

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN

Bráulio Gabriel Alencar Brito

**Estudo de efeitos quânticos na termodinâmica da
matéria condensada: transições de fase a temperatura
finita**

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

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Alex Antonelli*

Este exemplar corresponde à versão final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno Bráulio Gabriel Alencar Brito, e orientada pelo Prof. Dr. Alex Antonelli.

A handwritten signature in dark ink, reading "Alex Antonelli". The signature is fluid and cursive, with the first letters of the first and last names being capitalized and prominent.

Assinatura do Orientador

Campinas - 2012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR
VALKÍRIA SUCCI VICENTE – CRB8/5398 - BIBLIOTECA DO IFGW
UNICAMP**

B777e Brito, Bráulio Gabriel Alencar, 1983-
Estudo de efeitos quânticos na termodinâmica da matéria condensada : transições de fase a temperatura finita / Bráulio Gabriel Alencar Brito. -- Campinas, SP : [s.n.], 2012.

Orientador: Alex Antonelli.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Simulações usando Monte Carlo de integrais de trajetória. 2. Cálculo de energia livre. 3. Integração de Clausius-Clapeyron. I. Antonelli, Alex, 1954- II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Study of quantum effects in condensed matter thermodynamics phase transitions at finite temperature

Palavras-chave em inglês:

Path integral Monte Carlo simulations

Free energy calculations

Clausius-Clapeyron integration

Área de Concentração: Física

Titulação: Doutor em Ciências

Banca Examinadora:

Alex Antonelli [Orientador]

Ladir Cândido da Silva

Ricardo Wagner Nunes

Edison Zacarias da Silva

Maurice de Koning

Data da Defesa: 22-06-2012

Programa de Pós-Graduação em: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE BRÁULIO GABRIEL ALENCAR BRITO – R.A. 079833 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 22 / 06 / 2012.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Alex Antonelli - Orientador do Candidato
DFMC/IFGW/UNICAMP

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

Prof. Dr. Ricardo Wagner Nunes – DF/UFG

Prof. Dr. Edison Zacarias da Silva – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Maurice de Koning – DFMC/IFGW/UNICAMP

À minha família.

“Construimos muros demais e pontes de menos.”

Isaac Newton

Agradecimentos

- Os mais sinceros agradecimentos ao meu orientador Prof. Dr. Alex Antonelli, pela sugestão do tema, paciência, amizade e orientação exemplar.
- Aos meus pais Sinoé e Izabel por todo incentivo e carinho demonstrados durante minha vida.
- Ao meu irmão Thiago por suportar meu estresse.
- A minha namorada Thalita por ser minha fiel companheira durante esses quatro anos.
- Ao programa de pós-graduação em Física da Universidade Estadual de Campinas pela oportunidade confiada.
- A CAPES pela concessão da bolsa.

Sumário

Resumo	xiii
Abstract	xiv
1 Introdução	1
2 Monte Carlo de Integrais de Trajetória	7
2.1 Integral de trajetória	7
2.2 A aproximação Li-Broughton	12
2.3 Métodos de amostragem de integral de trajetória	14
2.3.1 Construção de Lévy	14
2.3.2 Metropolis de múltiplos níveis	15
2.3.3 Algoritmo da Bisseção	18
3 Métodos de cálculo de energia livre	21
3.1 Integração termodinâmica	22
3.2 Adiabatic Switching	25
3.3 Reversible Scaling	31
3.4 Integração dinâmica de Clausius-Clapeyron	37
4 Estudo da coexistência de fase sólido-líquido do neônio	45
4.1 Detalhes metodológicos	45
4.2 Curva de coexistência de fase sólido-líquido do neônio	46
5 Estudo da coexistência de fase diamante-grafite	53
5.1 Detalhes Metodológicos	54
5.2 Cálculo da energia livre	60

6	Estudo das propriedades termodinâmicas do grafite e do grafeno sob pressão	75
	Conclusões	93
	Bibliografia	97
A	Ensemble isobárico-isotérmico	103
B	Cálculo da energia livre para líquidos quânticos	107
C	<i>Reversible scaling</i> no ensemble isobárico-isotérmico	111
D	Potenciais reativos para hidrocarbonetos	115
	D.1 Potencial Abell-Tersoff	115
	D.2 Potenciais REBO e AIREBO	117
	D.2.1 Potencial de interação intermolecular	119
	D.2.2 Potencial de interação torcional	120
E	Estudo clássico da transição de fase diamante-grafite.	123

Lista de Figuras

2.1	Amostragem do algoritmo da bisseção	18
3.1	Trabalho reversível.	27
4.1	Curva da energia em função do número de réplicas do neônio a temperatura de $T = 23$ K e dens= 0.17657\AA^{-3}	46
4.2	Temperatura de fusão para o neônio à $P = 1$ bar.	47
4.3	Curva de coexistência de fase sólido-líquido do neônio no domínio P-T. Os pontos são resultados de simulação com q-dCCI e a linha continua é o ajuste das medidas experimentais obtida a partir da referência [44].	49
4.4	Curva de convergência da temperatura em função do número de passos de Monte Carlo a pressão $P = 3215$ bar.	50
4.5	Temperatura de fusão do neônio a $P = 700$ bar.	52
4.6	Temperatura de fusão do neônio a $P = 2000$ bar.	52
5.1	Curva de transição de fase diamante-grafite. Os pontos são resultados experimentais e a linha é uma extrapolação dos resultados experimentais apresentados na referência [64].	53
5.2	Diagrama de fase do carbono.	55
5.3	Formas alotrópicas do carbono.	55
5.4	Rede hexagonal do grafite.	56
5.5	Rede cúbica do diamante.	57
5.6	Energia total em função do número de réplicas do diamante para as aproximações primitiva e Li-Broughton da ação.	59
5.7	Valor médio do módulo do trabalho irreversível (W_{irr}) em função do número de passos de Monte Carlo no diamante.	61
5.8	Valor médio do módulo do trabalho irreversível (W_{irr}) em função do número de passos de Monte Carlo no grafite.	61

5.9	Energia livre em função da temperatura para o diamante à $P = 8$ GPa	63
5.10	Energia livre em função da temperatura para o grafite à $P = 8$ GPa	63
5.11	Energia cinética em função da temperatura do diamante á $P = 4$ GPa.	66
5.12	Temperatura de transição de fase diamante-grafite à $P = 4$ GPa.	67
5.13	Erro na temperatura de transição de fase diamante-grafite à $P = 4$ GPa.	67
5.14	Curva de coexistência de fase dimante-grafite no domínio P-T. Os círculos sólidos são resultados PIMC e os triângulo sólido são resultados experimentais [64].	68
5.15	Temperatura de transição de fase diamante-grafite à $P = 5$ GPa.	69
5.16	Temperatura de transição de fase diamante-grafite à $P = 6$ GPa.	69
5.17	Curva de coexistência de fase dimante-grafite entre 200 e 850 K.	70
5.18	Efeito dos erros na condição inicial de coexistência sobre os resultados do q-dCCI.	72
6.1	Comportamento do parâmetro de rede relativo (a/a_0) no grafite em função da pressão. Os pontos em vermelho são resultados de PIMC e os pontos em verdes são resultados experimentais da referência [72].	78
6.2	Comportamento do parâmetro de rede relativo (c/c_0) no grafite em função da pressão. Os pontos em vermelho são resultados PIMC, os ponto em azul são resultados experimentais da referência [72] e a linha pontilhada é um ajuste de resultados experimentais apresentados na referência [73].	79
6.3	Comportamento do comprimento da caixa de simulação em função da pressão na direção perpendicular a <i>monolayer</i> de grafeno.	80
6.4	Comportamento do comprimento da caixa de simulação em função da pressão na direção perpendicular a <i>bilayer</i> de grafeno.	80
6.5	Energia total em função da temperatura para o grafeno sob diferentes pressões.	81
6.6	Energia total em função da temperatura para o grafite sob diferentes pressões.	81

6.7	Energia cinética em função da temperatura para o grafeno sob diferentes pressões.	83
6.8	Energia cinética em função da temperatura para o grafite sob diferentes pressões.	83
6.9	Energia cinética do grafeno sob diferentes pressões para temperatura entre 0 e 1000 K.	84
6.10	Energia cinética do grafite sob diferentes pressões para temperatura entre 0 e 1000 K.	84
6.11	Variação energia cinética com a pressão no grafeno em função da temperatura.	86
6.12	Variação da energia cinética com a pressão no grafite em função da temperatura.	86
6.13	Diferença percentual entre as energias cinéticas do grafite e do grafeno em função da temperatura para as pressões de 1, 4 e 10 GPa.	87
6.14	Energia cinética em função da pressão para grafite, <i>monolayer</i> e <i>bilayer</i> de grafeno a temperatura de 300 K.	88
6.15	Energia livre de Gibbs em função da temperatura para o grafeno sob as pressões de 1, 4 e 10 GPa.	88
6.16	Entropia em função da temperatura para o grafeno nas pressões de 1, 4 e 10 GPa.	90
6.17	Calor específico em função da temperatura para o grafeno nas pressões de 1, 4 e 10 GPa.	91
E.1	Temperatura de coexistência de fase diamante-grafite a pressão de 8 GPa.	125
E.2	Temperatura de coexistência de fase diamante-grafite a pressão de 10 GPa.	126
E.3	Curva de transição de fase diamante-grafite a alta temperatura.	126
E.4	Estimativa da temperatura de transição clássica diamante-grafite a baixas pressões.	127

Lista de Tabelas

4.1	Energia livre de Helmholtz e Gibbs das fases sólida e líquida do neônio a pressão de $P = 1$ bar.	48
4.2	Valores de pressão e temperatura da coexistência sólido-líquido experimental [44] e de simulações q-dCCI.	51
4.3	Energia livre de Helmholtz e Gibbs para as fases sólida e líquida do neônio a pressão de 700 e 2000 bar.	51
5.1	Energia livre de Helmholtz e Gibbs para o diamante e grafite a diferentes pressões.	62
5.2	Energia cinética do dimante (E_k^D) e do grafite (E_k^G) para diferentes temperaturas e pressão de 4 GPa.	65
6.1	Energia livre de Helmholtz e Gibbs do grafeno a temperatura de 300 K nas pressões de 1, 4 e 10 GPa.	89
E.1	Energia livre de Helmholtz e Gibbs para o diamante e grafite a diferentes pressões.	123

Resumo

Neste trabalho apresentamos a extensão dos métodos *adiabatic switching* (AS), *reversible scaling* (RS) e integração dinâmica de Clausius-Clapeyron (d-CCI) para o formalismo de integral de trajetória. Desenvolvemos programas de Monte Carlo de integrais de trajetória (PIMC) para implementar esses métodos a fim de incluir efeitos quânticos nos cálculos das energias livres e na determinação das curvas de coexistência de fase de sistemas a baixa temperatura. Aplicamos as aproximações primitiva e Li-Broughton para a ação para escrever as matrizes densidade de alta temperatura dos sistemas estudados. Calculamos a curva de fusão do neônio utilizando o método de integração dinâmica de Clausius-Clapeyron quântico (q-dCCI) e comparamos nossos resultados com resultados encontrados na literatura. Determinamos a curva de coexistência diamante-grafite utilizando o potencial AIREBO e os métodos AS, RS e q-dCCI. Estudamos os efeitos da pressão sobre algumas propriedades termodinâmicas do grafite e do grafeno a diversas temperaturas aplicando o método PIMC juntamente dos métodos AS e RS.

Abstract

In this work we present the extension of the methods adiabatic switching (AS), reversible scaling (RS), dynamical Clausius-Clapeyron integration (d-CCI) within the path integral formalism. We developed Path Integral Monte Carlo computer codes to implement these methods in order to include quantum effects in the calculation of free energies and in the determination of the phase coexistence curves of systems at low temperature. We applied the primitive and Li-Broughton approximations to the action to write the high temperature density matrices of the systems we studied. We calculated the melting curve of the neon using the quantum dynamical Clausius-Clapeyron (q-dCCI) and compare our results with results found at the literature. We determined the diamond-graphite coexistence curve using the AIREBO interatomic potential and the AS, RS e q-dCCI methods. We studied the pressure effects on some thermodynamic properties of the graphite and graphene at several temperatures using the method PIMC together with the AS and RS methods.

Capítulo 1

Introdução

A determinação do diagrama de fase utilizando simulação computacional é um assunto bastante desafiador que tem sido tema de diversos trabalhos científicos até os dias atuais. Por muito tempo a simulação direta da coexistência de fases foi considerada impossível devido o comprimento da escala de tempo necessária para fazer a relaxação das fases e o tamanho da célula computacional requerida para desconsiderar o comportamento da interface. Um grande avanço foi feito nesse tipo de simulação com a introdução e aprimoramento por Panagiotopoulos et al. [1, 2] da técnica de simulação do ensemble de Gibbs. Esta possibilitou a direta evolução da coexistência de fase através de simulação de Monte Carlo. A solução encontrada por Panagiotopoulos foi remover a interface simulando as fases coexistindo em separado, mas sobre acoplamento térmico, mecânico e químico. Este método foi muito bem aceito e apresentou um significativo avanço em velocidade comparado aos métodos mais convencionais de cálculos de energia livre para estudar a curva de coexistência de fases. Entretanto, esse método apresenta significativa dificuldade devido a dependência da troca de partículas entre as fases para manter a igualdade de potencial químico. Por esses e outros motivos, normalmente recorre-se a técnicas indiretas nas quais a condição de coexistência são determinadas através da evolução das propriedades termodinâmicas de cada fase coexistente em separado. Entre essas técnicas podemos destacar o método de integração de Clausius-Clapeyron (CCI) que foi inspirado no método de ensemble de Gibbs e utiliza a equação de Clausius-Clapeyron para calcular o equilíbrio de fases [9].

O método CCI realiza a simulação simultânea das fases considerando um acoplamento fraco que permite a evolução direta da coexistência. Com isso, ele faz o cálculo da curva de coexistência sem utilizar da troca de partículas entre as fases, o que permite fazer o estudo de transições de fase envolvendo o estado sólido da matéria.

Mesmo recorrendo a essas técnicas indiretas, existem grandes barreiras associadas a esses cálculos. Isto porque, a determinação do diagrama de fase requer a computação da energia livre, que é uma tarefa notavelmente difícil. As dificuldades decorrem do fato que a energia livre depende do volume do espaço de fase ocupado pelo sistema, em contraste com outras propriedades termodinâmicas, tais como a energia interna, entalpia, temperatura etc, que podem ser facilmente calculadas como médias de funções que dependem explicitamente das coordenadas do espaço de fase. Além disso, quando a energia térmica torna-se da mesma ordem da energia dos modos de vibração do sistema surgem dificuldades adicionais, nomeadamente, os efeitos quânticos sobre o movimento de núcleo atômico devem ser levados em conta. No caso dos sólidos, quando os efeitos anarmônicos são pequenos, a situação torna-se crítica se a energia térmica for uma fração da energia vibracional de cerca $1/e$, onde e é a base do logaritmo natural. Neste caso, a energia livre gerada pelas simulações clássicas é não física, visto que a sua curvatura conduz à entropia negativa.

Diversas metodologias têm tentado incluir efeitos quânticos no movimento atômico para fazer cálculo da energia livre. Temos exemplos disso nos trabalhos feitos há muito tempo atrás por Wigner [3], Uhlenbeck e Gropper [4] e Kirkwood [5] em que uma expansão de ondas planas é usada para estimar aproximadamente a função partição canônica, resultando em uma expressão para energia livre em uma série de potências de \hbar . Mais recentemente, temos o trabalho de Parrinello et al. [6] desenvolvido para calcular a curva de coexistência de fase diamante-grafite. Neste trabalho foi utilizado o método desenvolvido por Ceriotti et al. [7] para incluir efeitos quânticos nos núcleos de carbono juntamente dos métodos de integração termodinâmica [8] e do método de integração de Clausius-Clapeyron. Este método utiliza ruído colorido em

simulações clássicas para descrever as flutuações quânticas.

