação do defeito. O segundo artigo foi publicado na revista *Physical Review B* e reporta nossos resultados encontrados no estudo de vacâncias em um sólido formado por átomos de  $^4\text{He}$  modelado pela função de onda sombra.

O terceiro e último artigo publicado neste período apresenta nossa investigação sobre a estrutura e mobilidade de discordâncias no  $^4\text{He}$  sólido *hcp*. Os resultados foram publicados na revista *Physical Review Letters* e trazem uma importante contribuição sobre o comportamento deste tipo de defeito em sólidos quânticos.

# Zero-Point Vacancy Concentration in a Model Quantum Solid: A Reversible-Work Approach

Renato Pessoa · Maurice de Koning ·  
Silvio Antonio Vitiello

Received: 11 November 2008 / Accepted: 23 February 2009 / Published online: 6 March 2009  
© Springer Science+Business Media, LLC 2009

**Abstract** We investigate the influence of anharmonic effects on the zero-point vacancy concentration in a boson system model in the solid phase at  $T = 0$  K. We apply the reversible-work method to compute the vacancy formation free energy and the vacancy concentration in the system. A comparison of our results with those obtained using the harmonic approximation show that anharmonic effects reduce the formation free energy by  $\sim 25\%$ , leading to an increase of the zero-point vacancy concentration by more than an order of magnitude.

**Keywords** Quantum solids · Vacancy concentration · Anharmonic effects · Reversible work method

## 1 Introduction

In this paper we continue the study of quantum solids formed by bosons. Our aim is to perform a vacancy-concentration calculation and quantify the importance of anharmonic effects in its value by introducing the reversible work (RW) method [22] in the context of such systems. The importance of these effects in the solid phase of a system of light bosons is twofold. They would manifest themselves both due to significant zero-point motion and the local breaking of lattice symmetries in the presence of a vacancy [13, 14, 22]. In this work we consider a simple model system for which the exact ground-state wave function is of the Jastrow form

$$\psi_J(R) = \exp \left[ -\frac{1}{2} \sum_{i < j}^N u(r_{ij}) \right] / Q_N^{1/2}, \quad (1)$$

---

R. Pessoa (✉) · M. de Koning · S.A. Vitiello  
Instituto de Física Gleb Wataghin, Caixa Postal 6165,  
Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP 13083-970, Campinas, SP, Brazil  
e-mail: [rpessoa@ifi.unicamp.br](mailto:rpessoa@ifi.unicamp.br)

M. de Koning  
e-mail: [dekoning@ifi.unicamp.br](mailto:dekoning@ifi.unicamp.br)

S.A. Vitiello  
e-mail: [vitiello@ifi.unicamp.br](mailto:vitiello@ifi.unicamp.br)

where  $R \equiv \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$  stands for the  $N$  coordinates of the particles and  $Q_N$  is a normalization constant. We wish to demonstrate that the RW method provides a sound approach to pursue our aims, allowing a reliable calculation of defect concentrations in quantum solids formed by bosons. Moreover we demonstrate that our method is efficient, enabling a systematic elimination of finite-size effects associated with spurious vacancy-vacancy interactions in the results.

It is not our intention to make claims about real systems using such simple model described by the wave function in (1). However we note that a wave function of this form has been employed [16, 26] in the past to describe a system of helium atoms in the solid phase using the so called pseudopotential  $u(r) = (b/r)^n$  of the McMillan form. In order to consider helium atoms in bulk, more reliable translational invariant descriptions of this system in the solid phase exist [24, 34]. Here we adhere to the model system of (1) in order to keep our calculations as simple as possible.

Nevertheless our results might be of interest in the context of the systems formed by helium atoms in view of the possible role that lattice vacancies could play in relation to the recent experimental observations of nonclassical rotational inertia (NCRI) [17, 18]. Moreover it has been noticed that the NCRI has an unusual dependence on density [19] and that it might be related to an unexpected mechanical behavior under elastic deformations [12]. One of the possible interpretation of these phenomena is the existence of a supersolid phase, which presents long-range order, spontaneous translational and rotational symmetry breaking characteristic of a crystal but displaying superfluid-like behavior present in the low-temperature liquid phase. The pioneering theoretical proposals of a supersolid phase [3, 10] predict that vacancies are required for quantum crystals to exhibit superfluid behavior. More recently, Anderson, Brinkman and Huse [2] have supported this view based on experimentally observed behavior of the specific heat [8]. From the experimental point of view at present there is evidence that in solid  $^4\text{He}$ , a vacancy concentration below 0.4% cannot be ruled out [32]. However one should also note that one study [6] has concluded that the vacancy concentration at low temperatures in a system of  $^4\text{He}$  atoms is exceedingly small. On the other hand some theoretical calculations [5, 11] have shown that a perfect  $^4\text{He}$  solid will not exhibit supersolidity and others [7, 29, 33] indicate that some kind of defects should be present. In brief, even though the experimental observation of a NCRI has been confirmed in many laboratories [23, 28, 31] a consensual theoretical interpretation of the results remains to be found.

We determine the vacancy concentration by computing the vacancy-formation free energy  $f$  with the RW method. This is an approach that has shown to be very effective for the computation of defect thermal equilibrium concentrations in classical solids [13, 15, 22]. We will be showing that this method can be applied equally well to quantum solids formed by bosons in the ground state.

Since the exact wave function  $\Psi$  describing the ground state of any system of bosons can always be written as a real nodeless function [1, 9, 26, 27], without loss of generality, it is possible to write

$$\Psi^2(R) = \frac{\exp[-U(R)]}{\mathcal{Q}_N}, \quad (2)$$

where  $\mathcal{Q}_N$  is a normalization factor. The factor  $\exp(-U(R))$  can be formally thought of as a Boltzmann factor at  $k_B T = 1$  with  $k_B$  being the Boltzmann constant and  $T$  the absolute temperature. In the same way, we can identify  $\mathcal{Q}_N$  as the configurational partition function of a fictitious classical system. Accordingly, if the probability density of the classical system predicts a given equilibrium vacancy concentration at  $k_B T = 1$ , this is the expected vacancy



concentration of the quantum system at  $T = 0$  K. In this way, the RW method, which was developed for the calculation of classical free energies of the form  $-\ln \mathcal{Q}_N$ , allows the determination of the equilibrium vacancy concentration of the quantum crystal in its ground state. In case the quantum crystal behaves like a Mott “insulator” [2], the formation free energy in the classical system will be very large, giving a ground-state equilibrium vacancy concentration that is essentially equal to zero. Otherwise, it will be such that the concentration is finite.

In the next section we discuss how the vacancy concentration is computed for the particular quantum solid described by a wave function of the Jastrow form of (1). Furthermore, it delineates the RW method used to determine the formation free energy of a vacancy by taking into account both harmonic and anharmonic effects. Section 3 describes the computational details of the calculations and in Sect. 4 we discuss the obtained results. We conclude with a summary in Sect. 5.

## 2 Methodology

It can be shown that the wave function  $\psi_J(R)$  of the Jastrow form of (1) is the exact ground-state solution of the many-body Schrödinger equation that depends on the first  $u'$  and second derivative  $u''$  of the pseudopotential  $u$

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{\hbar^2}{m} \sum_{i<j} \left[ u'(r_{ij}) \left( u'(r_{ij}) - \frac{2}{r_{ij}} \right) - u''(r_{ij}) \right] \\ & + \frac{\hbar^2}{m} \sum_{i<j<k} [u'(r_{ij})u'(r_{ik})\hat{\mathbf{r}}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ik} + \mathcal{P}_{ijk}], \end{aligned} \quad (3)$$

where  $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$  and  $\hat{\mathbf{r}}_{ik}$  are unit vectors associated with the coordinate differences of the particle pairs  $(i, j)$ , and  $(i, k)$ , respectively and  $\mathcal{P}_{ijk}$  represents the remaining cyclic permutations  $\{ijk\}$  of the three-body term.

It is easy to see that the square of the Jastrow function  $\psi_J^2$  can be rewritten in the form of (2) if we make

$$U(R) = \sum_{i<j} u(r_{ij}). \quad (4)$$

Once we consider the above expression, it is straightforward to realize that  $\psi_J^2(R)$  without the normalization factor  $Q_N$  is formally equivalent to the Boltzmann factor of a classical many-body system with potential energy function  $U(R)$  at  $k_B T = 1$ . Through the whole paper all quantities that have the dimension of energy are measured in arbitrary energy units. As Hodgdon and Stillinger [16] we use

$$u(r) = \left( \frac{b}{r} \right)^6, \quad (5)$$

where  $b$  is a parameter.

## 2.1 Vacancy Thermodynamics in Classical Systems

The determination of the thermal equilibrium concentration of vacancies in a classical crystal requires the minimization of its free energy with respect to the total number of vacancies  $n$  [4]. Let  $f$  be the formation free energy of a monovacancy in the crystal, defined as the free-energy difference

$$f = F(N - 1) - \frac{N - 1}{N} F(N), \quad (6)$$

where  $F(N - 1)$  and  $F(N)$  are respectively the Helmholtz free energies of a crystal containing  $N - 1$  particles and a single vacancy, and a defect-free crystal of  $N$  particles. It can then be shown [4] that in thermodynamic equilibrium the vacancy concentration  $c$  is then given by

$$c \equiv \frac{n}{N} = \exp\left[-\frac{f}{k_B T}\right]. \quad (7)$$

## 2.2 Free-Energy Calculations

### 2.2.1 Reversible-Work Method

In order to determine the vacancy concentration we need to compute the vacancy-formation free energy  $f$ . Since it is a thermal quantity that cannot be expressed in terms of an ensemble average, it cannot be computed directly using Monte Carlo (MC) or Molecular Dynamics sampling methods. As a result, free energies are usually determined using indirect strategies, in which free-energy *differences* between two systems can be computed by evaluating the work associated with a reversible process that connects these two systems. This approach has shown to be very effective for the computation of defect thermal equilibrium concentrations in classical solids [13, 15, 22].

We compute the free energy  $f$  using the reversible work method. Its main idea is to take a reference system, for which the free energy is known, and perform a connection to the one of interest by means of a varying coupling parameter  $\lambda$ . A typical functional form of this coupling is given by the Hamiltonian

$$H(\lambda) = \lambda H_0 + (1 - \lambda) H_{\text{ref}}, \quad (8)$$

where  $H_0$  and  $H_{\text{ref}}$  represent the Hamiltonians of the system of interest and of reference, respectively. Note that this form allows a continuous switching between  $H_{\text{ref}}$  and  $H_0$  by varying the parameter  $\lambda$  between 0 and 1. The free-energy difference is then given by the *reversible* work  $W_{\text{rev}}$  [15]

$$W_{\text{rev}} \equiv F_0 - F_{\text{ref}} = \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle, \quad (9)$$

where the brackets indicate an equilibrium average in a statistical ensemble. This integration gives the total work done by the generalized force  $\partial H / \partial \lambda$ . Since it involves equilibrium averages of the system at all times, it reflects a reversible process.

In principle, the numerical evaluation of the work integral equation (9) can be done by a series of independent equilibrium simulations, each carried out at a different value of the coupling parameter  $\lambda$  between 0 and 1. In practice, however, it has shown beneficial to

estimate the work integral along a single, nonequilibrium simulation during which the value of  $\lambda$  changes dynamically. In this case the reversible work  $W_{\text{rev}}$  is estimated in terms of the *irreversible* work estimator

$$W_{\text{irr}} = \int_0^{t_{\text{sim}}} dt' \left[ \frac{d\lambda}{dt} \right]_{t'} \left[ \frac{\partial H(\{\mathbf{r}_i\}, \lambda)}{\partial \lambda} \right]_{\lambda(t')}, \quad (10)$$

where  $t'$  represents the “time” coordinate that describes the dynamical evolution of the coupling parameter  $\lambda(t)$ , and  $t_{\text{sim}}$  is the total duration of the switching process.

Since the dynamical process above is intrinsically irreversible, the work estimator of (10) is *biased*, subject to a positive systematic error associated with the dissipative entropy production inherent to nonequilibrium processes. As a result, it will represent an upper bound to the value of the reversible work  $W_{\text{rev}}$  and, consequently, the free-energy difference  $F_0 - F_{\text{ref}}$ . Fortunately the systematic error can be readily eliminated, as long as the nonequilibrium process remains within the regime of linear response. In this regime, the systematic error is independent of the switching process direction, *i.e.*, the entropy production is equal for the forward ( $\lambda = 0 \rightarrow 1$ ) and backward ( $\lambda = 1 \rightarrow 0$ ), processes [20, 21]. In this way, we can obtain an unbiased estimate for  $W_{\text{rev}}$  according to

$$W_{\text{rev}} = \frac{1}{2} [W_{\text{irr}}(\lambda = 0 \rightarrow 1) - W_{\text{irr}}(\lambda = 1 \rightarrow 0)], \quad (11)$$

subject only to statistical errors.

The initial step toward computing the formation free energy of a vacancy, (6), utilizing the RW approach involves the calculation of the free energy  $F(N)$  of a defect-free crystal with  $N$  particles. The strategy will be to use the Einstein crystal, of which the free energy  $F_{\text{Einst}}$  is known analytically, as a reference system [15]. In this manner, employing the potential energy expression of (4) and (5), the particular form of the coupled Hamiltonian (8) becomes

$$H(R; \lambda) = \lambda \left[ \sum_{i < j}^N \left( \frac{b}{r_{ij}} \right)^6 \right] + (1 - \lambda) \left[ U(R^{(0)}) + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \kappa (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^{(0)})^2 \right], \quad (12)$$

where  $R^{(0)} \equiv \{\mathbf{r}_i^{(0)} \mid i = 1, \dots, N\}$  represents the equilibrium lattice positions of the  $N$  particles and  $\kappa$  is a spring constant.

Since  $W_{\text{rev}}$  is the difference of the Helmholtz free energy between the systems of interest and of reference, the free energy of the defect-free crystal is given by

$$F(N) = W_{\text{rev}} + F_{\text{Einst}}. \quad (13)$$

It is convenient to fix the center of mass of the system during the switching process. In the presence of this constraint, the free energy of the Einstein crystal is given by [15]

$$F_{\text{Einst}} = U(R^{(0)}) - \frac{3}{2} k_B T N \ln \left[ \frac{2\pi k_B T}{\kappa} \right] - \frac{3}{2} k_B T \ln \left[ \frac{\kappa}{8\pi^2 (k_B T)^2} \right]. \quad (14)$$

The value of the spring constants  $\kappa$  is adjusted such that the mean-square displacement of the harmonic oscillators are approximately equal to those of the particles in the system of interest.

In the second step we estimate the free energy  $F(N - 1)$  of the system containing a single vacancy. In order to apply the RW method we use a similar strategy to the one employed

to compute  $F(N)$ . In this case, the parameter  $\lambda$  controls the strength to which a single particle is tied to an harmonic oscillator and its interaction with all the others. The coupled Hamiltonian for this process is given by

$$H(\{\mathbf{r}\}; \lambda) = \sum_{\substack{i < j \\ (i \neq k)}}^N \left( \frac{b}{r_{ij}} \right)^6 + \lambda \sum_{\substack{i \\ (i \neq k)}}^N \left( \frac{b}{r_{ik}} \right)^6 + (1 - \lambda) \frac{1}{2} \kappa (\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_k^{(0)})^2, \quad (15)$$

where the index  $k$  stands for the particle that is turned on and off as  $\lambda$  is varied between 0 and 1. The final term, the single harmonic oscillator, describes the final state of particle  $k$  when it has been totally decoupled from the remainder of the system. It is included in (15) to prevent the decoupled particle  $k$  from drifting freely through the system [22]. As before, the center of mass is held fixed during the switching simulations. Furthermore, it is convenient [16] to maintain the particle density  $\rho$  of the system constant. This is done by varying the size  $L$  of the simulation box as the value of  $\lambda$  is changed. Specifically, we set

$$L(\lambda) = \sqrt[3]{\frac{N - 1 + \lambda}{\rho}}, \quad (16)$$

such that the density of *interacting* particles remains constant as  $\lambda$  is switched on and off.

A final concern involves the applicability of the method when the vacancy diffusion may interfere with the RW process. In this situation, one of the twelve nearest-neighbor particles of the decoupled particle may move into the vacant lattice site by means of a diffusion event, which may lead to singularities in the driving force. An adequate solution to this problem is to constrain the motion of the neighboring particles such that they are forced to remain within their respective Wigner-Seitz primitive cells [22].

From the coupled Hamiltonian in (15) we determine the driving force  $\partial H / \partial \lambda$  and compute the reversible work  $W'_{\text{rev}}$  required to turn off the interactions between particle  $k$  and the remainder of the system and turn it into an independent harmonic oscillator. As in the previous case, the switching process is carried out in both directions to eliminate the systematic error. Accordingly,  $F(N - 1)$  is obtained through

$$F(N - 1) = W'_{\text{rev}} + F(N) - F_{\text{osc}}, \quad (17)$$

where  $F_{\text{osc}}$  is the free energy of a single harmonic oscillator, given by

$$F_{\text{osc}} = -\frac{3}{2} k_B T \ln \left[ \frac{2\pi k_B T}{\kappa} \right]. \quad (18)$$

Finally, combining the results of (13), and (17) we compute the vacancy formation free energy through (6). The corresponding zero-point vacancy concentration is then calculated by (7).

## 2.2.2 Harmonic Approximation

The harmonic approximation [25] is a method that allows one to estimate the vacancy-formation free energy without sampling configurations from a statistical ensemble. The central idea of this approximation is to write the free energy as the sum of static potential energy plus a finite-temperature part involving the vibrational normal mode frequencies  $\omega_i$ , where  $i = 1, \dots, 3N - 3$ .

In this manner [16], the vacancy formation  $f$  is given by

$$f = U(N-1) - \left(\frac{N-1}{N}\right)U(R^{(0)}) + k_B T \sum_{i=1}^{3N-6} \ln \left[ \frac{\omega_i(N-1)}{k_B T} \right] - \left(\frac{N-2}{N-1}\right)k_B T \sum_{i=1}^{3N-3} \ln \left[ \frac{\omega_i(N)}{k_B T} \right], \quad (19)$$

where  $U(N-1)$  represent the static potential energies of the crystal containing a single vacancy. The last two terms represent the vibrational parts of the crystals with and without vacancy, respectively. In practice the vibrational frequencies are obtained by diagonalizing the Hessian matrix of the potential-energy functions. We want to compare results of such harmonic calculation [16] with those obtained by the RW method that do not neglect anharmonic effects.

### 3 Computational Details

All calculations were carried out using cubic simulation cells with a fcc structure and containing numbers of particles  $N$  varying between 108 and 1372. To eliminate surface effects, we apply standard periodic boundary conditions and invoke the minimum-image convention [15]. In order to be consistent with a continuous and differentiable wave function we force the pseudopotential to be equal to zero for interatomic distances equal to half the side of the simulation cell,  $r = L/2$ . A convenient way to do is to slightly modifying the pseudopotential  $u(r)$  of (5) according to [35]

$$u(r) \rightarrow \tilde{u}(r) = u(r) + u(L-r) - 2u(L/2). \quad (20)$$

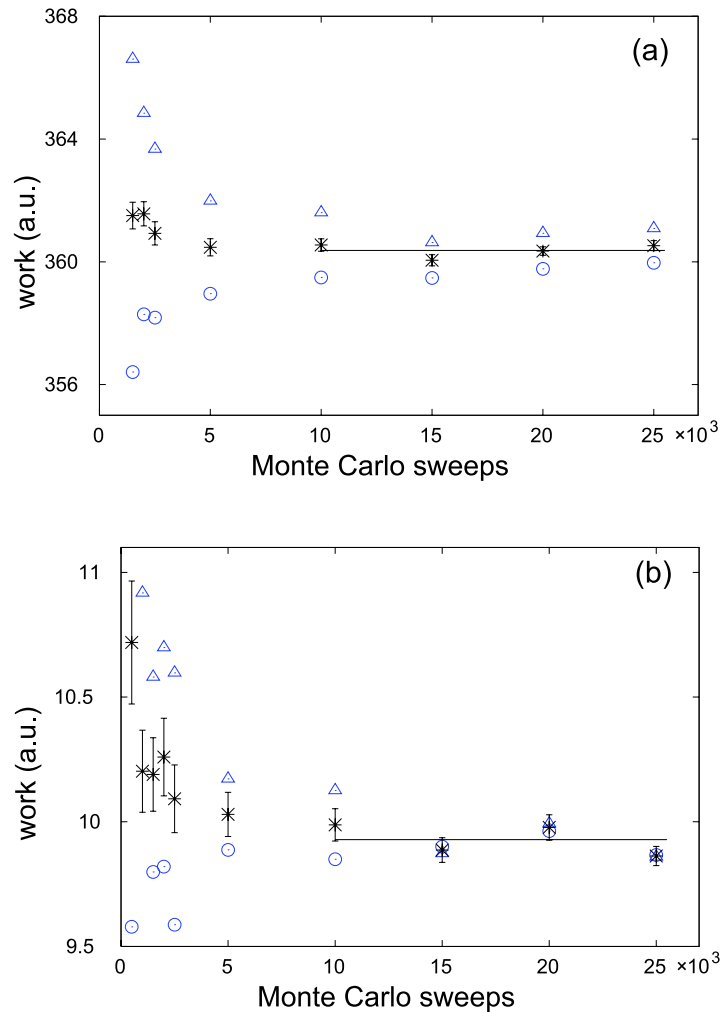
The criterion for our choice of the density is to have a stable fcc phase for the system of soft spheres at  $k_B T = 1$ . Based on the results for the soft sphere phase diagram by Prestipino et al. [30] we have performed most of our calculations at a density  $\rho = 2.44b^{-3}$ , which is slightly above the melting value for this system. Few additional calculations at lower densities have been done as well. However as our results will show, the precise value of the density does not affect our conclusions.