No contexto do estudo de sistemas quânticos líquidos e sólidos a temperatura finita, o método de Monte Carlo de integrais de trajetória (PIMC) tem sido considerados como ferramenta padrão nas últimas décadas. O método PIMC permite o cálculo de diversas propriedades termodinâmicas tais como energia, calor específico, fração de condensado etc [10]. Este método foi baseado na formulação de integral de trajetória da mecânica quântica desenvolvida por Feynman [11, 16]. O PIMC apenas ficou bastante conhecido como ferramenta computacional relevante na década de 80 com a criação de novos algoritmos para amostrar as trajetórias [17]. Esse método computacional é fundamentado na propriedade de convolução das matrizes densidade térmica, que permite escrever as matrizes densidade de baixas temperaturas a partir de matrizes densidade a temperaturas mais elevadas. Essa propriedade permite fazer o mapeamento do sistema quântico utilizando sistemas clássicos com precisão controlada nas aproximações feitas para matrizes densidade térmicas.

Um dos objetivos deste trabalho foi o desenvolvimento de códigos PIMC para fazer o cálculo de energia livre e propriedades correlacionadas em sistemas físicos da matéria condensada. Sendo assim, apresentamos os métodos de integração termodinâmica (IT) [8], *adiabatic switching* (AS) [29,31], *reversible scaling* (RS) [35, 39] e integração dinâmica de Clausius-Clapeyron (d-CCI) [34] dentro do formalismo de integral de trajetória para fazer o estudo de alguns sistemas. O método IT é conhecido como uma técnica padrão para obter a energia livre que possui boa documentação. Dentro desse método, a energia livre é determinada pelo trabalho reversível necessário para mudar do sistema original para um sistema de referência do qual é conhecido a energia livre. Tipicamente são feitas de 10 – 15 simulações de equilíbrio independentes para uma estimativa precisa da energia livre do sistema. Os métodos AS, RS e d-CCI foram desenvolvidos mais recentemente como uma aproximação alternativa baseada no cálculo de energia livre utilizando simulações com o sistema fora do equilíbrio termodinâmico. Os métodos AS e RS são empregados no cálculo da energia livre do sistema propriamente dito, já o método d-CCI

é utilizado para determinar a curva de coexistência de fases de um sistema. As aproximações utilizadas nesses métodos são baseadas em algoritmos onde o Hamiltoniano muda ao longo da simulação, essa é sua vantagem quando comparados com métodos de simulação padrão como TI e CCI, pois conseguem estimar as propriedades de interesse do sistema através de apenas uma única simulação. Devido ao grande custo computacional associado a utilização do formalismo de integral de trajetória, nesta tese optamos por utilizar apenas os métodos de simulação fora do equilíbrio em nossos estudos.

O método IT é mais frequentemente utilizado para calcular a energia livre de sistemas clássicos. Ele ocasionalmente já foi utilizado para obter a energia livre de sistemas quânticos descritos pela formulação de integral de trajetória [32]. Os métodos AS e RS foram desenvolvidos inicialmente para estudar problemas clássicos, entretanto recentemente foram aplicados para fazer o cálculo de energia livre de sistemas quânticos utilizando o formalismo de integral de trajetória. No estudo de problemas quânticos esses métodos mostraram bastante versatilidade, melhorando a performance dos cálculos quânticos comparado à IT. Contudo, o método d-CCI não foi aplicado ainda para estudo de problemas quânticos. Nesta tese fazemos o desenvolvimento e aplicação desse método para estudar efeitos quânticos nas curvas de fusão do néonio e na transição de fase diamante-grafite.

Este trabalho está organizado da seguinte forma: No capítulo 2 fazemos uma breve apresentação do método de Monte Carlo de integrais de trajetória. Desenvolvemos inicialmente os conceitos de convolução de matrizes no qual está baseado todo o método. A partir desse ponto, apresentamos as aproximações primitiva e Li-Broughton que foram utilizadas por nós para escrever as matrizes densidade de alta temperatura. Logo após, mostramos o método de Metropolis de múltiplos níveis e a construção de Lévy para explicar o algoritmo da bisseção. No capítulo 3, apresentamos a extensão dos métodos de integração termodinâmica, *adiabatic switching*, *reversible scaling* e integração dinâmica de Clausius-Clapeyron para o formalismo de integral de trajetória. Nesta apresentação buscamos desenvolver esses métodos dentro desse forma-

lismo independentemente da aproximação utilizada para escrever a ação do sistema. No capítulo 4, apresentamos nosso estudo para curva de fusão do neônio. Nos capítulos 5 e 6, estudamos propriedades termodinâmicas de sólidos de carbono descritos pelo potencial AIREBO. Especificamente, no capítulo 5 calculamos a curva de transição de fase diamante-grafite, e no capítulo 6 estudamos os efeitos da pressão sobre as energias dos sólidos de grafite e grafeno em diversas temperaturas.

Capítulo 2

Monte Carlo de Integrais de Trajetória

O formalismo de integral de trajetória foi desenvolvido por Richard Feynman e ficou conhecido como sendo a terceira formulação da mecânica quântica [11–16]. Na simulação de sistemas quânticos a temperatura finita, a aplicação do formalismo é feita em conjunto com os métodos de Monte Carlo ou Dinâmica Molecular [10, 17, 18].

Neste capítulo com o objetivo de apresentar o método de Monte Carlo de integrais de trajetória, vamos introduzir alguns conceitos básicos do formalismo de integral de trajetória e descrever aspectos relevantes para simulação utilizando esse método como: construção da ação, cálculo de propriedades termodinâmicas e amostragem de trajetórias.

2.1 Integral de trajetória

Todas as propriedades estáticas de um sistema quântico em equilíbrio termodinâmico podem ser obtidas, em princípio, através da matriz densidade térmica [19]. Portanto, inicialmente vamos relembrar alguns conceitos básicos relacionados a propriedades matemáticas da matriz densidade de um sistema em equilíbrio térmico.

Consideremos um sistema com Hamiltoniano H , cujos autovetores são funções do tipo ϕ_i e os autovalores são E_i . Para esse sistema em equilíbrio térmico com um reservatório a temperatura T , temos que o valor esperado para um opera-

por qualquer O é dado como:

$$\langle O \rangle = \frac{\sum_i \langle \phi_i | O | \phi_i \rangle e^{-\beta E_i}}{Q}, \quad (2.1)$$

onde β é igual à $1/k_B T$ e Q é a função de partição canônica,

$$Q = \sum_i e^{-\beta E_i}. \quad (2.2)$$

A partir da equação (2.1) podemos definir o operador matriz densidade da seguinte maneira,

$$\rho = \frac{1}{Q} \sum_i e^{-\beta E_i} |\phi_i\rangle \langle \phi_i|, \quad (2.3)$$

onde temos que todo *ensemble* de sistemas descrito por este operador recebe o nome de *ensemble* canônico.

O operador matriz densidade apresentado na equação (2.3) pode ser representado em termos de qualquer conjunto de vetores que formam uma base completa. Em nossos cálculos vamos trabalhar com o operador matriz densidade na representação da posição. Essa escolha é feita porque nessa base conseguimos identificar facilmente as partículas do sistema e todos os elementos da matriz densidade são positivos. Trabalhar com a base que faz todos os elementos da matriz densidade serem positivos é importante, pois torna o sistema ideal para aplicação do método de Monte Carlo, uma vez que podemos interpretar os elementos de matriz como sendo probabilidade. Dessa maneira escrevendo a equação (2.3) na representação da posição obtemos,

$$\rho(\vec{R}_a, \vec{R}_b; \beta) = \frac{1}{Q} \sum_i \phi_i^*(\vec{R}_a) \phi_i(\vec{R}_b) e^{-\beta E_i}, \quad (2.4)$$

onde $\vec{R}_a = \{\vec{r}_{1,a}, \vec{r}_{2,a}, \dots, \vec{r}_{N,a}\}$ e $\vec{r}_{i,a}$ representa a posição da partícula i no tempo imaginário a [10].

A base dos cálculos com o formalismo de integral de trajetória é a propriedade de convolução de matrizes, na qual podemos escrever uma matriz

densidade como sendo o produto de duas ou mais matrizes densidade da seguinte maneira,

$$\rho(\vec{R}_1, \vec{R}_3; \beta_1 + \beta_2) = \int d\vec{R}_2 \rho(\vec{R}_1, \vec{R}_2; \beta_1) \times \rho(\vec{R}_2, \vec{R}_3; \beta_2). \quad (2.5)$$

Essa propriedade é de fundamental importância, visto que possibilita escrever exatamente uma matriz densidade a baixa temperatura em função de um conjunto de matrizes densidade a temperatura mais alta. Em outras palavras a propriedade de convolução de matrizes permite fazer o mapeamento de um sistema quântico em um sistema clássico. Na equação (2.6) escrevemos uma matriz densidade a temperatura T em função de um conjunto de matrizes densidade a temperatura $T \times M$,

$$\begin{aligned} \rho(\vec{R}_0, \vec{R}_M; \beta) &= \int d\vec{R}_1 d\vec{R}_2 \cdots d\vec{R}_{M-1} \rho(\vec{R}_0, \vec{R}_1; \tau) \times \rho(\vec{R}_1, \vec{R}_2; \tau) \\ &\cdots \rho(\vec{R}_{M-1}, \vec{R}_M; \tau). \end{aligned} \quad (2.6)$$

onde M é o número de matrizes densidade dentro da integral e $\tau = \beta/M$.

Podemos chegar a uma aproximação analítica para matriz densidade $\rho(\vec{R}_0, \vec{R}_M; \beta)$ na equação (2.6), fazendo M grande o suficiente para que possamos considerar as matrizes densidade $\rho(\vec{R}_i, \vec{R}_j; \tau)$ dentro da integral com uma temperatura bastante elevada, de maneira que os efeitos quânticos nessas matrizes sejam desprezíveis. Neste caso, podemos escrever uma aproximação suficientemente precisa para as matrizes densidade $\rho(\vec{R}_i, \vec{R}_j; \tau)$ considerando o Hamiltoniano dividido em duas partes $H = T + U$, onde T e U são operadores energia cinética e potencial, respectivamente. A fórmula que expande exatamente a exponencial de H em função destes operadores é [20, 23],

$$e^{-\tau(T+U)} = e^{-\tau T} e^{-\tau U} + e^{-\frac{\tau^2}{2}[T,U]} + e^{-\frac{\tau^3}{3!}([T,[T,U]]+2[U,[U,T]])} + \dots, \quad (2.7)$$

de maneira que para M bastante grande temos $\tau \rightarrow 0$. Logo os termos de mesma ordem ou maiores que τ^2 serão pequenos e poderão ser negligenciados. Isso nos leva a aproximação primitiva,

$$e^{-\tau(T+U)} \approx e^{-\tau T} e^{-\tau U}. \quad (2.8)$$

Portanto, podemos escrever de maneira aproximada as matrizes densidade dentro da integral na equação (2.6) como produto de matrizes densidade T e U . Para isso basta negligenciar termos de ordem de τ^2 na expansão apresentada na equação (2.7). Isso pode parecer um tanto forte e gerar desconfiança nesta aproximação. No entanto, a fórmula de Trotter [21] garante que no limite de $M \rightarrow \infty$ temos o resultado exato com esta aproximação,

$$e^{-\tau(T+U)} = \lim_{M \rightarrow \infty} [e^{-\tau T} e^{-\tau U}]^M. \quad (2.9)$$

Levando a fórmula de Trotter em consideração, podemos escrever a matriz densidade $\rho(\vec{R}_i, \vec{R}_j; \tau)$ utilizando a aproximação primitiva na representação das coordenadas com mais segurança dos limites de sua validade,

$$\rho(\vec{R}_i, \vec{R}_j; \tau) \approx \int d\vec{R}_l \langle \vec{R}_i | e^{-\tau T} | \vec{R}_l \rangle \langle \vec{R}_l | e^{-\tau U} | \vec{R}_j \rangle. \quad (2.10)$$

Agora evoluindo as matrizes densidade cinética e potencial apresentadas na equação acima obtemos [10, 16, 23],

$$\langle \vec{R}_l | e^{-\tau U} | \vec{R}_j \rangle = e^{-\tau U(\vec{R}_l)} \delta(\vec{R}_j - \vec{R}_l), \quad (2.11)$$

$$\langle \vec{R}_i | e^{-\tau T} | \vec{R}_l \rangle = \left(\frac{1}{4\pi\lambda\tau} \right)^{\frac{3N}{2}} \exp \left[-\frac{(\vec{R}_i - \vec{R}_l)^2}{4\lambda\tau} \right], \quad (2.12)$$

onde λ é igual a $\frac{\hbar^2}{2m}$.

Substituindo as equações (2.10), (2.11) e (2.12) na equação (2.6), obtemos a forma discreta para expressão da matriz densidade no formalismo de integral de trajetória utilizando a aproximação primitiva,

$$\begin{aligned} \rho(R_0, R_M; \beta) &= \int \cdots \int d\vec{R}_1 \cdots d\vec{R}_{M-1} \left(\frac{1}{4\pi\lambda\tau} \right)^{\frac{3NM}{2}} \\ &\times \exp \left(-\sum_{m=1}^M \left[\frac{(\vec{R}_{m-1} - \vec{R}_m)^2}{4\lambda\tau} + \tau U(\vec{R}_m) \right] \right). \end{aligned} \quad (2.13)$$

A sequência $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M$ presente na equação (2.13) é chamada de caminho e podemos imaginar que τ representa uma fração do tempo nesse caminho. Por conseguinte, a matriz densidade e a função partição ficam sendo

representadas como uma integral multidimensional sobre esse caminho. O isomorfismo com a mecânica clássica [22] permite interpretar a equação (2.13) como sendo a representação de uma configuração de polímeros clássicos que interagem através de um potencial efetivo dado pelos termos presentes dentro do argumento da exponencial,

$$V_{eff}(\vec{R}_0, \dots, \vec{R}_M) = U_{spr}(\vec{R}) + U_{int}(\vec{R}), \quad (2.14)$$

onde $U_{spr}(\vec{R})$ e $U_{int}(\vec{R})$ são dados por,

$$U_{spr}(\vec{R}) = \sum_{m=1}^M \frac{mM}{2\hbar^2\beta^2} (\vec{R}_{m-1} - \vec{R}_m)^2, \quad (2.15)$$

$$U_{int}(\vec{R}) = \sum_{m=1}^M \frac{1}{M} U(\vec{R}_m). \quad (2.16)$$

É importante lembrar que para estudar as propriedades termodinâmicas de equilíbrio dos sistemas físicos, devemos trabalhar com o traço da matriz densidade, ou seja, devemos utilizar a integral dada na equação (2.13) sobre \vec{R}_0 com $\vec{R}_0 = \vec{R}_M$. Portanto, a fórmula de elementos diagonais da matriz densidade envolve caminhos que fecham em se mesmos, conhecidos como anéis de polímeros [23].