We apply the Metropolis algorithm to sample configurations from  $\psi_J^2(R)$ . In RW simulations the switching parameter is varied linearly according to  $\lambda = t/t_{\text{sim}}$  (forward process) or  $\lambda = 1 - t/t_{\text{sim}}$  (backward process). It is important to remember that one must always start the RW process from an equilibrated system. Accordingly, every run for both switching directions was preceded by an equilibration of at least  $5 \times 10^3 MC$  sweeps before computing the work of (10). As mentioned earlier, in order to guarantee that the RW results obtained from nonequilibrium processes are bias-free, we have computed the irreversible work estimators for both switching directions as a function of the total duration  $t_{\text{sim}}$  of the simulations. At each run we determine averages of the irreversible work estimator over 30 switching processes.

### 4 Results and Discussion

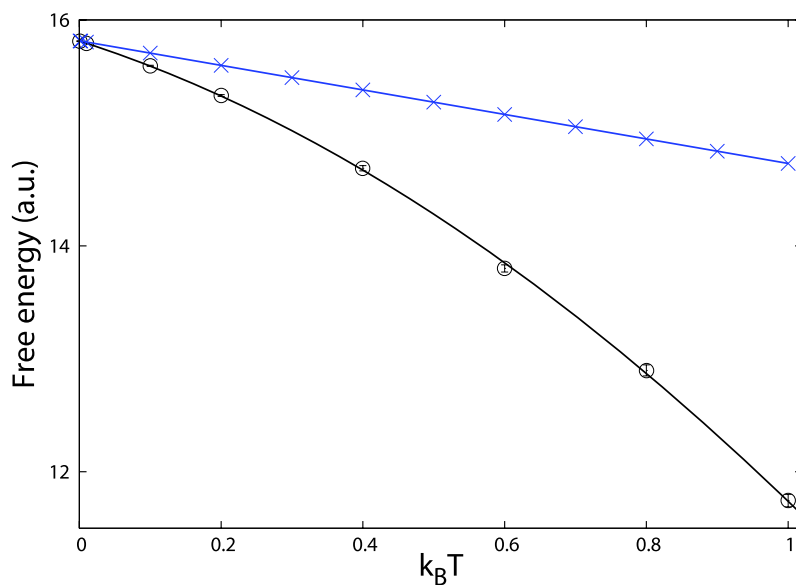
The graphs displayed in Fig. 1 show the average values of the forward and backward irreversible work estimators and the unbiased estimator of (11) as a function of the total process

**Fig. 1** (Color online) Irreversible work calculations associated with the process of transforming the interacting, defect-free solid into an Einstein crystal (a) and the process of introducing a monovacancy in the solid (b) as a function of the process duration  $t_{\text{sim}}$  measured in MC sweeps. Results are displayed for the forward processes ( $\Delta$ ), backward processes ( $\circ$ ), and the corresponding unbiased estimator of (11) (\*). Each point was obtained as the average over thirty independent simulations carried out with  $N = 500$  particles. The solid line is an average of the last four values of the unbiased work estimator for which the processes have reached the linear-response regime

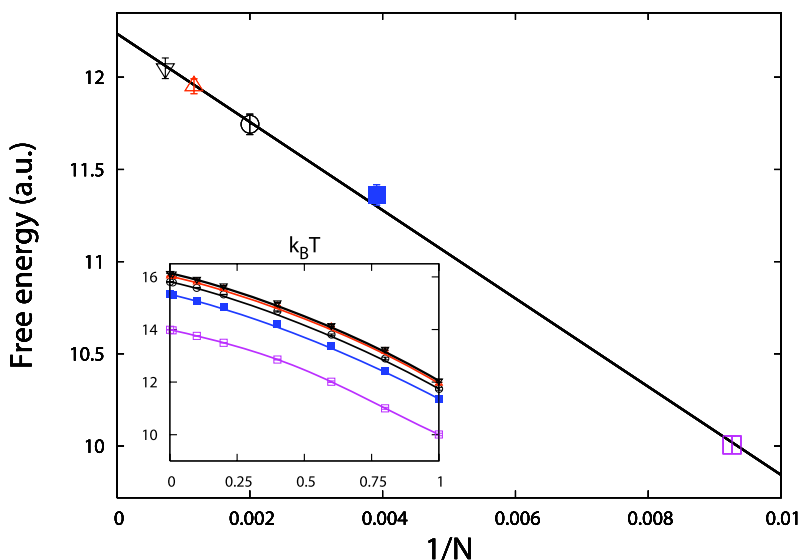


duration  $t_{\text{sim}}$ . These results monitor the convergence of the RW calculations for the defect-free crystal (panel a) and for the reversible vacancy insertion process (panel b) obtained for a cell of 500 particles at  $k_B T = 1$ . From the results we see that  $t_{\text{sim}} \approx 10^4$  sweeps is sufficiently long for the linear response regime to be reached in both cases, for which the unbiased estimator reaches convergence. The horizontal lines on the graphs are averages of the last four values of the reversible work in that region. Based on these results, all subsequent RW switching simulations based on different numbers of particles and temperatures were carried out with  $t_{\text{sim}} = 1.5 \times 10^4$  MC sweeps.

The results depicted in Fig. 2 show a comparison between the vacancy-formation free energy as a function of temperature as obtained using the RW and HA methods for a cell of 500 particles. The plot clearly demonstrate the significance of anharmonicity. As expected, for low temperatures, anharmonic effects are small and both the HA and the RW method converge to the same formation free-energy value for temperatures tending to zero. As temperature increases, however, anharmonicity becomes increasingly important and the deviation between the RW and HA results becomes significant. Specifically, at  $k_B T = 1$ , when the classical and quantum description of the system are formally equivalent, anharmonic effects are responsible for a reduction of about 25% in the value of the vacancy-formation free energy compared to the HA result. The anharmonic effects are associated with the significant zero-point motion in the quantum system at  $T = 0$  K. The importance of this motion can be



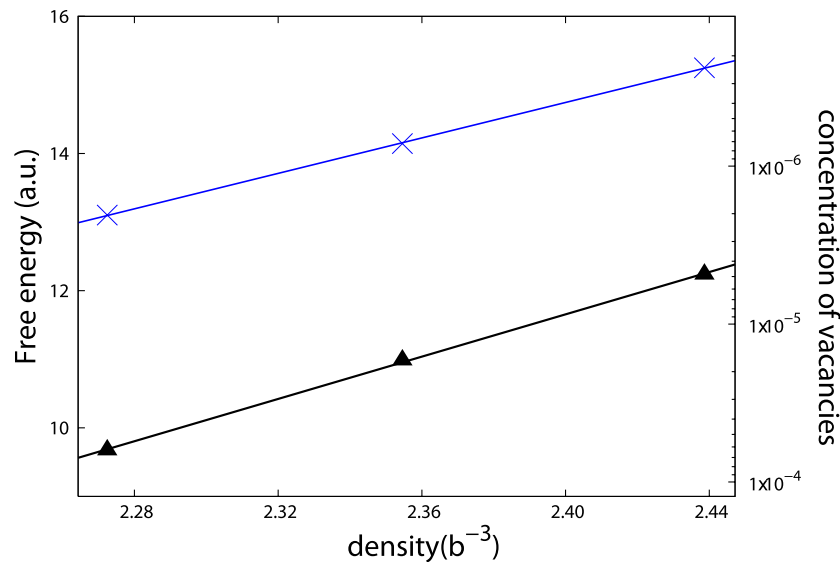
**Fig. 2** (Color online) Vacancy-formation free energy as a function of temperature. Results were obtained for  $\rho = 2.44b^{-3}$  and  $N = 500$ . HA ( $\times$ ) and RW ( $\circ$ ) results. The *lines* are guides to the eyes



**Fig. 3** (Color online) Vacancy-formation free energy as a function of system size at  $k_B T = 1$ . The *straight line* was obtained through a least-square linear fit. Results obtained for  $\rho = 2.44b^{-3}$  and  $N = 108$  ( $\square$ ),  $N = 256$  ( $\blacksquare$ ),  $N = 500$  ( $\circ$ ),  $N = 864$  ( $\triangle$ ) and  $N = 1372$  ( $\nabla$ ). *Inset* shows the formation free energy as a function of  $k_B T$  for the mentioned system sizes

approximately estimate in terms of the formation entropy of the classical system,  $s = -\frac{\partial f}{\partial T}$ , at  $k_B T = 1$ , which can be computed from the slope of the formation free-energy curves. The resulting values give  $s = 1.1k_B$  and  $s = 6.0k_B$  for the HA and RW results, respectively. This difference of almost a factor of six is another clear indication of the importance of anharmonicity in the system.

To assess the influence of finite-size effects, we computed the RW vacancy-formation free energy at  $k_B T = 1$  for different cell sizes, ranging from  $N = 108$  to  $N = 1372$  particles. The results are shown in Fig. 3 that plots the formation free energy as a function of  $1/N$ .



**Fig. 4** (Color online) Extrapolated vacancy-formation free energy as a function of  $\rho$  at  $k_B T = 1.0$ , the scale at the right side gives the corresponding vacancy concentration. Results obtained using the RW method ( $\blacktriangle$ ) and the HA ( $\times$ ). Lines are plotted to guide the eyes. The error bars are smaller than the size of used symbols

The inset shows the full formation free-energy versus temperature curves for different cell sizes. The extrapolated vacancy-formation free energy when  $1/N \rightarrow 0$  is  $f = 12.24$  a.u. at the density  $\rho = 2.44b^{-3}$ .

The determination of the extrapolated vacancy-formation free energy  $f$  at  $k_B T = 1$  now allows us to compute the zero-point vacancy concentration, (7), for the system described by the wave functions of (1) and (5). The results are shown in Fig. 4, which plots the extrapolated vacancy-formation free energy as well as the associated vacancy concentration as a function of the density, using both the RW and HA methods. The effects of anharmonicity are clearly visible, reducing the formation free energy by  $\sim 20$ – $25\%$  and increasing the vacancy concentration by more than an order of magnitude. At the density  $\rho = 2.27b^{-3}$ , where the system is still a solid, the value of the free energy  $f = 9.67$  a.u. corresponds to a vacancy concentration of  $6.3 \times 10^{-5}$ .

## 5 Conclusions

In this paper we have shown that the reversible-work method can be successfully applied to the calculation of the zero-point vacancy concentration of a simple quantum solid model. Moreover and more importantly, we demonstrate that anharmonic effects play a significant role in the determination of this quantity. Specifically, we find that anharmonicity leads to a decrease of the formation free energy of about 25%, resulting in a vacancy concentration that is more than an order of magnitude larger compared to the harmonic results.

The RW approach we have used in this work is not limited to the investigation of vacancies alone. It can also be used to investigate the concentration of other species of defects such as interstitials and defect complexes formed by multiple vacancies and interstitials. It is important to emphasize that the RW methodology is not restricted to the simple wave function of the Jastrow form utilized here, but that it can be applied to any other functional forms such as the shadow wave function [34], which has been shown to give one of the best variational descriptions of solid  $^4\text{He}$ .



In summary, even if the analysis of the model system we have presented does not intend to provide results for a real quantum solid like  $^4\text{He}$  it has demonstrated quantitatively how anharmonic effects are important and that certainly they have to be taken into account if one wants to investigate the vacancy concentration in this quantum crystal. Moreover this paper also shows that the calculation of defect concentrations in quantum solids formed by bosons can be treated by the RW method in a reliable and efficient way.

**Acknowledgements** The authors gratefully acknowledge financial support from the Brazilian agencies FAPESP, CNPq and CAPES. Part of the computations were performed at the CENAPAD high-performance computing facility at Universidade Estadual de Campinas.

## References

1. Anderson, P.W.: Physics of a superfluid solid. [arXiv:cond-mat/0504731v1](https://arxiv.org/abs/cond-mat/0504731v1) (2005)
2. Anderson, P.W., Brinkman, W.F., Huse, D.A.: Thermodynamics of an incommensurate quantum crystal. *Science* **310**, 1164 (2005)
3. Andreev, A.F., Lifshitz, I.M.: Quantum theory of defects in crystals. *Sov. Phys. JETP* **29**, 1107 (1969)
4. Ashcroft, N.W., Mermin, N.D.: *Solid State Physics*. Brooks/Cole (1976)
5. Boninsegni, M., Prokof'ev, N.V., Svistunov, B.V.: Superglass phase of  $^4\text{He}$ . *Phys. Rev. Lett.* **96**, 105301 (2006)
6. Boninsegni, M., Kuklov, A.B., Pollet, L., Prokof'ev, N.V., Svistunov, B.V., Troyer, M.: Fate of vacancy-induced supersolidity in  $^4\text{He}$ . *Phys. Rev. Lett.* **97**, 080401 (2006)
7. Boninsegni, M., Kuklov, A.B., Pollet, L., Prokof'ev, N.V., Svistunov, B.V., Troyer, M.: Luttinger liquid in the core of a screw dislocation in helium-4. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 035301 (2007)
8. Burns, C.A., Goodkind, J.M.: Search for evidence of the influence of vacancies on the thermal conductivity of solid  $^4\text{He}$ . *J. Low Temp. Phys.* **93**, 15 (1993)
9. Campbell, C.E.: The structure of quantum fluids. In: Croxton, C.A. (ed.) *Progress in Liquid Physics*. Wiley, New York (1977)
10. Chester, G.V.: Speculations on Bose-Einstein condensation and quantum crystals. *Phys. Rev. A* **2**, 256 (1970)
11. Clark, B., Ceperley, D.M.: Off-diagonal long-range order in solid  $^4\text{He}$ . *Phys. Rev. Lett.* **96**, 105302 (2006)
12. Day, J., Beamish, J.: Low-temperature shear modulus changes in solid  $^4\text{He}$  and connection to supersolidity. *Nature* **450**, 853 (2007)
13. de Debiaggi, S.R., de Koning, M., Monti, A.M.: Theoretical study of the thermodynamic and kinetic properties of self-interstitials in aluminum and nickel. *Phys. Rev. B* **73**, 104103 (2006)
14. Foiles, S.M.: Evaluation of harmonic methods for calculating the free energy of defects in solids. *Phys. Rev. B* **49**, 14930 (1994)
15. Frenkel, D., Smit, B.: *Understanding Molecular Simulations: From Algorithms to Applications*. Academic Press, San Diego (2002)
16. Hodgdon, J.A., Stillinger, F.H.: Equilibrium concentration of point defects in crystalline  $^4\text{He}$  at 0 K. *J. Stat. Phys.* **78**, 117 (1995)
17. Kim, E., Chan, M.H.W.: Observation of superflow in solid helium. *Science* **305**, 1941 (2004)
18. Kim, E., Chan, M.H.W.: Probable observation of a supersolid helium phase. *Nature* **427**, 225 (2004)
19. Kim, E., Chan, M.H.W.: Supersolid helium at high pressure. *Phys. Rev. Lett.* **97**, 115302 (2006)
20. de Koning, M.: Optimizing the driving function for nonequilibrium free-energy calculations in the linear regime: a variational approach. *J. Chem. Phys.* **122**, 104106 (2005)
21. de Koning, M., Cai, W., Antonelli, A., Yip, S.: Efficient free energy calculations by simulation of non-equilibrium processes. *Comput. Sci. Eng.* **2**, 88 (2000)
22. de Koning, M., de Debiaggi, S.R., Monti, A.M.: Atomistic calculation of vacancy-formation free energies by reversible vacancy creation. *Phys. Rev. B* **70**, 054105 (2004)
23. Kondo, M., Takada, S., Shibayama, Y., Shirahama, K.: Observation of non-classical rotational inertia in bulk solid  $^4\text{He}$ . *J. Low Temp. Phys.* **148**, 695–699 (2008)
24. MacFarland, T., Vitiello, S.A., Reatto, L., Chester, G.V., Kalos, M.H.: Trial shadow wave function for the ground state of  $^4\text{He}$ . *Phys. Rev. B* **50**, 13577 (1994)
25. Maradudin, A.A., Montroll, E.W., Weiss, G.H., Ipatova, I.P.: *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation*, 2nd edn. Academic, New York (1971)

26. McMillan, W.L.: Ground state of liquid  $^4\text{He}$ . *Phys. Rev.* **138**, A442–A451 (1965)
27. Penrose, O., Onsager, L.: Bose-Einstein condensation and liquid helium. *Phys. Rev.* **104**, 576–584 (1956)
28. Penzev, A., Yasuta, Y., Kubota, M.: Annealing effect for supersolid fraction in  $^4\text{He}$ . *J. Low Temp. Phys.* **148**, 677–681 (2007)
29. Pollet, L., Boninsegni, M., Kuklov, A.B., Prokof'ev, N.V., Svistunov, B.V., Troyer, M.: Superfluidity of grain boundaries in solid  $^4\text{He}$ . *Phys. Rev. Lett.* **98**, 135301 (2007)
30. Prestipino, S., Saija, F., Giaquinta, P.V.: Phase diagram of softly repulsive systems: the Gaussian and inverse-power-law potentials. *J. Chem. Phys.* **123**, 144110 (2005)
31. Rittner, A.S.C., Reppy, J.D.: Disorder and the supersolid state of solid  $^4\text{He}$ . *Phys. Rev. Lett.* **98**, 175302 (2007)
32. Simmons, R., Blasdel, R.: Precise neutron diffraction study of hcp and bcc  $^4\text{He}$ . In: Meeting of the American Physical Society (2007). URL <http://meetings.aps.org/link/BAPS.2007.MAR.P31.12>
33. Toner, J.: Quenched dislocation enhanced supersolid ordering. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 035302 (2008)
34. Vitiello, S., Runge, K., Kalos, M.H.: Variational calculations for solid and liquid  $^4\text{He}$ . *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1970–1973 (1988)
35. Vitiello, S.A., Schmidt, K.E.: Variational methods for  $^4\text{He}$  using a modern He-He potential. *Phys. Rev. B* **60**, 12342 (1999)

**Zero-point divacancy concentration in the shadow wave function model for solid  $^4\text{He}$** 

R. Pessoa, M. de Koning, and S. A. Vitiello

*Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Caixa Postal 6165, 13083-970 Campinas, SP, Brazil*

(Received 19 August 2009; published 16 November 2009)

We address the issue of interaction between zero-point vacancies in solid  $^4\text{He}$  as described within the shadow wave function model. Applying the reversible-work method and taking into account finite-size effects, we obtain a zero-point monovacancy concentration of  $(2.03 \pm 0.02) \times 10^{-3}$ , which is slightly higher than the result due to Reatto *et al.* for the same model. Utilizing the same methodology, we then consider the divacancy, taking into account both the in-plane as well as out-of-plane configurations with respect to the basal plane. We find no significant anisotropy between both conformations. Furthermore, although there is a small binding tendency, the expected divacancy concentration is only  $\sim 4$ – $5$  times larger than the value expected in the absence of any clustering propensity,  $2.5 \times 10^{-5}$ . This result suggests that, within the employed model description, no vacancy aggregation leading to phase separation is to be expected in the ground state.

DOI: [10.1103/PhysRevB.80.172302](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.172302)

PACS number(s): 67.80.B–, 61.72.jd, 61.72.Bb

The experimental observation of a nonclassical rotational inertia by Kim and Chan<sup>1,2</sup> in solid  $^4\text{He}$  and its interpretation as a possible manifestation of mass superflow in the solid phase, has triggered intensive research efforts both at experimental and theoretical levels.<sup>3–5</sup> While there is still no consensus as to the precise origin of the observed phenomenology, it is a generally accepted notion that it is not an intrinsic property of the pristine, defect-free crystalline phase, but rather that it is somehow related to crystal disorder, in the form of crystal defects such as vacancies and interstitials, dislocations and grain boundaries,<sup>6–14</sup> and/or the presence of glassy regions.<sup>15–17</sup>

In this context, the role of vacancies has received a significant amount of attention ever since the first theoretical proposals of a supersolid ground state. Yet, their role remains controversial to this day. On the one hand, finite-temperature path-integral Monte Carlo calculations seem to suggest that the ground state of solid  $^4\text{He}$  does not contain vacancies.<sup>18,19</sup> On the other hand it has been argued that a number of technical issues, including the use of periodic boundary conditions and small numbers of particles in the simulation box, may in fact prevent such calculations from correctly assessing the true nature of the zero-temperature ground state.<sup>10,20</sup> Moreover, experimental data indicating that a vacancy concentration below 0.4% cannot be ruled out,<sup>21</sup> as well as arguments due to Anderson *et al.*,<sup>6,14</sup> contend the possibility of zero-point vacancies in solid  $^4\text{He}$ . In this light the question whether or not solid  $^4\text{He}$  contains a finite zero-point vacancy concentration remains open.

In case of the existence of a finite zero-point vacancy concentration, an issue of concern involves the interaction between vacancies<sup>10,22</sup> and a possible propensity toward clustering. Two recent studies<sup>10,22</sup> have addressed this issue from two different points of view. Mahan and Shin<sup>22</sup> performed a theoretical study of the interaction between two fixed vacancies in solid  $^4\text{He}$  using elasticity theory of the hcp crystal. Their results indicate that the interaction is attractive and anisotropic: the divacancy interaction energy was found to be more strongly attractive along the  $c$  axis compared to

directions within the basal plane. These calculations, however, do not explicitly include the effects associated with the zero-point motion of the vacancies. Rossi *et al.*<sup>10</sup> addressed this issue by performing calculations based on the shadow wave-function (SWF) description<sup>23,24</sup> which has been able to reproduce many of the properties of  $^4\text{He}$  in the solid phases.<sup>24,25</sup> Their approach is based on the well-known equivalence between the calculation of the zero-point concentration of point defects in the ground state of a bosonic quantum system and that of an associated classical solid<sup>10,26,27</sup> at a finite temperature. Employing this approach and the thermodynamic integration technique,<sup>28</sup> in which the formation free energy of the vacancy is determined by subtracting the free energies of the computational cells with and without vacancy, they determine the zero-point monovacancy concentration within the SWF model. The influence of periodic-image effects, however, due to the elastic interaction between the periodic images of the vacancy, were not taken into account. In addition to the monovacancy, vacancy-vacancy interactions were studied by observing systems containing two and three vacancies, and collecting statistics in terms of a vacancy-vacancy correlation function. However, the actual zero-point divacancy concentration was not determined.