Levando em consideração que os caminhos são fechados, temos que a função partição escrita no formalismo de integral de trajetória utilizando a aproximação primitiva é definida como sendo,

$$Q_{NVT} = \int \cdots \int d\vec{R}_0 \cdots d\vec{R}_{M-1} \left(\frac{1}{4\pi\lambda\tau} \right)^{\frac{3NM}{2}} \times \exp \left(-\beta V_{eff}(\vec{R}_0, \dots, \vec{R}_{M-1}) \right). \quad (2.17)$$

Logo, para se obter o estimador termodinâmico da energia, devemos considerar a definição de média termodinâmica da energia,

$$\langle E \rangle = -\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} = \frac{1}{Q} Tr H e^{-\beta H} = \frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}, \quad (2.18)$$

onde Tr representa que estamos tomando o traço sobre $H e^{-\beta H}$. Desta maneira, fazendo $\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{1}{M} \frac{\partial}{\partial \tau}$ e derivando a equação (2.17) em relação a τ , chegamos ao

estimador termodinâmico da energia para a aproximação primitiva da ação no caso de um potencial $U(\vec{R})$ qualquer,

$$\langle E \rangle = \frac{3M}{2\beta} - \frac{mM}{2\hbar^2\beta^2} \left\langle \sum_{i=1}^M (\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i)^2 \right\rangle + \frac{1}{M} \left\langle \sum_{i=1}^M U(\vec{r}_i) \right\rangle. \quad (2.19)$$

2.2 A aproximação Li-Broughton

Como mencionado na seção anterior, a aproximação primitiva é correta até a ordem de (τ^2) . Essa afirmação não é um problema formal desde que utilizemos um grande número de réplicas M para representar a matriz densidade do sistema que vamos estudar. Por outro lado, quando se trabalha com simulação computacional, devemos levar em conta para alguns tipos de problemas o tempo computacional gasto para fazer alguns estudos, que no caso do formalismo de integral de trajetória esta ligado diretamente ao número de réplicas M utilizados no problema. Além do tempo de simulação, o número de réplicas M influencia as flutuações da energia cinética, aumentando a variância dos valores estimados para energia cinética e energia total.

Uma maneira de contornar o problema da necessidade de um grande número de réplicas, utilizado na aproximação primitiva, é considerar mais termos na expansão (2.7) para representar as matrizes densidade $\rho(\vec{R}_i, \vec{R}_j; \tau)$. Uma aproximação feita nessa direção com fácil implementação computacional é a aproximação desenvolvida por Li e Broughton [70] cujo erro é da ordem de τ^4 . A aproximação de Li e Broughton é baseada na aproximação do operador exponencial de quarta ordem feita por Raedt e Raedt [25],

$$e^{-\tau(T+U)} = g_4(T, U, \tau) + O(\tau^5), \quad (2.20)$$

onde

$$g_4(T, U, \tau) = e^{-\tau T/2} e^{-\tau U/2} e^{\tau^3 C/24} e^{-\tau T/2} e^{-\tau U/2}, \quad (2.21)$$

e $C = [[U, T], T + 2U]$. Assim a função partição pode ser escrita para ordem τ^4 como,

$$Q = Tr[g_4(T, U, \tau)]. \quad (2.22)$$

O problema na aproximação de Raedt e Raedt está na dificuldade de implementação computacional da equação (2.21). Logo para adequar esta equação, vamos seguir a proposta de Li e Broughton [70]. A partir da equação (2.21), podemos escrever duas formas equivalentes para $g_4(T, U, \tau)$ [70],

$$e^{-\tau^3 C/24} e^{-\tau T/2} e^{-\tau U} e^{-\tau T/2} e^{\tau^4 [T+U, C]/48}, \quad (2.23)$$

$$e^{-\tau T/2} e^{-\tau U} e^{-\tau T/2} e^{-\tau^3 C/24} e^{-\tau^4 [T+U, C]/48}. \quad (2.24)$$

Substituindo as equações (2.23) e (2.24) na função de partição (2.22), podemos montar outros aproximantes usando as propriedades do traço,

$$g_4^{(1)} = e^{-\tau U/2} e^{-\tau T/2} e^{-\tau^3 C/24} e^{-\tau T/2} e^{-\tau U/2} e^{\tau^4 [T+U, C]/48}, \quad (2.25)$$

$$g_4^{(2)} = e^{-\tau U/2} e^{-\tau T/2} e^{-\tau^3 C/24} e^{-\tau T/2} e^{-\tau U/2} e^{-\tau^4 [T+U, C]/48}. \quad (2.26)$$

Sendo as equações (2.25) e (2.26) duas funções de partição, logo a média das duas também é uma função de partição, por isso a nova aproximação é válida para,

$$g_4^{(3)} = e^{-\tau U/2} e^{-\tau T/2} e^{-\tau^3 C/24} e^{-\tau T/2} e^{-\tau U/2}. \quad (2.27)$$

Comparando as equações (2.21) e (2.27), vemos que são iguais, exceto pela troca na sequência de T e U . Agora, combinando as equações (2.21) e (2.27), da seguinte maneira

$$g_4^{(4)} = \frac{2}{3} g_4(T, U; \tau) + \frac{1}{3} g_4(U, T; \tau), \quad (2.28)$$

obtemos a seguinte função

$$g_4^{(4)} = e^{-\tau T/2} e^{-\tau U/2} e^{-\tau^3 C'/24} e^{-\tau U/2} e^{-\tau T/2}, \quad (2.29)$$

onde

$$C' = [[U, T], U] = \frac{\hbar^2}{m} (\nabla U)^2. \quad (2.30)$$

Substituindo a equação (2.29) na equação (2.22), obtemos um novo potencial efetivo

$$V_{eff}^{LB} = V_{eff} + \frac{\beta^2 \hbar^2}{24M^3 m} \sum_{i=1}^N [\nabla_i U(r_i)]^2. \quad (2.31)$$

O último termo da equação (2.31) é chamado de correção Li-Broughton para a aproximação primitiva e pode ser convertido de forma direta e simples para a linguagem computacional. A álgebra que mostra que o comutador de C' pode ser escrito em termos do gradiente de U , equação (2.30), está apresentada em detalhes na referência [23]. A partir dessas equações podemos escrever a função partição como

$$Q = \int dx_1 \cdots dx_M \left(\frac{mM}{2\pi\hbar^2\beta} \right)^{\frac{MD}{2}} \exp \left[-\beta V_{eff}^{LB}(x_1, \cdots, x_M) \right]. \quad (2.32)$$

O estimador termodinâmico da energia pode ser obtido da mesma forma que para a aproximação primitiva, substituindo Q dado pela equação (2.32) dentro da equação (2.18),

$$\langle E \rangle = \frac{3M}{2\beta} - \frac{mM}{2\hbar^2\beta^2} \left\langle \sum_{i=1}^M (\vec{r}_{i+1} - \vec{r}_i)^2 \right\rangle + \frac{1}{M} \left\langle \sum_{i=1}^M \left\{ U(\vec{r}_i) + \frac{\beta^2\hbar^2}{8M^2m} [\nabla_i U(\vec{r}_i)]^2 \right\} \right\rangle. \quad (2.33)$$

2.3 Métodos de amostragem de integral de trajetória

A amostragem das integrais de trajetória foram feitas por nós utilizando o algoritmo da bisseção desenvolvido por Ceperley [10]. Esse algoritmo propõe movimentos coletivos para as réplicas que constituem o anel de polímero de forma inteligente, buscando otimizar o tempo computacional e garantir uma melhor amostragem do espaço de fase do sistema. O algoritmo da bisseção é baseado na junção da construção de Lévy e do algoritmo de Metropolis de múltiplos níveis [10].

2.3.1 Construção de Lévy

A construção de Lévy é um método que consegue fazer a amostragem exata do movimento de uma partícula livre [28]. Ela é baseada na escolha de deslocamentos a partir de distribuição gaussiana com parâmetros apropriados para que não haja rejeição de movimentos. Para começar o algoritmo, inicialmente

fixamos dois pontos da trajetória, \vec{R}_0 no tempo $t = 0$ e \vec{R}_m no tempo $t = m$. Após amostramos o ponto $\vec{R}_{m/2}$ no tempo $t = m/2$ exatamente, segundo a equação

$$\vec{R}_{m/2} = \frac{\vec{R}_0 + \vec{R}_m}{2} + \vec{\eta}, \quad (2.34)$$

onde η é um número aleatório distribuído de forma gaussiana. Após a amostragem de $\vec{R}_{m/2}$, os próximos intervalos serão $\vec{R}_{m/4}$ e $\vec{R}_{3m/4}$. Esse processo é feito recursivamente até encontrarmos um espaçamento com valor τ entre as réplicas.

2.3.2 Metropolis de múltiplos níveis

O algoritmo de Metropolis de múltiplos níveis é uma generalização do algoritmo de Metropolis tradicional [17,27]. Ele é utilizado para amostrar qualquer distribuição que tenha a propriedade de convolução do operador exponencial. Tendo em conta essa relação entre os dois algoritmos, vamos fazer uma breve revisão do algoritmo de Metropolis, antes de continuar falando do algoritmo de Metropolis de múltiplos níveis.

O algoritmo de Metropolis é provavelmente o método Monte Carlo mais utilizado na Física e tem como objetivo determinar valores esperados das propriedades do sistema simulado, através de médias sobre uma amostra [8,36]. O algoritmo é concebido de modo a se obter uma amostra que siga uma função distribuição de equilíbrio π .

A forma de amostragem do algoritmo segue o esquema de construção de cadeias de Markov para fazer transições entre os microestados do sistema para chegar ao macro-estado de equilíbrio. Os processos markovianos obedecem a equação mestra [37],

$$\frac{dP(x_i, t)}{dt} = \sum_i [P_1(x_{i+1}, t)W_{i+1,i}(t) - P_1(x_i, t)W_{i,i+1}(t)]. \quad (2.35)$$

onde $P(x, t)$ é a distribuição de probabilidade dependente do tempo e $W_{i+1,i}(t)$ é a probabilidade de transição.

No equilíbrio temos,

$$\frac{dP(x_i, t)}{dt} = 0, \quad (2.36)$$

$$\pi(x_i) = \lim_{t \rightarrow \infty} P_1(x_i, t), \quad (2.37)$$

logo podemos escrever o seguinte resultado para as probabilidades de transição e as distribuições de probabilidade,

$$\pi(x_{i+1})W_{i+1,i} = \pi(x_i)W_{i,i+1}, \quad (2.38)$$

este resultado é conhecido como princípio do balanço detalhado [37]. A eficiência do algoritmo de Metropolis está diretamente ligada ao fato de não levar em conta a probabilidade das configurações em si, mas apenas a razão entre elas,

$$\frac{\pi(x_{i+1})}{\pi(x_i)} = \frac{W_{i,i+1}}{W_{i+1,i}}. \quad (2.39)$$

Para o caso do formalismo de integral de trajetória no ensemble canônico temos,

$$\pi(x_i) = \frac{\rho(\vec{R}_0, \vec{R}_M; \beta)}{Q} = \frac{\exp[-\sum_{k=1}^M S^k]}{Q}, \quad (2.40)$$

onde S^k é a ação do sistema calculada para o tempo imaginário k [10]. Portanto, a equação (2.39) fica da seguinte forma,

$$\frac{W_{i,i+1}}{W_{i+1,i}} = \exp[-\sum_{k=1}^M \Delta S^k]. \quad (2.41)$$

De maneira que a probabilidade de transição para o microestado x_{i+1} , que satisfaz o princípio do balanço detalhado pode ser dada por,

$$W_{i,i+1} = \begin{cases} 1, & \text{se } \Delta S \leq 0 \\ \exp[-\sum_{k=1}^M S^k], & \text{se } \Delta S > 0. \end{cases} \quad (2.42)$$

Logo o procedimento executado pelo algoritmo de Metropolis nas transições entre dois microestados para o cálculo das propriedades físicas do sistema utilizando integral de trajetória é realizado da seguinte maneira: se $\Delta S < 0$ o novo microestado é aceito para a média, pois significa que a ação do sistema

diminuiu, caso contrário o valor da exponencial $e^{-\sum_{k=1}^M \Delta S^k}$ é comparada com o valor de um número aleatório rn , e se $rn < e^{-\sum_{k=1}^M \Delta S^k}$ o novo microestado será aceito para média, conforme é indicado na equação (2.42). Se ocorrer de $rn > e^{-\sum_{k=1}^M \Delta S^k}$ gera-se um novo microestado e o processo é repetido

Entretanto como desejamos fazer movimentos coletivos, ou seja, mover um conjunto de réplicas de um mesmo anel, devemos particionar nossas configurações utilizando um processo de aceitação um pouco diferente do descrito acima. Isso pode ser feito utilizando o algoritmo de Metropolis de múltiplos níveis.

Por conseguinte, consideremos uma configuração s que é dividida em $l + 1$ níveis $s = s(s_0, s_1, \dots, s_l)$, onde a coordenada s_0 não é amostrada, s_1 é o primeiro nível, s_2 é o segundo nível, etc. Seguindo essa idéia, podemos reescrever a função distribuição de probabilidade da configuração s em função das variáveis de cada nível da seguinte maneira,

$$\pi(s) = \prod_{k=0}^l \pi_k(s_0, s_1, \dots, s_k). \quad (2.43)$$

Esta divisão na função distribuição de probabilidade facilita a amostragem, pois ajuda a decidir se devemos continuar amostrando o próximo nível além do nível atual. Logo, para um nível k a probabilidade de transição $T_k(s'_k)$ pode depender unicamente de $s_0, s_1, \dots, s_{k-1}, s'_0, s'_1, \dots, s'_{k-1}$. Assim, ao atingir o nível k a probabilidade de avançar é dada por,

$$A_k(s') = \min \left\{ 1, \frac{T_k(s_k) \pi_k(s')}{T_k(s'_k) \pi_k(s)} \right\}, \quad (2.44)$$

que satisfaz o balanço detalhado da seguinte forma,

$$\pi_k(s) T_k(s'_k) A_k(s') = \pi_k(s') T_k(s_k) A_k(s). \quad (2.45)$$

O movimento será aceito apenas se todos os níveis forem aceitos, por isso a probabilidade de aceitação total é dada pelos produtos das probabilidades de aceitação de cada nível,

$$W(s \rightarrow s') = \prod_{k=1}^l T_k(s') A_k(s'). \quad (2.46)$$

2.3.3 Algoritmo da Bissecção

Como mencionado no início da seção o algoritmo da bissecção surgiu da combinação da construção de Lévy e do algoritmo de Metropolis de vários níveis [10]. Ele consiste em selecionar um segmento da trajetória de tamanho $m = 2^l - 1$, onde l é o número de níveis, e amostrá-lo. O processo de amostragem é feito mantendo os extremos \vec{R}_i e \vec{R}_{i+m} fixos e deslocando os pontos intermediários $\vec{R}_{i+1}, \vec{R}_{i+2}, \dots, \vec{R}_{i+m-1}$ recursivamente, figura (2.1). Cada nível durante a evolução é testado via algoritmo de Metropolis, se rejeitado o movimento do nível recomeçamos, se aceito o movimento passamos para o próximo nível. Os primeiros níveis são de difícil aceitação comparados aos últimos, devido ao grande deslocamento feito pelos mesmos sob ação do potencial.