In this Brief Report we refine the studies carried out by Rossi *et al.*<sup>10</sup> for the SWF model of solid  $^4\text{He}$  in three ways. First, we provide a more accurate result for the zero-point monovacancy concentration, taking into account elastic interactions between periodic images. To this end we use the reversible-work (RW) method,<sup>29</sup> which allows a direct computation of the work required to reversibly introduce a vacancy in an initially defect-free crystal without the need for the subtraction of large numbers and a finite-size extrapolation. This approach was recently applied in the context of bosonic quantum crystals to determine the zero-point vacancy concentration of a system described by the Jastrow wave function.<sup>27</sup> Second, applying the same computational scheme, we determine the zero-point concentration of the divacancy for the SWF model. Finally, to detect a possible

anisotropy as in Ref. 22 we distinguish between the in-plane and out-of-plane divacancy configurations with respect to the basal plane.

Formally, the true wave function of a system of  $N$  bosons in its ground state can be written as<sup>26</sup>

$$\Psi(R) = \exp\left[-\frac{1}{2}\Phi(R)\right]/Q_N^{1/2}, \quad (1)$$

where  $R \equiv \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$  stands for the particle coordinates,  $\Phi$  is an effective potential, and  $Q_N$  is a normalization constant. Since  $\Psi(R)$  is positive everywhere,  $|\Psi(R)|^2$  can, without loss of generality, be interpreted as a Boltzmann factor of a classical system described by the potential function  $\Phi(R)$  at a temperature  $k_B T=1$ . In the SWF variational theory of <sup>4</sup>He,<sup>24</sup> the ground-state wave function is given as

$$\Psi(R) = \frac{1}{Q_N^{1/2}} \psi_J(R) \int dS \prod_i \theta(\mathbf{r}_i - \mathbf{s}_i) \psi_S(S), \quad (2)$$

where  $\psi_J$  and  $\psi_S$  are the Jastrow factors

$$\psi_J(R) = \exp\left[-\frac{1}{2} \sum_{i<j}^N \left(\frac{b}{r_{ij}}\right)^5\right] \quad (3)$$

with  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  and

$$\psi_S(S) = \exp\left[-\sum_{i<j}^N \delta V(\alpha s_{ij})\right]. \quad (4)$$

The latter depends on a rescaled atomic potential  $V$ , here taken to be the Aziz potential,<sup>30</sup> and on the distance  $s_{ij} = |\mathbf{s}_i - \mathbf{s}_j|$  between auxiliary variables  $i$  and  $j$  of the set  $S \equiv \{\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \dots, \mathbf{s}_N\}$ . This set of variables is coupled to the particles coordinates  $R$  through a Gaussian factor,  $\theta(\mathbf{r}_i - \mathbf{s}_i) = \exp[-C|\mathbf{r}_i - \mathbf{s}_i|^2]$ . The volume integration in  $dS = ds_1 ds_2 \dots ds_N$  is over the whole space. The variational parameters  $b$ ,  $C$ ,  $\delta$ , and  $\alpha$  are those that minimize the expectation value of the energy.<sup>24</sup>

Within this formulation, the quantum-mechanical probability-density function  $|\Psi(R)|^2$  can be associated with the Boltzmann factor of the classical system described by the effective potential

$$\begin{aligned} \Phi(R, S, S') = & \sum_{i<j}^N \left(\frac{b}{r_{ij}}\right)^5 + C \sum_i^N [|\mathbf{r}_i - \mathbf{s}_i|^2 + |\mathbf{r}_i - \mathbf{s}'_i|^2] \\ & + \delta \sum_{i<j}^N [V(\alpha s_{ij}) + V(\alpha s'_{ij})]. \end{aligned} \quad (5)$$

This fictitious system can be thought as composed of  $N$  interacting trimers, each one composed of one actual atom and

a pair of coupled shadow degrees of freedom. Given the aforementioned equivalence between the quantum system and this classical system, the zero-point vacancy and divacancy concentrations in the quantum system described by Eq. (2) is then equal to the thermal equilibrium vacancy and divacancy concentrations in the system defined by Eq. (5) at a temperature  $k_B T=1$ .

In order to determine these concentrations we now follow the RW method,<sup>27,29</sup> which allows the computation of the formation-free energies of the respective defect configurations in the fictitious classical system. The RW approach is based on the construction of continuous thermodynamic paths that connect a system of interest to a certain reference. In practice this is achieved by introducing one or more coupling parameters that measure the progress along the given path. By measuring the reversible work along this path one can obtain the free-energy difference between the system of interest and the reference. In the particular cases of the thermal-equilibrium vacancy and divacancy concentrations, we are interested in the formation-free energies

$$\Delta F_m \equiv F(N-1) - \frac{N-1}{N} F(N) = \frac{1}{N} F(N) + [F(N-1) - F(N)] \quad (6)$$

and

$$\Delta F_d \equiv F(N-2) - \frac{N-2}{N} F(N) = \frac{2}{N} F(N) + [F(N-2) - F(N)], \quad (7)$$

respectively. Here  $F(N)$  represents the free energy of a defect-free crystal containing  $N$  atoms,  $F(N-1)$  is the free energy of a crystal containing  $N-1$  atoms and a monovacancy and  $F(N-2)$  is the free energy of a crystal containing  $N-2$  atoms and two vacancies adjacent to each other. According to the second lines of Eqs. (6) and (7) they can be written in terms of the free energy per atom of the defect-free system and the free-energy differences between a monovacancy, (divacancy), cell containing  $N-1$ , ( $N-2$ ), atoms and the defect-free cell with  $N$  atoms. Using this partition, we construct separate thermodynamic paths that allow us to compute both contributions. As detailed in Refs. 29 and 27 the reversible-work values along these paths are measured along finite-time nonequilibrium simulations during which the coupling parameters are varied dynamically. In order to eliminate the systematic errors associated with the nonequilibrium nature of these simulations, the switching processes are carried out in both directions.

To determine the free-energy differences in Eqs. (6) and (7) we employ thermodynamic paths that involves a continuous transformation of the defect-free interacting fictitious classical system such that one or more of its atoms are decoupled from the remainder of the system. At the same time these atoms are transformed into a collection of noninteracting classical harmonic oscillators. Given the specific functional form of the effective classical potential in case of the SWF model, we define the thermodynamic path

$$\begin{aligned}
U(\mathbf{R}, \mathbf{S}, \mathbf{S}'; \{\lambda\}) = & \sum_{i < j}^N \lambda_i \lambda_j \left( \frac{b}{r_{ij}} \right)^5 + C \sum_i^N \lambda_i [|\mathbf{r}_i - \mathbf{s}_i|^2 + |\mathbf{r}_i - \mathbf{s}'_i|^2] + \delta \sum_{i < j}^N \lambda_i \lambda_j [V(\alpha s_{ij}) + V(\alpha s'_{ij})] \\
& + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (1 - \lambda_i) (\kappa_1 |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_i^{(0)}|^2 + \kappa_2 |\mathbf{s}_i - \mathbf{r}_i^{(0)}|^2 + \kappa_2 |\mathbf{s}'_i - \mathbf{r}_i^{(0)}|^2)
\end{aligned} \tag{8}$$

in which each trimer  $i$  in the system is coupled to a switching parameter  $\lambda_i$  that is allowed to vary between 0 and 1. When  $\lambda_i=1$  for all  $N$  particles  $i$ , the system corresponds to the fictitious system described by the effective potential Eq. (5). Similarly, when  $\lambda_i=0$  for all  $i$  the system corresponds to a collection of  $3N$  noninteracting harmonic oscillators. In this case, in addition to the degrees of freedom of the atom  $\mathbf{r}_i$ , the coordinates  $\mathbf{s}_i$  and  $\mathbf{s}'_i$  describing the auxiliary degrees of freedom are also transformed into harmonic oscillators, centered about the lattice sites  $\mathbf{r}_i^{(0)}$ . The spring constants  $\kappa_1$  and  $\kappa_2$  are chosen such that the mean-square displacement of the harmonic oscillators is approximately equal to that of the atoms and auxiliary degrees of freedom in the fully interacting system.<sup>27,28</sup>

Using the general path defined by Eq. (8) we can determine both contributions in Eqs. (6) and (7). To compute  $F(N)$ , we set  $\lambda_i=\lambda$  for all  $i$ , with  $\lambda$  varying between 0 and 1. The corresponding thermodynamic path describes a transformation from the defect-free interacting system into a collection of  $3N$  noninteracting classical harmonic oscillators, for which the free energy is known analytically. To compute  $F(N-1)-F(N)$ , we fix  $\lambda_i=1$  for  $i \neq k$ , and switch  $\lambda_k$  between 0 and 1. In this manner, the trimer associated with particle  $k$  is decoupled from the remainder of the system, turning the defect-free interacting system into a system containing a monovacancy at lattice site  $k$  plus three independent harmonic oscillators. In a similar fashion, by fixing  $\lambda_i=1$  for  $i \neq k, l$  and varying  $\lambda_k$  and  $\lambda_l$  between 0 and 1, one inserts two vacancies into the defect-free interacting system, plus six independent harmonic oscillators. When the lattice sites associated with atoms  $k$  and  $l$  are nearest neighbors in the lattice, this corresponds to the creation of a divacancy. As usual, to avoid singularities in the calculation of the reversible work, the vacancies are not allowed to diffuse during the reversible creation process, restricting the motion of their nearest-neighbor particles to their respective Wigner-Seitz primitive cells.<sup>27,29</sup> For convenience the center of mass of the system is held fixed during the switching simulations. The volume during the switching simulations is held fixed. In order for the results to become independent of this imposed boundary condition, a finite-size extrapolation is required.

In our calculations we apply the Metropolis algorithm to sample configurations from  $|\Psi|^2$ . We use orthorhombic simulation cells with a hcp structure and numbers of atoms varying between 180 and 700 at the melting density  $\rho = 0.0294 \text{ \AA}^{-3}$  subject to periodic boundary conditions. The values of the variational parameters are those reported in Table VII of Ref. 24. Before starting each switching process the system is equilibrated for at least  $2 \times 10^4$  Monte Carlo

(MC) sweeps where  $3N$  random attempts are made to move an atom or shadow variable. All switching processes are performed using  $1.5 \times 10^4$  MC sweeps per process, which is sufficiently slow to guarantee the regime of linear response. The estimates of reversible work are obtained as averages over 120 independent forward- and backward-switching processes.