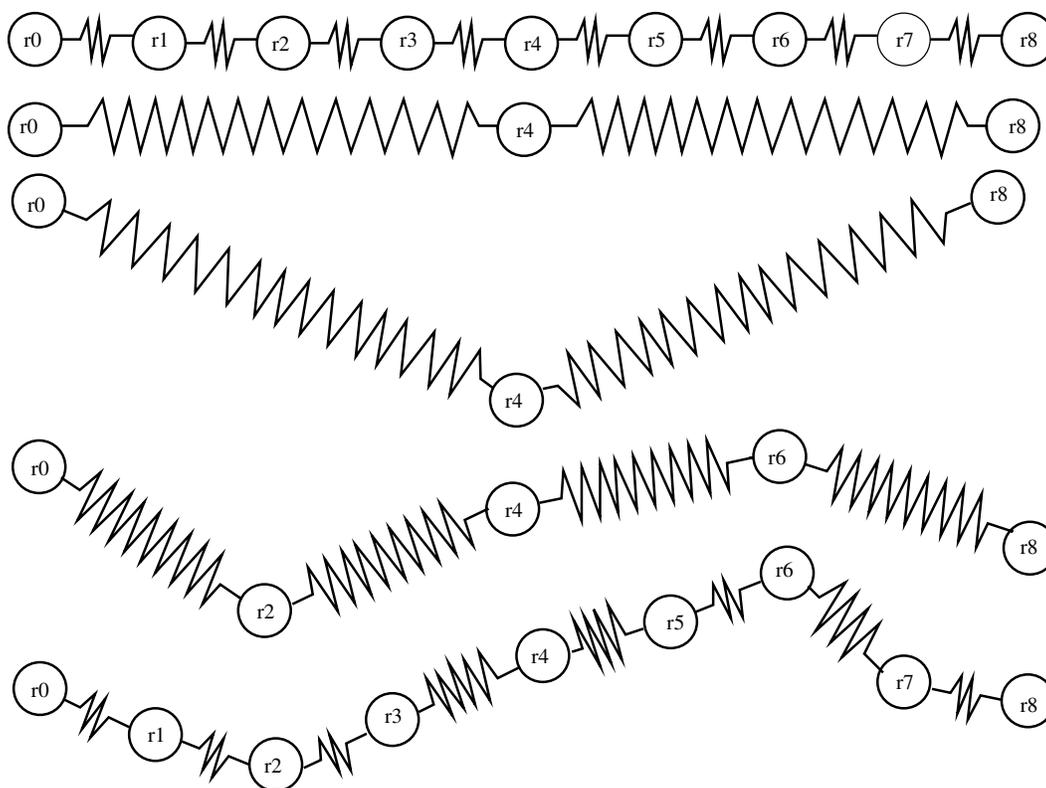


Figura 2.1: Amostragem do algoritmo da bissecção

Para ilustrar o método, consideremos um sistema que executa 3 níveis em sua evolução, de maneira que moveremos 7 réplicas a cada passo de Monte Carlo. Primeiramente sorteamos um átomo e uma réplica do mesmo, de ma-

neira que possamos identificar os pontos fixos \vec{r}_0 e \vec{r}_8 , na cadeia. No primeiro nível, o deslocamento é proposto de \vec{r}_4 para \vec{r}'_4 , da seguinte forma,

$$\vec{r}'_4 = \frac{1}{2}(\vec{r}_0 + \vec{r}_8) + \vec{\eta}\sqrt{4\lambda\tau}, \quad (2.47)$$

onde $\vec{\eta}$ é um vetor tridimensional distribuído de forma gaussiana e $\lambda = \hbar^2/2m$. O teste do algoritmo de Metropolis leva em conta apenas a parte do potencial ligado a conta deslocada \vec{r}_4 de forma que,

$$\Delta_{4\tau} = \min[1, \exp(-\delta A_{4\tau})], \quad (2.48)$$

onde $\delta A_{4\tau} = A(\vec{r}_i^\alpha, 4\tau) - A(\vec{r}'_i, 4\tau)$. Se o movimento for aceito vamos para o próximo nível, senão começaremos de novo.

No segundo nível são deslocadas as contas \vec{r}_2 e \vec{r}_6 , definidas como sendo o ponto médio entre \vec{r}_0 e \vec{r}_4 e o ponto médio entre \vec{r}_4 e \vec{r}_8 respectivamente. Os deslocamentos são efetuados como se segue,

$$\begin{aligned} \vec{r}'_2 &= \frac{1}{2}(\vec{r}_0 + \vec{r}'_4) + \vec{\eta}\sqrt{2\lambda\tau}, \\ \vec{r}'_6 &= \frac{1}{2}(\vec{r}'_4 + \vec{r}_8) + \vec{\eta}\sqrt{2\lambda\tau}. \end{aligned} \quad (2.49)$$

A aceitação agora é baseada em,

$$\Delta_{2\tau} = \min[1, \exp(-\delta A_{2\tau} + \delta A_{4\tau})]. \quad (2.50)$$

No terceiro e último nível, atingimos a distância τ entre as contas. Neste ponto serão deslocadas todas as contas que faltam, exceto r_0 e r_8 que estão fixas. Os deslocamentos propostos são:

$$\begin{aligned} \vec{r}'_1 &= \frac{1}{2}(\vec{r}_0 + \vec{r}'_2) + \vec{\eta}\sqrt{\lambda\tau}, \\ \vec{r}'_3 &= \frac{1}{2}(\vec{r}'_2 + \vec{r}'_4) + \vec{\eta}\sqrt{\lambda\tau}, \\ \vec{r}'_5 &= \frac{1}{2}(\vec{r}'_4 + \vec{r}'_6) + \vec{\eta}\sqrt{\lambda\tau}, \\ \vec{r}'_7 &= \frac{1}{2}(\vec{r}'_6 + \vec{r}_8) + \vec{\eta}\sqrt{\lambda\tau}. \end{aligned}$$

O nível é aceito se obedece a equação,

$$\Delta_\tau = \min[1, \exp(-\delta A_\tau + \delta A_{2\tau})]. \quad (2.51)$$

Se apenas um desses níveis for rejeitado, todas as contas que foram movimentadas até então voltam para suas antigas posições na trajetória e outro átomo é sorteado para repetir o processo.

É importante observar que após toda esta aproximação feita na ação, no último nível amostramos a ação exata,

$$(e^{-\delta A_{4\tau}}) (e^{-\delta A_{2\tau}} e^{\delta A_{4\tau}}) (e^{-\delta A_\tau} e^{\delta A_{2\tau}}) = e^{-\delta A_\tau}. \quad (2.52)$$

Portanto, a vantagem desse algoritmo está no fato de o maior esforço computacional estar no último nível, onde mais réplicas são movidas e portanto mais ações são calculadas, porém por outro lado é o nível com maior chance de aceitação. Isto acontece devido ao grande passo dado no primeiro nível que utilizou-se de pouco esforço computacional. Mais detalhes podem ser vistos nas referências [10, 23].

Capítulo 3

Métodos de cálculo de energia livre

As energias livres de Helmholtz e Gibbs são grandezas termodinâmicas de fundamental importância no estudo de transições de fase dos sistemas físicos nos ensembles canônico e isobárico-isotérmico, respectivamente. A importância dessas grandezas termodinâmicas está no fato de permitirem determinar a estabilidade relativa entre as diversas fases apresentadas por um sistema nesses ensembles. Infelizmente existe uma dificuldade do ponto de vista computacional para calcular essas grandezas com métodos de simulações tradicionais como Monte Carlo Metropolis e dinâmica molecular. Isto porque, as energias livres e algumas quantidades relacionadas a elas, não podem ser obtidas como médias de funções das coordenadas no espaço de fase do sistema como outras grandezas termodinâmicas.

Neste capítulo, visando o estudo dos efeitos quânticos sobre as transições de fase de primeira ordem de sistemas físicos a baixa temperatura, apresentamos os métodos de integração termodinâmica (IT), o *adiabatic switching* (AS), *reversible scaling* (RS) e a integração dinâmica de Clausius-Clapeyron (d-CCI) dentro do formalismo de integral de trajetória. Este conjunto de métodos computacionais, representam formas indiretas de calcular a energia livre dos sistemas utilizando o formalismo de parâmetro de acoplamento. Como veremos, com exceção do método de IT, todos os outros métodos utilizam de simulações com sistema fora do equilíbrio para calcular os valores das energias livres do sistema.

3.1 Integração termodinâmica

A IT é um dos métodos mais conhecidos para calcular a energia livre do sistema através de simulação computacional [8, 36]. O método explora o fato que a diferença de energia livre pode ser calculada por integração numérica de termos derivados de médias de ensemble com o sistema em equilíbrio. Através da IT é possível determinar a energia livre de Helmholtz (Gibbs) do sistema de interesse F_{syst} (G_{syst}), utilizando apenas o conhecimento prévio de um valor da energia livre de um sistema de referência F_{ref} (G_{ref}).

O método IT realiza o cálculo da energia livre de Helmholtz (Gibbs) do sistema de interesse a uma temperatura T e volume V (pressão P), percorrendo um caminho reversível no plano V - T (P - T) que liga o sistema de interesse ao sistema de referência. Esse caminho é percorrido através da realização de trabalho ao longo de um processo quase estático em que o Hamiltoniano do sistema de interesse (H_{sist}) é transformado no Hamiltoniano do sistema de referência (H_{ref}). Esse processo de transformação é definido como sendo uma sequência de estados contínuos de equilíbrio descrito pelo Hamiltoniano $H(\lambda)$, construído a partir do acoplamento dos Hamiltonianos dos dois sistemas. O Hamiltoniano $H(\lambda)$ possui além da dependência usual da posição e do momento das partículas, uma dependência da coordenada generalizada λ , a qual chamamos de parâmetro de acoplamento. A coordenada λ recebe este nome por ser responsável pelo acoplamento dos Hamiltonianos H_{sist} e H_{ref} , do qual é conhecida a energia livre. Um exemplo de acoplamento simples que forma um Hamiltoniano $H(\lambda)$, pode ser conseguido através de uma interpolação linear dos Hamiltonianos H_{sist} e H_{ref} da seguinte forma,

$$H(\lambda) = \lambda H_{syst} + (1 - \lambda) H_{ref}, \quad (3.1)$$

onde o sistema acoplado $H(\lambda)$ se transforma continuamente do sistema de interesse H_{syst} para o sistema de referência H_{ref} com a variação infinitesimal de λ entre os limites 0 e 1.

Para o caso do ensemble canônico, a energia livre de Helmholtz do sistema

fictício representado por $H(\lambda)$ é definida como,

$$F(V, T, \lambda) = -k_B T \ln Q(V, T, \lambda), \quad (3.2)$$

onde $Q(V, T, \lambda)$ é a função partição canônica. Quando derivamos a energia livre do sistema fictício com relação a λ , obtemos a seguinte expressão,

$$\frac{\partial F(V, T, \lambda)}{\partial \lambda} = \left\langle \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda, \quad (3.3)$$

onde $\frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda}$ representa a força motriz do trabalho quase estático e $\langle \dots \rangle_\lambda$ representa a média de ensemble das configurações do sistema descritas por $H(\lambda)$.

Integrando a equação (3.3) com relação a λ , encontramos o trabalho reversível como sendo a diferença de energia livre entre o sistema de interesse e o sistema referência,

$$W_{rev} = \Delta F = F_{syst} - F_{ref} = \int_0^1 d\lambda \left\langle \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda. \quad (3.4)$$

O caminho termodinâmico integrado na equação (3.4) é construído através de um conjunto de médias termodinâmicas da força motriz $\frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda}$. As médias termodinâmicas são realizadas para diferentes valores do parâmetro de acoplamento λ no intervalo de 0 a 1. Portanto, o cálculo da integral apresentada na equação (3.4) apenas poderá ser feita após determinar uma grande quantidade de medias de valores de $\left\langle \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda$ para diferentes valores de λ .

Desta maneira, a variação de energia livre ΔF entre os dois sistemas pode ser calculada pela integração ao longo de um caminho termodinâmico bem definido. Os únicos erros associados a integração realizada pelo método IT são de natureza estatística das amostras e da discretização numérica feita para calcular a integral apresentada na equação (3.4). Esses erros podem ser diminuídos de maneira controlada, aumentando o número de passos de simulação e diminuindo o incremento $\Delta\lambda$ utilizado para calcular a integral (3.4).

É importante salientar que a relação apresentada na equação (3.4) não está restrita apenas a forma funcional de $H(\lambda)$ apresentada na equação (3.1). A equação (3.4) deixa a critério do usuário a forma de acoplar os sistemas. A

flexibilidade proporcionada pela escolha da forma funcional de $H(\lambda)$ é uma característica muito importante do método IT, pois garante mais liberdade e versatilidade para fazer a integração da equação (3.4). Podemos ver isso quando modelamos $H(\lambda)$ levando em consideração características específicas do sistema de interesse que facilite o cálculo de $\left\langle \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda$ e assim o processo de integração.

O método IT é empregado no formalismo de integral de trajetória utilizando um potencial fictício $U(\lambda)$ dentro da ação do sistema. O potencial fictício $U(\lambda)$ possui a seguinte forma,

$$U(\lambda) = \lambda U_{syst} + (1 - \lambda) U_{ref}. \quad (3.5)$$

onde U_{syst} é o potencial de interação do sistema de interesse e U_{ref} é o potencial de interação do sistema de referência.

Como a dependência de λ entra apenas na parte potencial da ação através de $U(\lambda)$, as relações apresentadas nas equações (3.3) e (3.4) continuam sendo válidas para o formalismo de integral de trajetória. Para utilizar essas relações, basta trocar H por U nestas equações. A parte cinética da ação não sofre nenhum tipo de alteração na aplicação do método IT. De maneira que podemos ficar com o mesmo esquema de amostragem apresentado no capítulo 2 para realizar a integração do trabalho presente na equação (3.4).

Embora o método IT seja muito flexível e não envolva aproximações e possa ser aplicado dentro do formalismo de integral de trajetória. Esse método possui uma grande desvantagem do ponto de vista computacional. Como mencionamos anteriormente para obter uma estimativa precisa do trabalho W_{rev} através das médias de ensemble da força motriz, precisamos calcular $\left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda$ sobre uma malha suficientemente densa de estados de equilíbrio ao longo do processo quase estático. Visto que cada valor de $\left\langle \frac{\partial U(\lambda)}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda$ requer uma simulação de equilíbrio, este processo envolve significativo esforço computacional, que eleva ainda mais os custos das simulação quânticas.

3.2 Adiabatic Switching

O método AS é uma alternativa eficiente ao cálculo dispendioso de médias de equilíbrio envolvidas na estimativa do trabalho W_{rev} feita pela integração termodinâmica. Esse método é baseado nas mesmas idéias de acoplamento entre dois sistemas físicos feita na seção anterior para o método de integração termodinâmica. Entretanto o AS substitui a sequência de estados de equilíbrio utilizados na equação (3.4), por uma sequência de estados obtidos dinamicamente com o sistema fora do equilíbrio, mas dentro do regime que vale a resposta linear [29–31]. Esta substituição é feita introduzindo uma dependência temporal ao parâmetro de acoplamento $\lambda = \lambda(t)$. A dependência temporal de λ faz com que os valores de $H(\lambda(t))$ mudem durante a simulação, variando assim o acoplamento entre os sistemas. As modificações realizadas pela introdução de uma dependência temporal em λ na equação (3.1), trazem consequências diretas para o cálculo de ΔF , como pode ser observado na equação abaixo,

$$\Delta F = F - F_{ref} \leq W_{irr} = \int_0^{t_{sim}} dt' \left[\frac{d\lambda}{dt'} \right] \left(\frac{\partial H(\lambda(t))}{\partial \lambda} \right), \quad (3.6)$$

onde W_{irr} é o trabalho irreversível e t_{sim} é o tempo de simulação. O tempo presente na equação (3.6) não deve sempre ser tomado como tempo real, pois em esquemas de simulação como Monte Carlo Metropolis não temos escala de tempo, de maneira que t' passa a ser apenas um índice que tem uma ordem sequencial para os estados.

Toda a versatilidade presente no método AS está na possibilidade de calcular a diferença de energia livre ΔF através de uma única simulação. Entretanto, como pode ser visto na equação (3.6), existe um preço a pagar, que é a introdução da desigualdade entre o valor da variação de energia livre e o trabalho calculado $\Delta F \leq W_{irr}$. É importante lembrar que esta desigualdade não está presente na equação (3.4), utilizada para calcular o trabalho com o método IT. Essa desigualdade ocorre devido a utilização de valores instantâneos da força generalizada $\frac{\partial H}{\partial \lambda}$, no lugar das médias de ensemble utilizadas na equação

(3.4). Por isso, embora a dependência temporal de λ diminua grandemente os custos computacionais, comparados com os custo envolvidos na aplicação do método de integração termodinâmica, o trabalho W_{irr} calculado na equação (3.6) deixa de ser reversível, e passa a estar sujeito a erros sistemáticos ΔE_{diss} , além dos erros estatísticos já presentes na integração termondinâmica [35].

Os erros estatísticos presentes na aplicação do AS, estão associados ao fato que a integral dada na equação (3.6) depende das condições iniciais do processo dinâmico. Isso significa dizer que para um conjunto de condições iniciais diferentes, dado um tempo de simulação t_{sim} finito, o valor de W_{irr} calculado pela equação (3.6) não é único. Já o erro sistemático surge da dissipação de energia característica de processos fora do equilíbrio. A energia dissipada está associada a produção de entropia, que é responsável pela irreversibilidade no processo de transformação de um sistema em outro. Visto que a entropia sempre aumenta, o erro sistemático ΔE_{diss} é sempre positivo, tal que o valor médio do trabalho \overline{W}_{irr} é um limite superior do trabalho W_{rev} calculado pela equação (3.4).

Sendo assim, podemos escrever o trabalho irreversível médio (\overline{W}_{irr}) calculado em várias trajetórias como sendo a soma do trabalho reversível (W_{rev}) e do erro sistemático médio ($\Delta \overline{E}_{diss}$) produzindo pela dissipação de entropia,

$$\overline{W}_{irr} = W_{rev} + \Delta \overline{E}_{diss}. \quad (3.7)$$

O único caso em que temos o trabalho calculado com AS igual ao trabalho reversível W_{rev} é no limite adiabático onde $t_{sim} \rightarrow \infty$. Isso porque a transformação de H_{syst} em H_{ref} feita pela equação (3.6) torna-se infinitamente lenta. Neste caso, temos que as condições iniciais não tem influência no resultado da integral (3.6) e o processo passa a ser estático e reversível, deixando de existir dissipação ($\Delta E_{diss} = 0$). Infelizmente quando trata-se de cálculos computacionais qualquer tempo de processamento próximo do limite adiabático impõem uma limitação séria ao desenvolvimento das simulações, já que sempre temos tempo finito de processamento t_{sim} .

Embora esses erros pareçam representar limitações para aplicação dessa aproximação em situações práticas, onde tempo computacional é finito. Não

representam de fato, devido suas características intrínsecas de rápido decaimento com aumento do tempo de simulação. Estimativas precisas de W_{rev} podem ser conseguidas com simulações curtas, de tempo comparável com típicas simulações de equilíbrio realizadas com os métodos de Monte Carlo e dinâmica molecular [35].

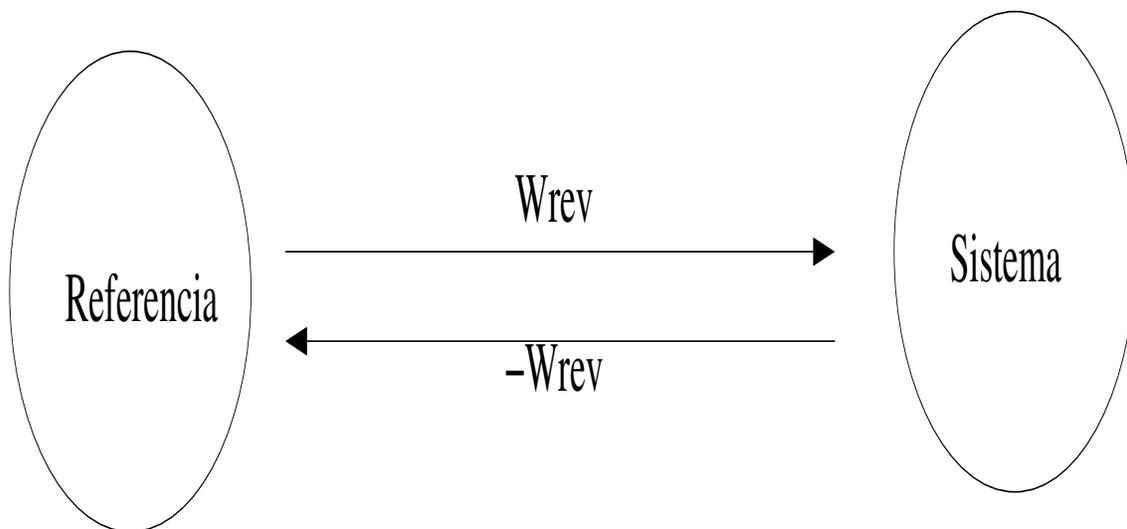


Figura 3.1: Trabalho reversível.

Podemos estimar o valor de W_{rev} com boa precisão através de \overline{W}_{irr} dentro do regime de resposta linear considerando apenas duas condições na utilização da equação (3.6), são elas: diferentes condições iniciais para fazer a simulação e a característica da criação de entropia (ΔS_{diss}) de ser sempre positiva durante o processos de integração. A utilização das diferentes condições iniciais para estimar o valor de \overline{W}_{irr} , faz diminuir o erro estatístico de maneira controlada. Levar em consideração que $\Delta S > 0$ para processo de ligação direto $H_{int} \rightarrow H_{ref}$ ou inverso $H_{ref} \rightarrow H_{int}$, possibilita estimar o valor médio da energia dissipada $\Delta \overline{E}_{diss}$. Isso porque como apresentado na figura (3.1) o sinal do trabalho reversível depende diretamente do sentido adotado para o processo de ligação na simulação. Esse comportamento é apresentado nas equações abaixo [31],

$$\overline{W}_{irr}^{(direto)} = W_{rev} + \Delta \overline{E}_{diss}, \quad (3.8)$$

$$\overline{W}_{irr}^{(inverso)} = -W_{rev} + \Delta \overline{E}_{diss}. \quad (3.9)$$

A partir das equações (3.8) e (3.9), podemos calcular o erro sistemático de nossas simulações e também estimar o trabalho reversível. Isso pode ser feito da seguinte maneira,

$$\Delta \overline{E}_{diss} = \frac{\overline{W}_{irr}^{(direto)} + \overline{W}_{irr}^{(inverso)}}{2}, \quad (3.10)$$

$$W_{rev} = \frac{\overline{W}_{irr}^{(direto)} - \overline{W}_{irr}^{(inverso)}}{2}. \quad (3.11)$$

As equações (3.10) e (3.11) mostram como podemos estimar de maneira controlada a energia dissipada média e o trabalho reversível W_{rev} utilizando os valores médios do trabalho irreversível \overline{W}_{irr} . Os resultados apresentados nessas equações para W_{rev} e $\Delta \overline{E}_{diss}$ garantem a utilização do método AS para tempos de simulação comparáveis aos tempos gastos com a equilibração do sistema sem nem um problema, desde de que o sistema permaneça dentro do regime de resposta linear [29, 31].

O método AS no formalismo de integral de trajetória acopla apenas a parte potencial da ação do sistema de referência ao potencial do sistema de interesse, assim como foi feito para o método de integração termodinâmica na equação (3.5). Portanto, a parte potencial do sistema escalado é dada por,

$$U(\lambda(t)) = \lambda(t)U_{syst} + (1 - \lambda(t))U_{ref}. \quad (3.12)$$

Por isso ficamos com a seguinte forma para a ação do sistema acoplado utilizando a aproximação primitiva,

$$S = - \sum_m^P \frac{\vec{R}_{m-1} - \vec{R}_m}{4\lambda\tau} + \tau \times U(\lambda(t)). \quad (3.13)$$

Considerando valores discretos de λ e aplicando a equação (3.12) na equação (3.6) obtemos a seguinte relação para determinar a energia livre do sistema de

interesse,

$$F_{syst} \leq F_{ref} + \sum_{i=1}^{t_{sim}} \Delta\lambda_i \times (U_{syst} - U_{ref}). \quad (3.14)$$

Como podemos observar na equação (3.14) para se calcular a energia livre, de qualquer sistema quântico, basta se ter o conhecimento de um valor de energia livre F_{ref} para ser tomado como referência. A questão que surge agora, quais são os sistemas físicos adequados para serem utilizados como sistema de referência no cálculo de energia livre de sistemas quânticos em matéria condensada. Em nosso trabalho estudamos sistemas de partículas distinguíveis nas fases sólida e líquida utilizando como sistemas de referência o cristal de Einstein e o líquido de Lennard-Jones clássico, respectivamente.

O cristal de Einstein, que é uma coleção de osciladores harmônicos, é um bom sistema de referência nos cálculos com o método AS para a fase sólida, devido ao fácil tratamento teórico e a possibilidade de fazer diferentes arranjos cristalinos com as partículas que o constitui. A energia livre de Helmholtz do cristal de Einstein é dada por,

$$F_{CE} = 3N \left(\frac{\hbar\omega}{2} + k_B T \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) \right] \right), \quad (3.15)$$

onde ω é a frequência de oscilação do cristal de Einstein, que define a constante elástica das molas que ligam as réplicas aos sítios da rede.

Os resultados para o trabalho W_{irr} calculado com o método AS não depende da frequência de oscilação ω escolhida para o cristal de Einstein. Entretanto, podemos diminuir o tempo computacional gasto com os cálculos, feitos para determinar o trabalho W_{irr} , aplicando frequências ω que sejam mais próximas o possível das frequências de vibração características do espectro de fônons do cristal em estudo. Fazendo isso facilitamos o acoplamento entre o sistema de interesse e o cristal de Einstein. A energia livre do sólido quântico (F_{syst}) pode ser determinada utilizando a equação (3.14) substituindo F_{ref} por F_{CE} ,

$$F_{syst} \leq F_{CE} + \sum_{i=1}^{t_{sim}} \Delta\lambda_i \times (U_{syst} - U_{CE}). \quad (3.16)$$

onde U_{CE} é o potencial de interação do cristal de Einstein.

Para sistemas quânticos na fase líquida, o cálculo de energia livre utilizando os métodos de integração termodinâmica ou ligação adiabática podem ser realizados através do método desenvolvido por Morales e Singer [32]. Esse método foi feito para calcular a energia livre de líquidos quânticos, através do conhecimento prévio da energia livre de líquidos clássicos, usando especificamente o formalismo de integral de trajetória.

A técnica de Morales e Singer é baseada na aproximação que envolve a descrição dos anéis de polímeros por seus centros de massa. Esta aproximação pode ser feita sem perda de generalidade para sistemas quânticos de partículas distinguíveis, cujo os efeitos quânticos não sejam muito fortes (pequeno número de réplicas). Muito recentemente, Habershon e Manolopoulos propuseram um método de IT que pode ser aplicado para sistema de partículas sob forte efeito quântico [33]. Utilizando as ideias de Morales e Singer é possível fazer um acoplamento do líquido quântico com o líquido clássico apenas desligando as interações entre as réplicas e ligando as interações entre os centros de massa dos polímeros. O potencial que gera o acoplamento entre o líquido clássico e o líquido quântico tem a mesma forma apresentada na equação (3.12). Logo podemos escrever a energia livre de Helmholtz do líquido quântico em função da energia livre de Helmholtz do líquido clássico (F_{cla}) utilizando o método de *adiabatic switching* da seguinte forma,

$$F_{syst} \leq F_{cla} + \sum_{i=1}^{t_{sim}} \Delta\lambda_i \times (U_{int} - U_{cla}). \quad (3.17)$$

onde U_{cla} é o potencial de interação do líquido clássico.

A energia livre dos líquidos clássicos, pode ser obtida de resultados teóricos para alguns potenciais [46] ou através de métodos numéricos como a inserção de partículas [8] ou utilizando resultados teóricos de gases de baixa densidade combinado a técnicas como integração termodinâmica ou o próprio *adiabatic switching*. A justificativa teórica assim como a validade do método de Morales e Singer pode ser vista com maiores detalhes no apêndice B.

3.3 Reversible Scaling

Como vimos nas seções anteriores, os métodos IT e AS fazem a determinação da variação de energia livre ΔF através do cálculo do trabalho ao longo do caminho que conecta o sistema físico de interesse a um sistema físico de referência. Embora o método AS consiga determinar ΔF utilizando apenas um conjunto pequeno de simulações computacionais, ele não é otimizado ao máximo para utilizar toda informação contida no processo de determinação do trabalho W_{irr} . Isso porque apenas os estados iniciais e finais da trajetória de integração feita pelo método AS tem significado físico. Portanto, toda a informação gerada nos estados intermediários do caminho de integração não é aproveitada fisicamente, mas apenas serve para ligar os estados iniciais e finais da simulação. Por esse motivo, quando desejamos realizar algum cálculo com o método *adiabatic switching* que seja preciso determinar o comportamento da energia livre em função da temperatura, como por exemplo, para determinar o calor específico de um material ou fazer o estudo de transições de fase de primeira ordem, é necessário um esforço computacional muito grande para a execução dos cálculos utilizando este método em várias temperaturas.

O método *reversible scaling* por sua vez explora eficientemente o formalismo de parâmetro de acoplamento e a técnica de ligação adiabática [39]. Isso é conseguido utilizando toda a informação contida no processo de integração ao longo do caminho reversível. Através dessa informação é possível evoluir a energia livre para grandes intervalos de temperatura, utilizando apenas uma única simulação realizada com o sistema a mesma temperatura.

No método RS, o caminho de integração é definido através da introdução do parâmetro de acoplamento λ , na função energia potencial do sistema de interesse. De maneira que todas as interações do sistema são modificadas durante o processo de simulação, com intuito de calcular a variação de energia livre em função da temperatura. O método RS, assim como os métodos IT e AS, é capaz de determinar apenas variações de energia livre, portanto é necessário para sua aplicação o conhecimento prévio da energia livre a uma

dada temperatura. Esse valor de energia livre pode ser conseguido através da aplicação dos métodos IT ou AS. Para demonstrar como funciona o método RS, consideremos o sistema de interesse consistindo de N partículas de massa m e que seja descrito pelo Hamiltoniano [39],

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + U_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad (3.18)$$

onde \vec{r}_i e \vec{p}_i são os vetores posição e momento da partícula i e U_0 é a função energia potencial. Consideremos que o sistema esteja em equilíbrio térmico com um reservatório a uma temperatura T e com volume fixo V . A energia livre de Helmholtz desse sistema clássico é dada por,

$$F(T) = -k_B T \ln \left[\int_V d^{3N} r \exp(-U_0/k_B T) \right] + 3N K_B T \ln \Lambda(T), \quad (3.19)$$

onde Λ é o comprimento de onda térmico de de Broglie dado por $\Lambda = (h^2/2\pi m k_B T)^{1/2}$. Os dois termos na equação (3.19) representa as partes da energia livre configuracional e do gás ideal, respectivamente.

Agora consideremos um sistema escalado, cujo Hamiltoniano $H(\lambda)$ é construído a partir do Hamiltoniano H pela introdução do fator de escala λ da seguinte forma,

$$H(\lambda) = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + \lambda U_0(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N), \quad (3.20)$$

A correspondente energia livre do sistema $H(\lambda)$ a uma temperatura T_0 é dada por,

$$F(\lambda, T_0) = -k_B T_0 \ln \left[\int_V d^{3N} r \exp(-U_0 \lambda / k_B T_0) \right] + 3N k_B T_0 \ln \Lambda(T_0). \quad (3.21)$$

Podemos reescrever $F(T)$ em termos de $F(\lambda, T_0)$ se considerarmos a seguinte relação de escala entre as temperaturas T e T_0 ,

$$T = T_0 / \lambda. \quad (3.22)$$

Substituindo a relação de escala dada na equação (3.22) dentro da equação (3.21) obtemos o seguinte resultado [39],

$$\frac{F(T)}{T} = \frac{F(\lambda, T_0)}{T_0} + \frac{3}{2} N k_B \ln \frac{T_0}{T}. \quad (3.23)$$

As equações (3.21) e (3.23) representam a maneira com que os valores de energia livre do sistema de interesse se relacionam com os valores de energia livre do sistema escalado. A equação (3.21) é responsável por determinar a energia livre do sistema escalado $F(\lambda, T_0)$ calculada ao longo do caminho de integração feito pelo sistema $H(\lambda)$, através da variação do parâmetro acoplamento λ . Já a equação (3.23) relaciona todos os valores da energia livre $F(\lambda, T_0)$ do sistema escalado obtido ao longo do caminho de integração, a valores de energia livre do sistema físico de interesse a diferentes temperaturas. Desta maneira podemos dizer que o problema de calcular $F(T)$ para o sistema H é equivalente ao problema de evoluir $F(\lambda, T_0)$ como função do parâmetro λ para o sistema escalado $H(\lambda)$ a uma temperatura fixa.