The results of the calculations are shown in Fig. 1, which shows the monovacancy and divacancy formation-free energies as a function of the inverse particle number in the computational cell. The monovacancy formation-free energy is seen to slightly decrease with increasing system size, which is a consequence of the elastic image interactions due to the periodic boundary conditions. The same occurs for the divacancy formation free energies as depicted in panel (b). By plotting the results as a function of  $1/N$  and extrapolating to  $N \rightarrow \infty$  by means of linear regressions, we find estimates for the isolated monovacancy and divacancy formation-free energies. For the monovacancy we obtain  $\Delta F_v = 6.20 \pm 0.01$ , in

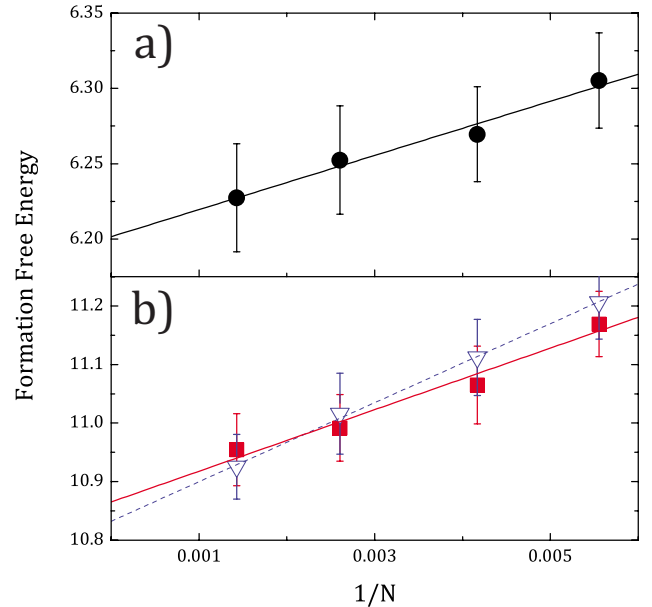


FIG. 1. (Color online) Vacancy formation-free energies as a function of inverse particle number in the computational cell. Free energies are measured in units of  $k_B T = 1$ . (a) Monovacancy. Symbols with error bars represent RW data. Line denotes linear regression. (b) Divacancy. Triangles represent RW data obtained for divacancy perpendicular to basal plane. Square denote RW data for divacancy in the basal plane. Dashed and full lines denote the respective linear regressions.

units of  $k_B T=1$ , which gives rise to an equilibrium concentration of  $c_v = \exp(-\Delta F_v) = (2.03 \pm 0.02) \times 10^{-3}$ . This result is slightly higher than the value  $c_v = (1.4 \pm 0.1) \times 10^{-3}$  reported by Rossi *et al.*<sup>10</sup> The results for the divacancy suggest that, in contrast to the findings in Ref. 22, there is no significant anisotropy with respect to the basal plane. The extrapolated formation-free energies are  $\Delta F_{2v} = 10.87 \pm 0.06$  and  $10.84 \pm 0.06$  for the in-plane and out-of-plane divacancy configurations, respectively. Furthermore, comparison with the extrapolated monovacancy formation-free energy  $\Delta F_v$  shows a positive binding-free energy  $F_{2v}^b \equiv 2\Delta F_v - \Delta F_{2v} = 1.51$  for the divacancy, indicating a driving force toward clustering. However, despite the positive value of the binding-free energy, the corresponding clustering tendency is found to be rather modest. The divacancy concentration, given by  $c_{2v} = (z/2)c_v^2 \exp(F_{2v}^b)$  where  $z$  is the number of nearest-neighbor sites in the lattice, is only four to five times larger than the divacancy concentration in the case of a zero binding energy,  $2.5 \times 10^{-5}$ .

To investigate the binding tendency for larger clusters we also computed the binding-free energy of the nearest-neighbor trivacancy with respect to the divacancy. Using the 384 atom cell, it is found to be  $F_{3v}^b \equiv \Delta F_{2v} + \Delta F_v - \Delta F_{3v} = 1.21$ , where  $\Delta F_{3v}$  is the trivacancy formation-free energy. This result conveys that the binding tendency for vacancies decreases with cluster size since the value for the divacancy

is 1.51. Indeed, the trivacancy concentration is found to be very small:  $c_{3v} = 3c_{2v}c_v \exp(F_{3v}^b) = 5.2 \times 10^{-7}$ . These results suggest that, although vacancies do form bound states, the binding tendency within the present model is not sufficiently large to provoke vacancy aggregation leading to large-scale phase separation. This is in agreement with the observation of Rossi *et al.*<sup>10</sup>

In summary, we address the issue of interaction between zero-point vacancies in solid  $^4\text{He}$  as described within the shadow wave-function model. Using the reversible-work method taking into account finite-size effects, we consider for both the in-plane and out-of-plane configurations with respect to the basal plane. In addition to finding no significant anisotropy between both conformations, the expected divacancy concentration is only  $\sim 4$ – $5$  times larger than the value expected in the absence of any clustering propensity. These results suggest that, within the employed model description, no vacancy aggregation leading to phase separation is to be expected in the ground state.

The authors acknowledge financial support from the Brazilian agencies FAPESP, CNPq, and CAPES. Part of the computations were performed at the CENAPAD high-performance computing facility at Universidade Estadual de Campinas.

- 
- <sup>1</sup>E. Kim and M. H. W. Chan, *Nature (London)* **427**, 225 (2004).  
<sup>2</sup>E. Kim and M. H. W. Chan, *Science* **305**, 1941 (2004).  
<sup>3</sup>N. Prokof'ev, *Adv. Phys.* **56**, 381 (2007).  
<sup>4</sup>S. Balibar and F. Caupin, *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 173201 (2008).  
<sup>5</sup>D. E. Galli and L. Reatto, *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 111010 (2008).  
<sup>6</sup>P. W. Anderson, W. F. Brinkman, and D. A. Huse, *Science* **310**, 1164 (2005).  
<sup>7</sup>L. Pollet, M. Boninsegni, A. B. Kuklov, N. V. Prokof'ev, B. V. Svistunov, and M. Troyer, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 135301 (2007).  
<sup>8</sup>M. Boninsegni, A. B. Kuklov, L. Pollet, N. V. Prokof'ev, B. V. Svistunov, and M. Troyer, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 035301 (2007).  
<sup>9</sup>J. Day and J. Beamish, *Nature (London)* **450**, 853 (2007).  
<sup>10</sup>M. Rossi, E. Vitali, D. Galli, and L. Reatto, *J. Low Temp. Phys.* **153**, 250 (2008).  
<sup>11</sup>L. Pollet, M. Boninsegni, A. B. Kuklov, N. V. Prokof'ev, B. V. Svistunov, and M. Troyer, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 097202 (2008).  
<sup>12</sup>P. Corboz, L. Pollet, N. V. Prokof'ev, and M. Troyer, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 155302 (2008).  
<sup>13</sup>J. Day, O. Syshchenko, and J. Beamish, *Phys. Rev. B* **79**, 214524 (2009).  
<sup>14</sup>P. W. Anderson, *Science* **324**, 631 (2009).  
<sup>15</sup>J. Saunders, *Science* **324**, 601 (2009).  
<sup>16</sup>B. Hunt, E. Pratt, V. Gadagkar, M. Yamashita, A. V. Balatsky, and J. C. Davis, *Science* **324**, 632 (2009).  
<sup>17</sup>Z. Nussinov, A. V. Balatsky, M. J. Graf, and S. A. Trugman, *Phys. Rev. B* **76**, 014530 (2007).  
<sup>18</sup>M. Boninsegni, A. B. Kuklov, L. Pollet, N. V. Prokof'ev, B. V. Svistunov, and M. Troyer, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 080401 (2006).  
<sup>19</sup>B. K. Clark and D. M. Ceperley, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 105302 (2006).  
<sup>20</sup>D. E. Galli and L. Reatto, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 165301 (2006).  
<sup>21</sup>R. Simmons and R. Blasdel, APS March Meeting, 2007 (unpublished), <http://meetings.aps.org/Meeting/MAR07/Event/60750>  
<sup>22</sup>G. D. Mahan and H. Shin, *Phys. Rev. B* **74**, 214502 (2006).  
<sup>23</sup>S. Vitiello, K. Runge, and M. H. Kalos, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1970 (1988).  
<sup>24</sup>T. MacFarland, S. A. Vitiello, L. Reatto, G. V. Chester, and M. H. Kalos, *Phys. Rev. B* **50**, 13577 (1994).  
<sup>25</sup>S. Moroni, D. E. Galli, S. Fantoni, and L. Reatto, *Phys. Rev. B* **58**, 909 (1998).  
<sup>26</sup>J. Hodgdon and F. Stillinger, *J. Stat. Phys.* **78**, 117 (1995).  
<sup>27</sup>R. Pessoa, M. de Koning, and S. Vitiello, *J. Stat. Phys.* **134**, 769 (2009).  
<sup>28</sup>D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation* (Academic, San Diego, 2002).  
<sup>29</sup>M. de Koning, S. Ramos de Debiaggi, and A. M. Monti, *Phys. Rev. B* **70**, 054105 (2004).  
<sup>30</sup>R. A. Aziz, V. P. S. Nain, J. S. Carley, W. L. Taylor, and G. T. McConville, *J. Chem. Phys.* **70**, 4330 (1979).

## Dislocation Mobility in a Quantum Crystal: The Case of Solid $^4\text{He}$

Renato Pessoa,\* S. A. Vitiello,<sup>†</sup> and Maurice de Koning<sup>‡</sup>

*Instituto de Física Gleb Wataghin, Caixa Postal 6165, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP 13083-970, Campinas, SP, Brazil*

(Received 11 November 2009; revised manuscript received 11 December 2009; published 26 February 2010)

We investigate the structure and mobility of dislocations in hcp  $^4\text{He}$  crystals. In addition to fully characterizing the five elastic constants of this system, we obtain direct insight into dislocation core structures on the basal plane, which demonstrates a tendency toward dissociation into partial dislocations. Moreover, our results suggest that intrinsic lattice resistance is an essential factor in the mobility of these dislocations. This insight sheds new light on the possible correlation between dislocation mobility and the observed macroscopic behavior of crystalline  $^4\text{He}$ .

DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.085301

PACS numbers: 67.80.B-, 61.72.Bb, 61.72.Lk, 62.20.-x

Dislocations are line defects that play a central role in the mechanical deformation behavior of crystalline solids [1]. Their activity is widely known to be pivotal in classical solids, controlling phenomena such as fracture and brittle-ductile transitions in metals and semiconductors. Much less is known [2], however, about the influence of dislocations on the properties of quantum crystals, which are solids where the quantum-mechanical zero-point kinetic energy is significant compared to the typical energy scale of the interatomic interactions [3].