Como mencionado inicialmente, para evoluir a energia livre do sistema escalado precisamos apenas de um valor de energia livre inicial que servirá como referência ($F(T_0, \lambda_{ref}) = F(T_0)$). Através da energia de referência é possível escrever a relação,

$$F(T_0, \lambda) = F(T_0) + W_{rev}(\lambda). \quad (3.24)$$

O valor do trabalho W_{rev} pode ser estimado aplicando os métodos de integração termodinâmica ou *adiabatic switching*. É importante enfatizar que a função W_{rev} tem significado físico para qualquer valor de λ . Visando otimizar o tempo computacional ao máximo, naturalmente aplicamos o método *adiabatic switching* para fazer o cálculo do trabalho,

$$F(T_0, \lambda) \leq F(T_0) + \int_0^{t_{sim}} dt' \frac{d\lambda(t')}{dt'} [U_{syst}(t')]. \quad (3.25)$$

Novamente a igualdade na equação (3.25) é válida somente se o trabalho for reversível, ou seja, no limite de $t_{sim} \rightarrow \infty$. Portanto, temos que os valores calculados para a energia livre $F(T_0, \lambda)$ de uma única simulação finita, estão

sujeitos a erros estatísticos e erros sistemáticos devido a aplicação do método AS. Todos esses erros afetam os valores da energia livre do sistema de interesse $F(T)$. Entretanto, como vimos no método AS, a magnitude desses erros decaem rapidamente com o aumento do tempo de simulação e com o número de condições iniciais utilizadas. De maneira que resultados precisos para $F(T)$ podem ser encontrados usando simulações cujo o tamanho sejam da ordem das simulações de equilíbrio. Os erros estatísticos e sistemáticos do método RS, podem ser estimados explicitamente, repetindo os mesmos procedimentos descritos para o método *adiabatic switching*.

No formalismo de integral de trajetória, apresentado no capítulo anterior, temos que a função partição pode ser escrita em função do potencial efetivo V_{eff} da seguinte forma,

$$Q_{NVT} = \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3NM}{2}} \int d\vec{R}_1 \cdots d\vec{R}_M e^{-\beta V_{eff}(\vec{R})}, \quad (3.26)$$

onde V_{eff} é dado de acordo com a aproximação utilizada para as matrizes densidade de alta temperatura.

Utilizando a relação termodinâmica dada na equação (3.2), obtemos a energia livre para o sistema a temperatura T ,

$$F(T) = -k_B T \left[\frac{3NM}{2} \ln \left(\frac{mM k_B T}{2\pi\hbar^2} \right) + \ln \left(\int d\vec{R}_1 \cdots d\vec{R}_M e^{\frac{-V_{eff}}{k_B T}} \right) \right]. \quad (3.27)$$

Comparando a energia livre de Helmholtz obtida na equação (3.27) para o sistema quântico a temperatura T , com a energia livre de Helmholtz obtida na equação (3.19) para o sistema clássico, percebemos que existe uma semelhança entre as formulas quanto tratamos o argumento da exponencial da ação como um potencial efetivo. Baseado nessa semelhança podemos definir a energia livre de Helmholtz de um sistema quântico escalado a uma temperatura T_0 da

seguinte forma,

$$F(\lambda, T_0) = -k_B T_0 \left[\frac{3NM}{2} \ln \left(\frac{mMk_B T_0}{2\pi\hbar^2} \right) + \ln \left(\int d\vec{R}_1 \cdots d\vec{R}_M e^{\frac{-\lambda V_{eff}}{k_B T_0}} \right) \right]. \quad (3.28)$$

Considerando a relação de escala apresentada na equação (3.22), podemos reescrever a equação (3.27) em função da equação (3.28) da seguinte maneira,

$$\frac{F(T)}{k_B T} = \frac{F(\lambda, T_0)}{k_B T_0} + \frac{3NM}{2} \ln \left(\frac{mMk_B T_0}{2\pi\hbar^2} \right) - \frac{3NM}{2} \ln \left(\frac{mMk_B T}{2\pi\hbar^2} \right). \quad (3.29)$$

Somando os logaritmos dados na equação (3.29), chegamos para nossos sistemas quânticos a mesma relação apresentada na equação (3.23) para a energia livres de Helmholtz de um sistema clássico,

$$\frac{F(T)}{T} = \frac{F(\lambda, T_0)}{T_0} + \frac{3NMk_B}{2} \ln \left(\frac{T_0}{T} \right). \quad (3.30)$$

Assim como no caso clássico podemos calcular $F(\lambda, T_0)$ utilizando o método AS. Para este fim devemos aplicar a equação (3.25) para calcular o trabalho associado a variação do parâmetro λ . O trabalho W_{irr} é dado como a integral da derivada do potencial efetivo da seguinte forma,

$$W_{irr} = \int_0^t dt' \frac{d\lambda(t')}{dt'} \frac{d(\lambda V_{eff})}{d\lambda} \quad (3.31)$$

Sabendo-se que V_{eff} tem uma dependência explícita de λ , a qual por sua vez depende da aproximação para matriz densidade de baixa temperatura (capítulo 2), devemos tomar muito cuidado ao calcular sua derivada. Para o caso da aproximação primitiva o potencial efetivo possui a seguinte forma,

$$V_{eff}^{Pri} = \frac{mMk_B^2 T_0^2}{2\hbar^2 \lambda^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M |\vec{r}_{i,j} - \vec{r}_{i,j+1}|^2 + \frac{1}{M} \sum_j U(\vec{R}_j). \quad (3.32)$$

Logo obtemos o seguinte resultado da derivação de V_{eff}^{Pri} com relação a λ ,

$$\frac{\partial (\lambda V_{eff}^{Pri})}{\partial \lambda} = -\frac{mMk_B^2 T_0^2}{2\hbar^2 \lambda^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M |\vec{r}_{i,j} - \vec{r}_{i,j+1}|^2 + \frac{1}{M} \sum_j U(\vec{R}_j). \quad (3.33)$$

Substituindo a equação (3.33) dentro da equação (3.25), chegamos a seguinte relação com integral de trajetória para equação (3.23) considerando a aproximação primitiva da ação,

$$\frac{F(T)}{T} = \frac{F(T_0)}{T_0} + \frac{3NMk_B}{2} \ln\left(\frac{T_0}{T}\right) + \int_0^t dt' \left. \frac{d\lambda}{dt} \right|_{t'} (U_{int} - U_{spr}). \quad (3.34)$$

onde U_{int} e U_{spr} são definidos nas equações (2.15) e (2.16).

Devemos observar que U_{int} e U_{spr} na integral acima são valores instantâneos calculados de acordo com a equação (3.32). A função U_{spr} está relacionada com a parte cinética da ação e possui uma dependência explícita de λ , essa dependência deve ser lembrada quando atualizamos U_{spr} durante cada passo de simulação. A simulação da equação (3.34) é feita através da discretização da integral em termos dos passos de Monte Carlo, de maneira que os estimadores são calculados sobre uma malha discreta de valores da coordenada de escala λ . Obviamente, essa malha vai se tornar mais densa com o aumento t_{sim} , assim como mais passos simulação são necessários para cobrir um intervalo de coordenada escalada especificado.

Embora nossa derivação do método RS para formalismo de integral de trajetória foi realizada no ensemble canônico, iguais argumentos utilizados aqui podem ser feitos para derivar equações similares para outros ensembles. Para o caso de estudo de coexistência de fases, o ensemble mais apropriado seria o ensemble isobárico-isotérmico. No apêndice C apresentamos uma discussão de como ficaria a implementação do RS para o formalismo de integral de trajetória no ensemble NPT.

Como observamos, o método RS representa um grande avanço do ponto de vista computacional quando falamos de cálculos de energia livre dos sistemas. Ele permite determinar a curva da energia livre do sistema em função da temperatura através de um conjunto pequeno de simulações, cujo tempo é comparável a qualquer simulação de equilíbrio. Entretanto o método RS é limitado quando se trata de fazer a determinação da curva de coexistência de fases em sistemas físicos. Isso acontece porque cada ponto sobre a curva de coexistência de fases de um sistema é determinado através da igualdade

das energias livres das duas fases do sistema. Desta maneira, quando vamos calcular a curva de coexistência de fases utilizando os métodos AS e RS no domínio P-T, necessitamos de um conjunto apreciável de simulações sob diversas pressões para determinar essa curva nesse domínio.

3.4 Integração dinâmica de Clausius-Clapeyron

Como vimos no final da seção anterior, a determinação da curva de coexistência de fase de um sistema através de cálculos com energia livre requer um apreciável esforço computacional para determinar os valores das energia livres associados as duas fases. O trabalho envolvido nesses cálculos é notoriamente grande, mesmo utilizando os métodos AS e RS apresentados nas seções anteriores. Essas dificuldades, associadas à determinação da curva de coexistência de fases dos materiais já são conhecidas há muito tempo. Um dos métodos mais simples e diretos para fazer esse tipo de cálculo é realizado através da simulação direta das fases do sistema coexistindo em uma mesma célula computacional. Os únicos problemas com este tipo de abordagem estão relacionados com o tempo de simulação e a escala de tamanho das células computacionais. Esses problemas estão presentes mesmo com todo desenvolvimento da capacidade de processamento dos computadores ocorrido nas últimas décadas. No estudo de transição de fases em sistemas onde os efeitos quânticos são de grande relevância, estes problemas tornam-se mais críticos ainda. Devido a estes problemas, técnicas indiretas de simulação em que as propriedades termodinâmicas de cada fase são evoluídas individualmente, têm sido de grande importância no estudos de transições de fase [9, 34].

Uma técnica indireta de simulação bastante conhecida que faz o cálculo da curva de coexistência entre duas fases de um sistema em equilíbrio termodinâmico é a integração de Clausius-Clapeyron (CCI) [9]. Esse método foi desenvolvido por Kofke para fazer a integração da equação de Clausius-Clapeyron utilizando o esquema *predictor-corrector* [36]. A integração é feita através da aproximação de múltiplos estágios que foi empregada no método de

integração termodinâmica para computar diferenças de energia livre [36]. Por esse motivo cada estado calculado sobre a curva de coexistência é determinado através de médias de ensemble realizadas com as fases do sistema em equilíbrio termodinâmico. A equação Clausius-Clapeyron para estudar coexistência de fase no domínio da pressão-temperatura possui a seguinte forma,

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_\sigma = \frac{\Delta H}{T\Delta V}, \quad (3.35)$$

onde ΔH é a variação de entalpia das duas fases, ΔV é a variação de volume entre as duas fases e σ indica que a derivada é feita ao longo da linha de saturação [37].

A principal idéia contida no método CCI é que uma vez conhecida uma condição de coexistência entre as fases a partir de um cálculo envolvendo determinação de energia livre, podemos estimar toda a curva de coexistência de fases do sistema sem a necessidade de fazer mais cálculos da energia livre. O restante dos pontos sobre a curva seriam determinados variando a temperatura do sistema e calculando a pressão através da equação (3.35). A pressão do sistema sendo determinada desta forma, garante que as duas fases do sistemas evoluirão mantendo o potencial químico igual entre elas.

A aplicação do método CCI em programas de Dinâmica Molecular ou Monte Carlo é feita da seguinte maneira: dada a condição de coexistência inicial (P_0, T_0) entre duas fases *I* e *II* de um sistema qualquer, varia-se a temperatura de um valor ΔT e calcula a nova pressão de saturação na nova temperatura utilizando as médias termodinâmicas da entalpia e do volume da seguinte forma,

$$\Delta P = \frac{1}{T} \left(\frac{\langle H \rangle_I - \langle H \rangle_{II}}{\langle V \rangle_I - \langle V \rangle_{II}} \right) \times \Delta T, \quad (3.36)$$

onde ΔP é a variação de pressão e a temperatura T é igual á $T_0 + \Delta T$.

Uma alternativa eficiente computacionalmente à integração baseada no método de multiplo-estágio descrito acima seria obtida com a substituição do conjunto de estados de equilíbrio discretos, por uma sequência quase continua de estados obtidos dinamicamente com as fases do sistema fora do equilíbrio. Esse tipo de

aproximação não desperdiçaria esforço computacional para equilibrar estados sucessivos ao longo do caminho de integração. O único inconveniente envolvido nesse tipo de processo estaria na natureza irreversível do procedimento de integração baseado em estados fora do equilíbrio. Visto que somente no limite de processo com taxa de deslocamento infinitesimalmente lenta é que poderíamos obter um resultado reversível com este tipo de simulação. Entretanto, como mencionado nas seções anteriores para os métodos AS e RS, a convergência dos resultados fora do equilíbrio para o limite reversível é bastante rápida. Além do que estes métodos podem ter os erros associados com natureza dissipativa dos processos realizados sistematicamente estimados através da medida de histerese associada ao processo de integração. Por esses motivos as simulações feitas com aproximações que deixam o sistema fora do equilíbrio, têm mostrado serem capazes de reproduzir resultados precisos usando relativamente curto tempo computacional.

O método de integração dinâmica de Clausius-Clapeyron (d-CCI) explora justamente estas ideias quando faz o mapeamento da curva de coexistência de fases utilizando apenas uma única simulação computacional com o sistema mantido a mesma temperatura [34]. O mapeamento é realizado com as fases do sistema em células computacionais separadas como no caso do procedimento original de integração através da aproximação de múltiplos estágios em equilíbrio. Entretanto, a construção da curva de coexistência não é feita através de uma série de simulações separadas de equilíbrio, mas através de um cálculo feito por uma única simulação em que as fases são evoluídas ao longo de uma sequência contínua de condições de coexistência de um processo explicitamente dependente do tempo. A implementação desse método é feita a partir da aplicação do método *reversible scaling* para as duas fases do sistema sob condições específicas que visam garantir a coexistência entre as fases. Justamente os conceitos de escala existentes dentro do método *reversible scaling* possibilitam explorar as propriedades termodinâmicas do sistema para uma grande variedade de temperaturas, em simulações nas quais a temperatura do reservatório térmico é mantida fixa.

Para deduzir as equações utilizadas no método de integração dinâmica de Clausius-Clapeyron devemos considerar uma condição de coexistência entre as fases do sistema em equilíbrio termodinâmico. Como nesta tese foram realizados estudos apenas no domínio da pressão-temperatura, vamos considerar a mesma condição utilizada para chegar a equação (3.35) como ponto de partida de nossas deduções,

$$\mu_I = \mu_{II}, \quad (3.37)$$

onde μ é o potencial químico e os índices I e II representam as duas fases do sistema.

Como o potencial químico μ é a energia livre de Gibbs por partícula, vamos utilizar o método *reversible scaling* aplicando a condição similar a apresentada na equação (3.37) para valores de energias livres de Gibbs das duas fases. No apêndice C deduzimos o método *reversible scaling* para o ensemble isobárico-isotérmico, para calcular a energia livre de Gibbs ao longo de um caminho termodinâmico qualquer no domínio da pressão-temperatura. Os resultados apresentados neste apêndice podem ser resumidos a equação (C.7) que é responsável por relacionar a energia livre de Gibbs do sistema de interesse a valores de energia livre de Gibbs de um sistema escalado pelo parâmetro λ . Esta equação é importante pois possibilita calcular a energia livre do sistema de interesse em função da temperatura para uma dada pressão, utilizando apenas uma simulação a temperatura fixa de um sistema escalado,

$$\frac{G(T)}{T} = \frac{G(\lambda, T_0)}{T_0} + \frac{3}{2} N k_B \ln \left(\frac{T_0}{T} \right). \quad (3.38)$$

Sabemos da seção anterior e do apêndice C, que para um dado valor de energia livre de referência $G(T_0, \lambda_{ref}) = G(T_0)$, temos que $G(\lambda, T_0)$ pode ser escrito como,

$$G(\lambda, T_0) = G(T_0) + W_{rev}(\lambda). \quad (3.39)$$

O trabalho reversível apresentado na equação (3.39) é dado por,

$$W_{rev}(\lambda) = \int_{\lambda}^{\lambda_{ref}} d\lambda' \left[\left\langle \frac{d(\lambda V_{eff})}{d\lambda} \right\rangle + \frac{dP_{RS}}{d\lambda} \Big|_{\lambda(\lambda')} \langle V \rangle \right], \quad (3.40)$$

onde $\left\langle \frac{d(\lambda V_{eff})}{d\lambda} \right\rangle$ and $\langle V \rangle$ são médias termodinâmicas dos valores da derivada da parte potencial da ação e do volume respectivamente.

Logo temos que a expressão da energia livre de Gibbs em função da temperatura é dada pela introdução da equação do trabalho (3.40) dentro da equação (3.38),

$$\frac{G(T)}{T} = \frac{G(\lambda_{ref}, T_0)}{T_0} + \int_{\lambda}^{\lambda_{ref}} d\lambda' \left[\left\langle \frac{d(\lambda V_{eff})}{d\lambda} \right\rangle + \frac{dP_{RS}}{d\lambda} \Big|_{\lambda(t')} \langle V \rangle \right] \quad (3.41)$$

Podemos observar através das equações (3.38), (3.39) e (3.40) que é possível calcular o valor da energia livre de Gibbs ao longo de um caminho termodinâmico específico, fazendo-se uma variação do parâmetro λ . Utilizando-se as mesmas ideias contidas nessas equações podemos simular a coexistência de duas fases *I* e *II* apenas exigindo a igualdade da energias livres das duas fases $G_I = G_{II}$. Desta maneira, podemos aplicar o método RS para determinar uma curva inteira de coexistência de fases no domínio da pressão-temperatura, através do uso de uma única simulação escalada feita a uma temperatura fixa T_0 . Essa aproximação representa a implementação do método de integração dinâmica de Clausius-Clapeyron.

Para demonstrar as ideias apresentadas acima, sob a condição $G_I = G_{II}$, consideremos um sistema com duas fases de equilíbrio *I* e *II* com igual energia livre de Gibbs a uma pressão P e temperatura T . Logo, dadas as equações (C.5), (C.6) e (3.38), é fácil ver que podemos representar a coexistência de fases de dois sistemas em termos de dois sistemas escalados associados com ambas as fases a uma temperatura T_0 , com fator de escala $\lambda = T_0/T$ e pressão $P_{RS} = \lambda P$. De maneira que determinar a curva de coexistência $P_{coex}(T)$, torna-se equivalente a extrapolar a curva de coexistência $P_{coex}(\lambda, T_0)$ do sistema escalado a uma temperatura T_0 . Isso pode ser feito em uma simulação dinâmica em que pequenas mudanças no parâmetro de escala são acompanhadas por alterações na pressão P_{RS} , de tal forma que os trabalhos associados feitos em ambos os sistemas são iguais.

Assim, começando a partir de uma conhecida condição de coexistência de fases e sujeitando ambas as fases a uma perturbação reversível $d\lambda$ e $d\lambda(dP_{RS}/d\lambda)$,

temos que as energias livres das duas fases dos sistemas escalados, mudarão de acordo com a variação do trabalho apresentado na equação (3.40),

$$dG_I(\lambda, T_0) = dW_{rev,I} = d\lambda \left[\left\langle \frac{d(\lambda V_{eff,I})}{d\lambda} \right\rangle_I + \frac{dP_{RS}}{d\lambda} \langle V \rangle_I \right], \quad (3.42)$$

$$dG_{II}(\lambda, T_0) = dW_{rev,II} = d\lambda \left[\left\langle \frac{d(\lambda V_{eff,II})}{d\lambda} \right\rangle_{II} + \frac{dP_{RS}}{d\lambda} \langle V \rangle_{II} \right]. \quad (3.43)$$

onde $dG_I(\lambda, T_0)$ e $dG_{II}(\lambda, T_0)$ representam a mudança infinitesimal na energia livre dos sistemas escalados, em cada uma das fases, devido a variação $d\lambda$ do parâmetro de acoplamento.

Logo, dado que, as duas fases começaram ser evoluídas a partir de uma condição de equilíbrio termodinâmico conhecida previamente, temos que para manter a coexistência das fases, devido a uma perturbação infinitesimal, devemos fazer com que as variações nas energias livres de Gibbs sejam as mesmas $dG_I(\lambda) = dG_{II}(\lambda)$. De maneira que teremos a seguinte relação entre a pressão e a temperatura das fases do sistemas,

$$\frac{dP_{RS}}{d\lambda} = -\frac{1}{\langle V \rangle_I - \langle V \rangle_{II}} \left(\left\langle \frac{d(\lambda V_{eff})}{d\lambda} \right\rangle_I - \left\langle \frac{d(\lambda V_{eff})}{d\lambda} \right\rangle_{II} \right), \quad (3.44)$$

onde a temperatura é representada pelo parâmetro de acoplamento λ de acordo com a equação (C.5).

De forma análoga ao que foi feito para estimar a energia livre com simulações com o sistema fora do equilíbrio [34, 39], podemos mudar a equação (3.44) para uma equação com variação dinâmica do parâmetro λ ,

$$\frac{dP_{RS}}{dt} = -\frac{\dot{\lambda}(t)}{V_I(t) - V_{II}(t)} \left(\frac{d(\lambda V_{eff,I}(t))}{d\lambda} - \frac{d(\lambda V_{eff,II}(t))}{d\lambda} \right). \quad (3.45)$$

Integrando a equação (3.45), obtemos a curva de coexistência de fases,

$$P_{RS}^{(\lambda(t))} = P_{RS}^{(\lambda(0))} - \int_0^t dt' \frac{\dot{\lambda}(t')}{V_I(t') - V_{II}(t')} \times \left(\frac{d(\lambda V_{eff,I}(t'))}{d\lambda} - \frac{d(\lambda V_{eff,II}(t'))}{d\lambda} \right). \quad (3.46)$$

Para aplicar a equação (3.46) em simulação computacional, temos de considerar uma variação discreta do parâmetro λ ,

$$P_{RS}^{(\lambda_{k+1})} = P_{RS}^{(\lambda_k)} - \frac{\lambda_{k+1} - \lambda_k}{V_k^I - V_k^{II}} \times \left[\frac{d(\lambda V_{eff}(\vec{r}_k^I))}{d\lambda} - \frac{d(\lambda V_{eff}(\vec{r}_k^{II}))}{d\lambda} \right]. \quad (3.47)$$

A equação (3.47) é a forma final aplicada nos cálculos com integral de trajetória. A dedução dessa equação não depende da aproximação feita para ação, pois não foi necessário nenhuma informação a respeito da forma do potencial efetivo V_{eff} . Por isso essa equação representa uma extensão da técnica de integração dinâmica de Clausius-Clapeyron para sistemas onde os efeitos quânticos são importantes (q-dCCI).

As duas aproximações utilizadas para descrever a matriz densidade de alta temperatura neste trabalho são tratadas no capítulo 2. Elas são as aproximações primitiva e Li-Broughton, cujos potenciais efetivos são dados nas equações (2.14) e (2.31), respectivamente. Para essas aproximações temos que a equação (3.47) tem as seguintes formas,

$$P_{RS}^{(\lambda_{k+1})} = P_{RS}^{(\lambda_k)} - \frac{\lambda_{k+1} - \lambda_k}{V_k^I - V_k^{II}} \times \left[(U_{int} - U_{spr})^I - (U_{int} - U_{spr})^{II} \right] \quad (3.48)$$

$$P_{RS}^{(\lambda_{k+1})} = P_{RS}^{(\lambda_k)} - \frac{\lambda_{k+1} - \lambda_k}{V_k^I - V_k^{II}} \times \left[\left(U_{int} - U_{spr} + \frac{\hbar^2}{8N^2 m k_B^2 T^2} \sum_i [\nabla_i V(\vec{r}_i)]^2 \right)^I - \left(U_{int} - U_{spr} + \frac{\hbar^2}{8N^2 m k_B^2 T^2} \sum_i [\nabla_i V(\vec{r}_i)]^2 \right)^{II} \right] \quad (3.49)$$

onde as equações (3.48) e (3.49) se referem às aproximações primitiva e Li-Broughton respectivamente.

Capítulo 4

Estudo da coexistência de fase sólido-líquido do neônio

O estudo de efeitos quânticos na coexistência de fase do neônio ganhou importância com a constatação da violação do teorema dos estados correspondentes, que é seguida precisamente por outros gases nobres como argônio, criptônio e xenônio [41]. Esse teorema baseado na mecânica estatística clássica, estabelece que todas as substâncias com potencial intermolecular na forma $\epsilon V(r/\sigma)$ tem a mesma equação de estado, quando devidamente escalado [42].

Visando testar o método q-dCCI desenvolvido no capítulo anterior para estudar curvas de coexistência de fase de sistemas a baixa temperatura, neste capítulo apresentamos um estudo da curva de transição de fase sólido-líquido do neônio no domínio da pressão-temperatura. Nossos cálculos foram realizados para temperaturas próximas ao ponto triplo do sistema no intervalo de pressão de 1 até 3366 bar.

4.1 Detalhes metodológicos

Nossos cálculos realizados para mapear a curva de fusão do neônio, foram feitos utilizando o método q-dCCI usando Monte Carlo de integrais de trajetória. Consideramos os átomos de neônio como sendo partículas de massa $m = 20.18$ u.m.a interagindo através de um potencial do tipo Lennard-Jones definido com a seguinte parametrização $\epsilon = 37.290895K$, $\sigma = 2.782$ Å e raio de corte $r_c = 4\sigma$, como usado na referência [40]. A fase sólida do neônio tem uma

rede do tipo cúbica de face centrada (fcc). Todas nossas simulações foram realizadas nos ensembles canônico e isobárico-isotérmico em células cúbicas contendo $N = 500$ átomos usando condições periódicas de contorno.

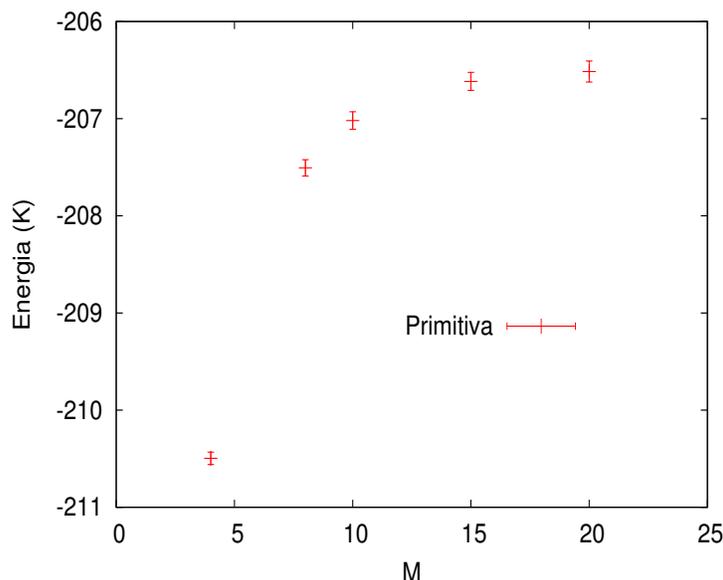


Figura 4.1: Curva da energia em função do número de réplicas do neônio a temperatura de $T = 23$ K e dens= 0.17657\AA^{-3} .

Nossas simulações com Monte Carlo de integrais de trajetória foram realizadas aplicando a aproximação primitiva para a ação, usando um número de réplicas igual a $M = 15$. Esse número de réplicas foi escolhido com a finalidade de incluir todos efeitos quânticos presentes no sistema para o valor mais baixo de temperatura que estudamos. Essa temperatura foi de 23 K para fase sólida a uma densidade de $\rho = 0.17657\text{\AA}^{-3}$. Na figura (4.1), temos o comportamento da energia em função do número de réplicas para essa temperatura e densidade. Todos os processos para deixar os sistemas em equilíbrio termodinâmico foram feitos com 4×10^4 passos de Monte Carlo.

4.2 Curva de coexistência de fase sólido-líquido do neônio

Inicialmente calculamos as energias livres de Helmholtz e Gibbs das fases sólida e líquida do neônio, com a finalidade de determinar o estado inicial de

coexistência de fase que será usado nos cálculos com o método q-dCCI. Esses cálculos foram realizados em duas etapas. Primeiro, usamos o método *adiabatic switching* para determinar o valor absoluto da energia livre de Helmholtz para uma dada temperatura e pressão. Esse método como vimos no capítulo anterior requer um sistema de referência, cujo energia livre de Helmholtz é conhecida previamente. Para calcular a energia livre de Helmholtz do sólido de neônio, utilizamos o cristal de Einstein como sistema de referência. O cristal de Einstein foi escolhido como sendo constituído por partículas de massa igual a do átomo de neônio, que oscilam com uma frequência ω . O valor de ω utilizado foi o correspondente ao pico de maior intensidade no espectro de fônons do sólido de neônio $\omega = 40 \text{ cm}^{-1}$. Fizemos essa escolha buscando facilitar a convergência de nossos cálculos, uma vez que é mais fácil fazer o processo de ligação adiabática utilizando sólidos com características de vibração semelhantes [40]. Para a fase líquida utilizamos como sistema de referência o líquido de Lennard-Jones clássico, cuja a energia livre foi tabelada por Johnsonm, Zollweg e Gubbins [46].

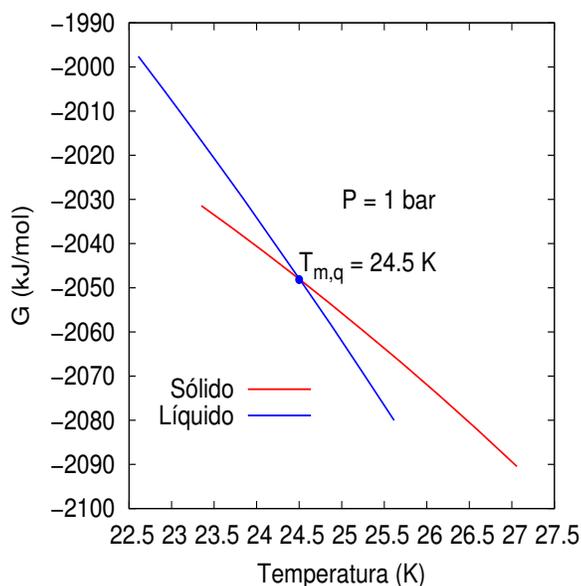


Figura 4.2: Temperatura de fusão para o neônio à $P = 1 \text{ bar}$.

As simulações com o método *adiabatic switching* foram realizadas fazendo-se a variação linear do parâmetro λ . A forma funcional de λ para processos de simulação saindo do sistema de referência para o sistema de interesse foi

$\lambda(t) = t/t_{sim}$, e para processos com sentido contrário $\lambda(t) = 1 - t/t_{sim}$. Todos nossos cálculos com AS sempre começaram com o sistema em equilíbrio termodinâmico. As simulações foram realizadas considerando um número de 10^5 passos de Monte Carlo para estimar a energia livre de Helmholtz F utilizando a equação (3.14), conforme a referência [40]. O intuito de utilizar esse grande número de passos foi garantir que os processos fora do equilíbrio ficassem livre de qualquer *bias*.

Todos os resultados para energia livre de Helmholtz foram obtidos fazendo um total de 5 processos de ida e volta do sistema de referência. Os valores da energia livre de Gibbs, foram estimados utilizando a seguinte relação termodinâmica $G = F + PV$. Nossos resultados para as energias livres à pressão de $P = 1$ bar das fases sólida e líquida do neônio são mostrados na tabela (4.1).

	$T(K)$	$F(J/mol)$	$G(J/mol)$	$P(bar)$
solido	23	-2028.06 ± 0.32	-2026.65 ± 0.32	1
liquido	26	-2024.08 ± 0.13	-2091.59 ± 0.13	1

Tabela 4.1: Energia livre de Helmholtz e Gibbs das fases sólida e líquida do neônio a pressão de $P = 1$ bar.