Recent experimental studies on crystalline solid  $^4\text{He}$ , the prototypical quantum solid, indirectly indicate that dislocations are indeed involved in macroscopic phenomena. The occurrence of apparent superfluidity [4,5] and the observation of elastic stiffening [6–8], for instance, have been linked to the mobility of dislocations. However, in contrast to classical solids, for which an abundant body of experimental results exists, the lack of specific experimental data concerning the behavior of dislocations prevents a direct investigation of this relationship. In view of these difficulties, one needs to resort to theoretical approaches. In principle, a realistic picture of dislocations and their properties is possible using path-integral or variational Monte Carlo simulations. However, given that dislocation modeling requires a simultaneous treatment of different length scales [9], one associated with the core properties and the other associated with distances large compared to the atomic scale, the viability of these direct approaches remains a subject of debate [10–12].

In this Letter, adopting a methodology that incorporates both of the relevant scales, we obtain fundamental insight into the properties of dislocations in the archetypal quantum crystal: solid hcp  $^4\text{He}$ . We compute the intrinsic dislocation structure and mobility of four different dislocation types using the multiscale paradigm of the semidiscrete Peierls-Nabarro (PN) model [13–15]. It constitutes a hybrid continuum-atomistic approach that captures the long-range elastic fields as well as the lattice-discreteness effects associated with the dislocation core. All parameters in

the model are determined using quantum-mechanical expectation values for  $^4\text{He}$  applying the shadow wave function (SWF) formalism [16,17]. In addition to providing key information concerning the elastic properties, our results shed new light onto the possible role of dislocations in the experimental observation of the elastic stiffening of solid and its potential connection to the apparent superfluidity in this quantum crystal.

Within the semidiscrete PN framework, a straight dislocation lying along the  $y$  direction is represented in terms of a set of misfit vectors  $\vec{\delta}_i$  that describe the disregistry of atomic row  $i$  relative to their counterparts on the other side of the glide plane, as depicted in Fig. 1. Panel (a) shows a schematic representation of two sets of atomic rows extending along the  $y$  direction, one set on each side of the glide plane. The rows above the plane are labeled by the

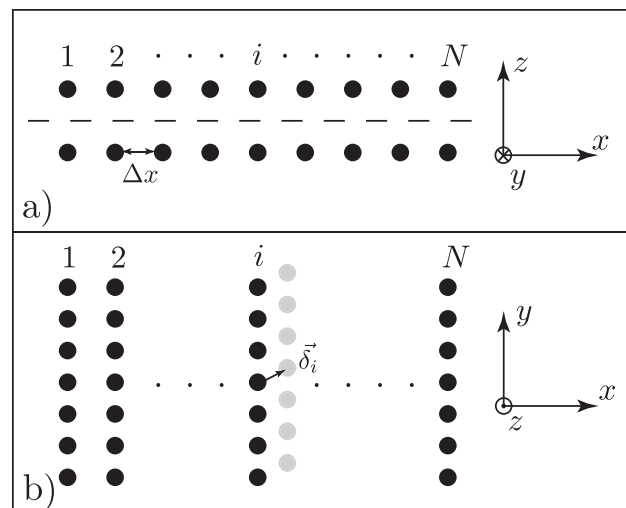


FIG. 1. Degrees of freedom in the PN model. (a) Atomic rows on one side of slip plane (dashed line) are labeled by index  $i$ . Distance between adjacent rows in defect-free crystal is  $\Delta x$ . (b) Displacements of rows with respect to those on other side of slip plane are described by vector  $\vec{\delta}_i$ .

index  $i$ . Panel (b) shows a top view, depicting a disregistry vector  $\vec{\delta}_i$  for row  $i$ . In this manner, the total misfit associated with a given dislocation, described by the Burgers vector  $\vec{b}$ , is thought of as distributed among the atomic rows along the  $x$  axis, subject to the boundary conditions  $\vec{\delta}_{-\infty} = 0$  and  $\vec{\delta}_{\infty} = \vec{b}$ . Here, we consider two-dimensional misfit vectors  $\vec{\delta}_i = \delta_i^e \hat{x} + \delta_i^s \hat{y}$ , with edge and screw components along the  $x$  and  $y$  directions, respectively. The equilibrium structure of the dislocation is then represented by that particular misfit distribution  $\vec{\delta}_i$  that minimizes the dislocation energy per unit length,

$$U_{\text{disl}} = U_{\text{elastic}} + U_{\text{misfit}} + U_{\text{stress}} + C, \quad (1)$$

where

$$U_{\text{elastic}} = \sum_{i,j} \chi_{ij} (K_e \rho_i^e \rho_j^e + K_s \rho_i^s \rho_j^s), \quad (2)$$

$$U_{\text{misfit}} = \sum_i \gamma(\vec{\delta}_i) \Delta x, \quad (3)$$

$$U_{\text{stress}} = \frac{1}{2} \sum_i [\tau^e (\delta_i^e + \delta_{i-1}^e) + \tau^s (\delta_i^s + \delta_{i-1}^s)] \Delta x, \quad (4)$$

and  $C$  is a constant that can be ignored [13]. In the elastic part of the dislocation energy, Eq. (2),  $\chi_{ij}$  is a discretized universal kernel [14],  $K_e = \mu/4\pi(1-\nu)$  and  $K_s = \mu/4\pi$  are elastic prefactors with  $\mu$  the shear modulus and  $\nu$  the Poisson's ratio. In addition,  $\rho_i^e \equiv (\delta_i^e - \delta_{i-1}^e)/\Delta x$  and  $\rho_i^s \equiv (\delta_i^s - \delta_{i-1}^s)/\Delta x$ , where  $\Delta x$  is the distance between adjacent rows in the defect-free crystal. Equation (3) represents the misfit contribution, in which  $\gamma(\vec{\delta})$  is known as the generalized stacking-fault (GSF) energy surface [18]. It describes the excess energy per unit area of a crystal that is subjected to the following procedure. It is first cut into two defect-free parts across a given plane. The two parts are then displaced relative to each other by a vector  $\vec{\delta}$ , after which they are patched together again. An example configuration of the GSF on the basal plane of the hcp structure is the intrinsic stacking fault (ISF), in which the displacement vector  $\vec{\delta}$  describes the associated shift in the planar stacking. In the context of the PN model, the GSF surface reflects the interatomic interactions in the system and serves to model the details of the dislocation core on the atomic scale. Finally, the stress term of Eq. (4) accounts for the work done by any external stresses, where  $\tau^e$  and  $\tau^s$  denote the magnitude of the components of the stress tensor that couple to the edge and screw displacements, respectively [1]. The quantities that specify the model for dislocations in a particular material are the elastic parameters  $\mu$  and  $\nu$ , the GSF surface  $\gamma(\vec{\delta})$  associated with the glide plane of interest, and  $\Delta x$ .

Here, we employ the SWF model based on the parameter set of Ref. [17] to determine these quantities for solid hcp  $^4\text{He}$  (space group 194). In order to determine its elastic

properties, we employ a computational cell containing 720 particles at a density of  $0.0294 \text{ \AA}^{-3}$ , which corresponds to lattice parameters  $a = 3.63668 \text{ \AA}$  and  $c = 5.93866 \text{ \AA}$ , subject to standard periodic boundary conditions. Sampling configurations according to the quantum-mechanical probability density of the SWF model using the Metropolis algorithm, we then compute expectation values of the stress tensor [19] associated with the six independent deformations of the periodic cell, imposing strain levels of 0.25%. Using the standard relationship between the stress and strain tensors [20], we extract the five independent elastic constants of the hcp structure. The results, which, to the best of our knowledge represent the first complete estimate of the elastic constants in hcp  $^4\text{He}$ , are reported in Table I. The shear modulus  $\mu = C_{44} = 17.1 \pm 0.8 \text{ MPa}$  is in good agreement with the value of 14 MPa that follows from the ratio of the experimental shear stress and strain values reported in [21]. Poisson's ratio, obtained from the results in Table I, is found to be  $\nu = 0.151$ . Both theoretical values are those corresponding to shear directions in the basal plane, in which hexagonal crystals are isotropic [22].

Since basal slip is known to be the dominant dislocation glide mechanism in hcp solid  $^4\text{He}$  [23], we focus on the properties of these particular dislocations and compute the GSF surface associated with the basal plane. For this purpose, we utilize the 720-atom cell and impose a series of 400 slip vectors  $\vec{\delta}$  in the basal plane by adjusting the periodic boundary condition along the  $c$  axis. The shadow degrees of freedom of the atoms immediately adjacent to the slip plane are allowed to vary only along the  $c$  direction to maintain the relative displacement. Using the Metropolis algorithm, we then sample configurations according to the SWF and compute the expectation value of the Hamiltonian as a function of  $\vec{\delta}$ . Subtracting the expectation value at  $\vec{\delta} = 0$  and dividing by the area, we then obtain the GSF surface. In order to implement the results into the PN model, we fit the results using a Fourier series that reflects the lattice symmetry of the basal plane of the hcp structure:  $\gamma(\vec{\delta}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}} \exp(i\vec{G} \cdot \vec{\delta})$ , in which we use a set of 81 two-dimensional reciprocal lattice vectors  $\vec{G}$ . The results are shown in Fig. 2. The perfect crystal configuration, which has GSF value of zero, is associated with the displacement  $\vec{\delta} = 0$  and its periodic equivalents. The ISF configuration, which corresponds to the displacement vector (and equivalents)  $\vec{\delta} = (0, b_p)$ , with  $b_p = \frac{1}{3}\sqrt{3}a = 2.0996 \text{ \AA}$  the length of a partial Burgers vector, has an excess energy of  $0.0063 \text{ mJ/m}^2$ .

TABLE I. Elastic constants of the SWF model for hcp  $^4\text{He}$  within the SWF model, in units of MPa.

$C_{11}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{12}$	$C_{13}$
$60.8 \pm 0.8$	$77.9 \pm 0.8$	$17.1 \pm 0.8$	$34.4 \pm 0.8$	$14.4 \pm 0.8$



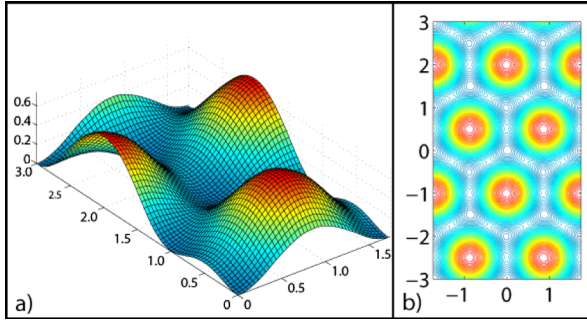


FIG. 2 (color online). Fourier series representation of GSF surface on the basal plane of hcp <sup>4</sup>He as modeled by the SWF. (a) GSF energy (in mJ/m<sup>2</sup>) as a function of two-dimensional displacement  $\vec{\delta}$  (in units of  $b_p = \frac{1}{3}\sqrt{3}a = 2.0996 \text{ \AA}$ ). (b) Contour plot of the GSF. It reflects the basal-plane symmetry of the hcp structure.

Using our estimates for the elastic properties and the GSF surface in the PN model, we investigate the structure and intrinsic mobility of 4 dislocation types on the basal plane: (i) screw, (ii) 30°, (iii) 60°, and (iv) edge. Figure 3 shows the optimized disregistry profile for the screw dislocation, obtained by minimizing Eq. (1) at zero external stress. As expected, given the low stacking-fault energy (SFE) value, it dissociates into two 30° partial dislocations with opposite edge components, separated by an ISF area with a width of 29 atomic rows, which corresponds to 91.33 Å. The core width  $\varsigma$  of the partials, defined as the distance over which the displacement changes from  $\frac{1}{4}$  to  $\frac{3}{4}$

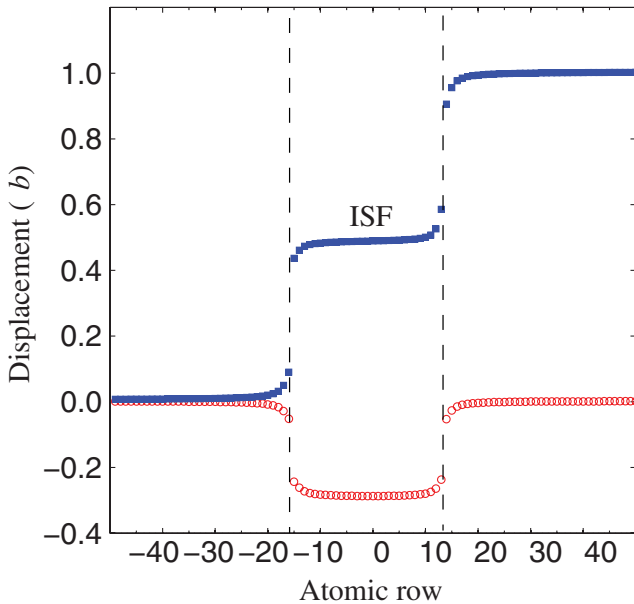


FIG. 3 (color online). Optimized displacement profile  $\vec{\delta}_i$  for screw dislocation on the basal plane: edge component (open circles) and screw component (filled squares) are measured in units of the Burgers vector  $b = a = 3.63668 \text{ \AA}$ . Dashed lines indicate positions of partial dislocations.

of its total value [14], is approximately 1 atomic row or  $\sim 3.1 \text{ \AA}$ . The second line of Table II contains the dissociation widths of the other three dislocations, showing an increasing ISF width with increasing edge component, consistent with dislocation theory [1].

In addition to the structural properties described here, the PN model permits an estimate of the intrinsic dislocation mobility, which is measured in terms of the Peierls stress. To this end, we impose an external shear stress in the glide plane parallel to the total Burgers vector. It produces maximal force per unit length [1] on the dislocation line for the given stress magnitude. This magnitude is then increased in small steps, followed by minimization of Eq. (1) with respect to the disregistry vectors  $\vec{\delta}_i$ . At a critical stress value, the so-called Peierls stress, an instability is reached and an equilibrium solution ceases to exist [14,15]. In this situation, the dislocation becomes free to move through the crystal. The third line of Table II contains the Peierls stress values for the four considered dislocation types. The lowest Peierls stress value, obtained for the 30° dislocation, is of the order of  $1.5 \times 10^{-2} \text{ MPa}$ . This value is  $\sim 3$  orders of magnitude smaller than the shear modulus, which is consistent with the typical discrepancy between the ideal shear strength and actual yield stresses in crystals [1].

The above results were obtained using the SWF model, which, while providing a good description of the shear modulus for hcp solid <sup>4</sup>He, significantly underestimates a recent experimental estimate for the SFE, ( $0.07 \pm 0.02$ ) mJ/m<sup>2</sup> [24]. In order to explore the possible influence of the SFE value on the dislocation mobility, we repeat the Peierls stress calculations for the case in which the equilibrium dissociation widths of the four dislocation types is reduced by a factor 10, which is the ratio between the experimental and theoretical SFE values. To this end, we apply an additional shear stress component, whose direction in the glide plane is perpendicular to the total Burgers vector of the dislocation. This stress component, known as Escaig stress [9], does not produce a force on the dislocation as a whole, but mimics a situation with a different SFE value. Using an Escaig stress of 0.4 MPa, we recompute the Peierls stress values for the four dislocations types in the basal plane. The results are shown in the fourth row of Table II. The effect of an increased effective SFE value does not significantly affect the Peierls stress values of the model. This is consistent with earlier PN calculations in metals, in which the Peierls stress was not found to be sensitive to dissociation width [14].

Finally, we examine our results in the context of recent experiments considering the macroscopic behavior of solid <sup>4</sup>He at low temperatures. In the observation [4,5] of non-classical rotational inertia (NCRI), interpreted as a signature of superfluidity, the crucial role of crystal defects and disorder seems firmly established. Specifically, the behavior of dislocations has attracted a particular interest after

TABLE II. Core structure and Peierls Stress for four dislocations on the basal plane for the SWF model for solid hcp  $^4\text{He}$ .

	Screw	30°	60°	Edge
Partial separation (Å)	91.3	109.1	119.7	127.3
Peierls Stress (MPa)	$0.41 \pm 0.01$	$0.015 \pm 0.01$	$0.23 \pm 0.01$	$0.08 \pm 0.01$
Peierls Stress corrected SFE (MPa)	$0.48 \pm 0.01$	$0.045 \pm 0.01$	$0.39 \pm 0.01$	$0.08 \pm 0.01$

the discovery of an unexpected increase of the shear modulus that shows the same temperature and  $^3\text{He}$  impurity concentration dependence as the original NCRI observations [6–8]. Inspired by the continuum-elasticity based Granato-Lücke theory [25], it has been hypothesized that this stiffening is a consequence of a change of mobility of a network of dislocations. This network is thought to be pinned by  $^3\text{He}$  impurities at lowest temperatures, while it becomes mobile under warmer conditions. Analyzing the dislocation mobility results of our model, it is interesting to observe that our lowest Peierls barrier is about 20 times larger than the shear stresses of  $\sim 700$  Pa reached in recent experiments [7]. This suggests that intrinsic lattice resistance is an essential factor when it comes to the mobility of dislocations on the basal plane in hcp solid  $^4\text{He}$ . Indeed, at the stress levels reported in these recent experiments, such dislocations would not be expected to be mobile, not even in the absence of any pinning centers. Moreover, it is not expected that the Peierls stress varies significantly as a function of temperature below 0.1 K, at which the stiffening is observed, given that finite temperature path-integral Monte Carlo calculations of several properties do not show a significant temperature dependence below 1 K [26]. In this context, a satisfactory explanation for the observed elastic stiffening in hcp solid  $^4\text{He}$  must involve intrinsic mobility issues.

In summary, we employ a hybrid continuum-atomistic approach, based on the Peierls-Nabarro model and the shadow wave function formalism, to obtain direct insight into the intrinsic structural and mobility properties of dislocations in hcp solid  $^4\text{He}$  at zero temperature. In addition to providing key information concerning the elastic properties of this prototypical quantum crystal, the results reveal a significant lattice resistance to dislocation motion. Analyzing our results in the context of the proposed dislocation-pinning interpretation of the similarity between the NCRI and elastic stiffening phenomena suggests that intrinsic lattice resistance is an essential factor when it comes to the mobility of dislocations. The proposed interpretation, which entirely ignores this element, may therefore not provide a satisfactory explanation for the observed elastic stiffening in hcp solid  $^4\text{He}$ .

The authors acknowledge financial support from the Brazilian agencies FAPESP, CNPq, and CAPES. Part of the computations were performed at the CENAPAD high-performance computing facility at Universidade Estadual de Campinas.

\*rpessoa@ifi.unicamp.br

†vitiello@unicamp.br

‡dekonig@ifi.unicamp.br

- [1] J. P. Hirth and J. Lothe, *Theory of Dislocations* (Wiley, New York, 1982), 2nd ed.
- [2] S. Balibar, *Nature Phys.* **5**, 534 (2009).
- [3] P. W. Anderson, *Basic Notions of Condensed Matter Physics* (Benjamin-Cummings, Menlo Park, 1984).
- [4] E. Kim and M. H. W. Chan, *Science* **305**, 1941 (2004).
- [5] E. Kim and M. H. W. Chan, *Nature (London)* **427**, 225 (2004).
- [6] J. Day and J. Beamish, *Nature (London)* **450**, 853 (2007).
- [7] J. Day, O. Syshchenko, and J. Beamish, *Phys. Rev. B* **79**, 214524 (2009).
- [8] J. T. West, O. Syshchenko, J. Beamish, and M. H. W. Chan, *Nature Phys.* **5**, 598 (2009).
- [9] V. V. Bulatov and W. Cai, *Computer Simulations of Dislocations* (Oxford University Press, Oxford, 2006).
- [10] P. W. Anderson, *Science* **324**, 631 (2009).
- [11] M. Boninsegni, A. B. Kuklov, L. Pollet, N. V. Prokof'ev, B. V. Svistunov, and M. Troyer, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 035301 (2007).
- [12] L. Pollet, M. Boninsegni, A. B. Kuklov, N. V. Prokof'ev, B. V. Svistunov, and M. Troyer, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 135301 (2007).
- [13] V. V. Bulatov and E. Kaxiras, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4221 (1997).
- [14] G. Lu, N. Kioussis, V. V. Bulatov, and E. Kaxiras, *Phys. Rev. B* **62**, 3099 (2000).
- [15] G. Lu, V. V. Bulatov, and N. Kioussis, *Philos. Mag.* **83**, 3539 (2003).
- [16] S. Vitiello, K. Runge, and M. H. Kalos, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1970 (1988).
- [17] T. MacFarland, S. A. Vitiello, L. Reatto, G. V. Chester, and M. H. Kalos, *Phys. Rev. B* **50**, 13577 (1994).
- [18] V. Vitek, *Philos. Mag.* **18**, 773 (1968).
- [19] D. Ceperley, G. V. Chester, and M. H. Kalos, *Phys. Rev. B* **16**, 3081 (1977).
- [20] J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices* (Oxford University Press, Oxford, 1985).
- [21] O. Syshchenko, J. Day, and J. Beamish, *J. Phys. Condens. Matter* **21**, 164204 (2009).
- [22] Y. Li, *Phys. Status Solidi (a)* **38**, 171 (1976).
- [23] M. A. Paalanen, D. J. Bishop, and H. W. Dail, *Phys. Rev. Lett.* **46**, 664 (1981).
- [24] H. J. Junes, H. Alles, M. S. Manninen, A. Y. Parshin, and I. A. Todoshchenko, *J. Low Temp. Phys.* **153**, 244 (2008).
- [25] A. Granato and K. Lücke, *J. Appl. Phys.* **27**, 583 (1956).
- [26] D. M. Ceperley, *Rev. Mod. Phys.* **67**, 279 (1995).