Usando os valores da energia livre de Gibbs dados na tabela (4.1), aplicamos o método *reversible scaling* no ensemble isobárico-isotérmico para calcular a temperatura de fusão do neônio a pressão de $P = 1$ bar. Para ambas as fases estudadas utilizamos 1.5×10^6 passos de Monte Carlo durante aplicação do método RS. A variação de λ foi realizada usando a seguinte fórmula de recorrência $\lambda_{i+1} = \lambda_i \pm \delta\lambda$, onde $\delta\lambda$ utilizado em nossas simulações foi 10^{-6} , buscando garantir um processo muito lento. O sinal de negativo foi utilizado nas simulações que aumentamos a temperatura do sistema (sólido) e o positivo nas simulações que diminuimos a temperatura do sistema (líquido), uma vez que $T = T_0/\lambda$. Os resultados para as fases sólida e líquida obtidos usando o método RS são mostrados na figura (4.2).

A temperatura de fusão para pressão de $P = 1$ bar encontrada por nós foi de $T_{fusao} = 24.5$ K, em concordância com a referência teórica [43]. A partir deste resultado, aplicamos o método de integração dinâmica de Clausius-

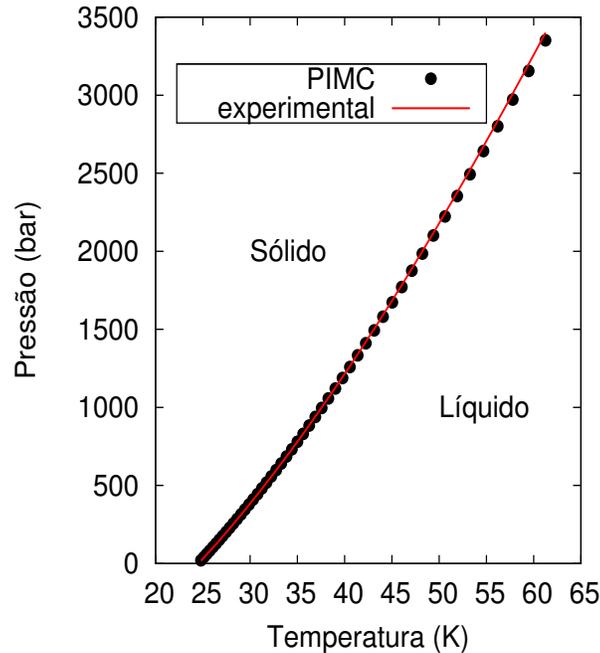


Figura 4.3: Curva de coexistência de fase sólido-líquido do neônio no domínio P-T. Os pontos são resultados de simulação com q-dCCI e a linha contínua é o ajuste das medidas experimentais obtida a partir da referência [44].

Clayperon quântico para calcular a curva de coexistência sólido-líquido do neônio. Começamos no estado de coexistência a $P = 1$ bar, nossas simulações usaram 6×10^4 passos de Monte Carlo para alcançar a pressão de $P = 3366$ bar. A variação do parâmetro de acoplamento λ no método q-dCCI foi realizada da mesma forma feita para o método de RS, onde $\delta\lambda = \left(1 - \frac{P_i}{P_f}\right) / N_{step}$. Nossos resultados para esta simulação são apresentados na figura (4.3).

A curva em vermelho presente na figura (4.3) representa o *fitting* dos resultados experimentais obtidos para o neônio por Crawford e Daniels na referência [44]. Os pontos representam os resultados obtidos via simulação computacional com Monte Carlo de integrais de trajetória e o método q-dCCI. Como podemos observar nesta figura temos uma boa concordância entre os resultados experimentais e a nossa simulação utilizando o método q-dCCI.

Com o objetivo de estimar o efeito da dissipação em nossos cálculos, realizamos uma série de simulações com o método q-dCCI em que estudamos o comportamento da temperatura de coexistência do sistema para a pressão de

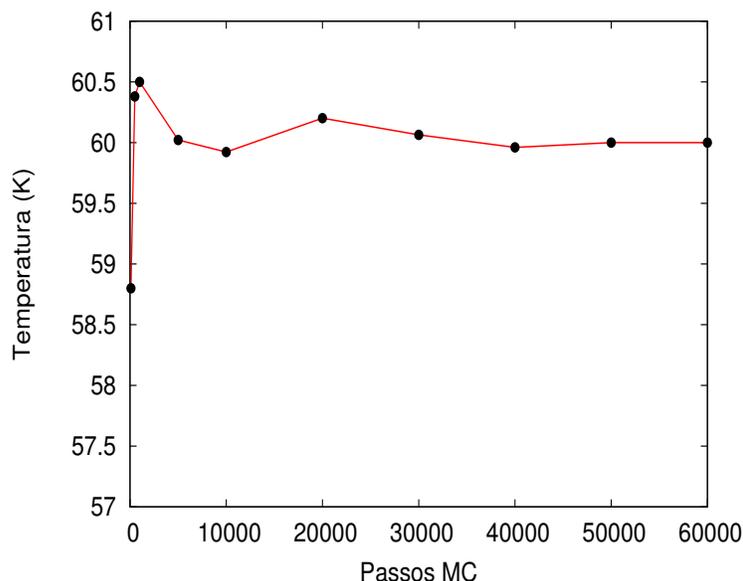


Figura 4.4: Curva de convergência da temperatura em função do número de passos de Monte Carlo a pressão $P = 3215$ bar.

$P = 3215$ bar como uma função do número de passos de Monte Carlo. Todas as simulações começaram da temperatura de coexistência determinada na figura (4.2). Os resultados desse estudo são apresentados na figura (4.4), que mostra a temperatura de coexistência para pressão de 3215 bar para 10 diferentes simulações feitas com o método q-dCCI. Podemos observar nesta figura que para simulação com número de passos de Monte Carlo igual ou maior que 40000, os resultados estão convergidos para $T = 59.88$ K. Esse resultado garante que o número de passos utilizados por nós é mais que suficiente para desprezar os efeitos produzidos pela dissipação de energia sobre nossos cálculos.

Para fornecer uma verificação quantitativa da concordância de nossos resultados com o experimento, comparamos diretamente os resultados q-dCCI com valores experimentais da pressão e temperatura, que podem ser verificados na referência [44]. Como podemos ver na tabela (4.2), nossos resultados mostram uma boa concordância com os dados experimentais.

Como último teste para o método q-dCCI, realizamos simulações com os métodos AS e RS para obter a temperatura de fusão do neônio para as pressões de 700 e 2000 bar. Os valores das energias livres de Helmholtz e Gibbs en-

$P(\text{bar})$	$T_{Exp}(K)$	$T_{q-dCCI}(K)$	$ T_{Exp} - T_{q-dCCI} /T_{Exp}$
629.03	33.144	33.101	0.0013
1355.20	41.530	41.554	0.0006
2027.63	48.497	48.596	0.0020
2653.57	54.513	54.716	0.0037
3243.72	59.874	60.14	0.0044

Tabela 4.2: Valores de pressão e temperatura da coexistência sólido-líquido experimental [44] e de simulações q-dCCI.

contradas utilizando o método AS para as fases sólida e líquida do neônio nas pressões de 700 e 2000 bar são apresentadas na tabela (4.3). Utilizando os resultados apresentados na tabela (4.3) para a energia livre de Gibbs, calculamos com o método RS a temperatura de fusão do neônio nestas duas pressões. Os resultados obtidos para energia livre de Gibbs com o método RS para as duas fases do neônio a pressão de $P = 700$ bar e $P = 2000$ bar são apresentados nas figuras (4.2) e (4.6), respectivamente.

	$T(K)$	$F(J/mol)$	$G(J/mol)$	$P(\text{bar})$
sólido	30	-2104.99 ± 0.40	-1175.87 ± 0.40	700
sólido	45	-2284.32 ± 0.53	228.51 ± 0.53	2000
líquido	40	-2519.21 ± 0.09	-1436.62 ± 0.09	700
líquido	52	-2681.41 ± 0.10	35.85 ± 0.10	2000

Tabela 4.3: Energia livre de Helmholtz e Gibbs para as fases sólida e líquida do neônio a pressão de 700 e 2000 bar.

Os valores que encontramos para as temperaturas de fusão utilizando o método RS são $T_f = 34.04$ K e $T_f = 48.57$ K para as pressões de $P = 700$ e $P = 2000$ bar, respectivamente. Através da figura (4.3) podemos verificar que as temperaturas de fusão encontradas com o método q-dCCI para essas pressões são $T_f = 34.06$ K e $T_f = 48.50$ K, respectivamente. Essa excelente precisão entre os dois métodos mostra que o método q-dCCI é uma ferramenta muito eficiente e precisa para o estudo do diagrama de fase de materiais em que a contribuição quântica desempenha papel importante.

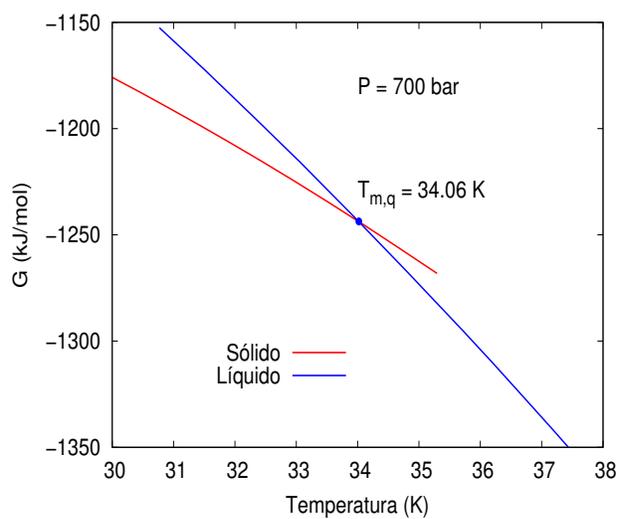


Figura 4.5: Temperatura de fusão do neônio a $P = 700$ bar.

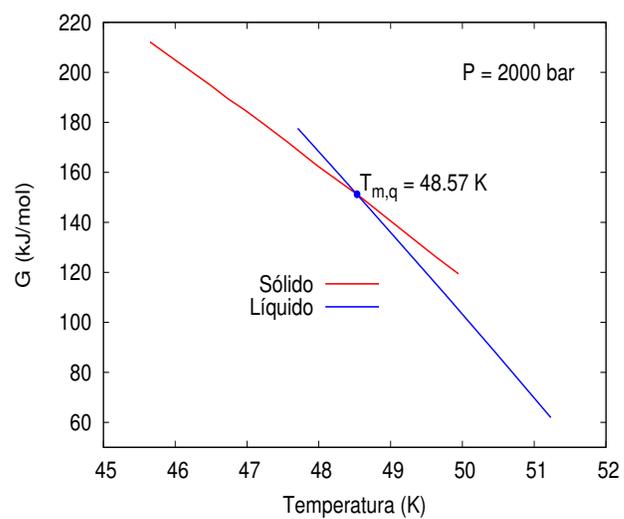


Figura 4.6: Temperatura de fusão do neônio a $P = 2000$ bar.

Capítulo 5

Estudo da coexistência de fase diamante-grafite

O estudo do diagrama de fase de sistemas físicos é de grande interesse tanto teórico como experimental, em várias áreas da física da matéria condensada. Esse interesse surge devido as drásticas mudanças que podem ocorrer nas propriedades físicas dos sistemas quando passam de uma fase para outra. Um exemplo deste tipo de mudança ocorre na transição de fase diamante-grafite, onde encontramos a passagem de um sólido com baixa condutividade e extrema dureza, para um semi-metal mole.

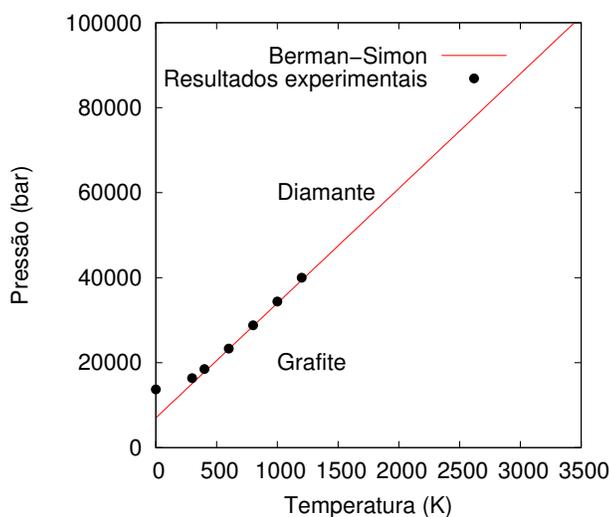


Figura 5.1: Curva de transição de fase diamante-grafite. Os pontos são resultados experimentais e a linha é uma extrapolação dos resultados experimentais apresentados na referência [64].

Na figura (5.1), apresentamos pontos experimentais para transição de fase diamante-grafite juntamente da extrapolação feita por Berman-Simon para altas temperaturas obtidos na referência [64]. Podemos observar nesta figura que para temperaturas inferiores a aproximadamente 500 K, acontece um desvio da extrapolação apresentado por Berman-Simon com relação aos pontos experimentais. Este comportamento é previsto pela terceira lei da termodinâmica e acontece na transição de fase diamante-grafite a temperaturas superiores a temperatura ambiente, devido a alta temperatura de Debye destes sistemas $T_{dia}^{Debye} = 1860$ K e $T_{graf}^{Debye} = 960$ K.

Neste capítulo apresentamos resultados para a curva de coexistência de fase diamante-grafite para temperaturas entre 200 e 2000 K, incluindo efeitos de ponto zero em nossos cálculos. Esses resultados reproduzem o comportamento quântico apresentado na figura (5.1) para a curva de coexistência de fase diamante-grafite. Nossas simulações foram realizados utilizando o método de Monte Carlo de integrais de trajetória juntamente dos métodos de cálculo de energia livre com sistema fora do equilíbrio apresentados no capítulo 3.

5.1 Detalhes Metodológicos

O carbono é o sexto elemento químico da tabela periódica, seus 6 elétrons ocupam os seguintes níveis de energia: $1s^2$, $2s^2$ e $2p^2$. Os dois elétrons em $1s^2$ estão fortemente ligados e por isso são chamados elétrons de caroço, enquanto os outros são chamados elétrons de valência. Na fase cristalina os elétrons de valência do carbono ficam nos orbitais $2s$, $2p_x$, $2p_y$ e $2p_z$, que são importantes na formação das ligações covalentes em materiais feitos de carbono. Uma vez que a diferença de energia entre o nível mais alto $2p$ e o nível $2s$ é pequena comparada com a energia de ligação química, a função de onda eletrônica para estes 4 elétrons pode ser vista como uma mistura entre seus orbitais. Portanto, podemos mudar a ocupação dos orbitais atômicos $2s$ e $2p$ de tal maneira que aumentamos a energia de ligação do átomo de carbono com seus vizinhos. A mistura do orbital atômico $2s$ e os orbitais atômicos $2p$ é chamada

de hibridização sp^n , onde n é o número de orbitais p que são hibridizados com o orbital s [48]. O carbono apresenta os três tipos de hibridização possíveis envolvendo os orbitais s e p são elas: sp , sp^2 e sp^3 . Essa característica não está presente em outros elementos químicos pertencentes a sua família, como o silício (Si) e o germânio (Ge), por exemplo. Os orbitais atômicos s e p da camada de valência destes elementos químicos se hibridizam apenas na forma sp^3 . A justificativa dessa diferença é atribuída ao fato do carbono ser o único desses três elementos químicos que possui apenas um orbital atômico interno a camada de valência. Uma consequência da falta dos outros tipos de forma de hibridização no silício e no germânio é vista na ausência de diversidade de materiais orgânicos feitos de átomos desses elementos químicos. Nas figuras (5.2) e (5.3) apresentamos o diagrama de fase do carbono e diferentes tipos de estruturas feitas de carbono, respectivamente. As características presentes no diagrama de fase assim como a diversidade de formas alotrópicas do carbono são consequência direta da capacidade que os átomos de carbono possui de hibridizar de diferentes formas.

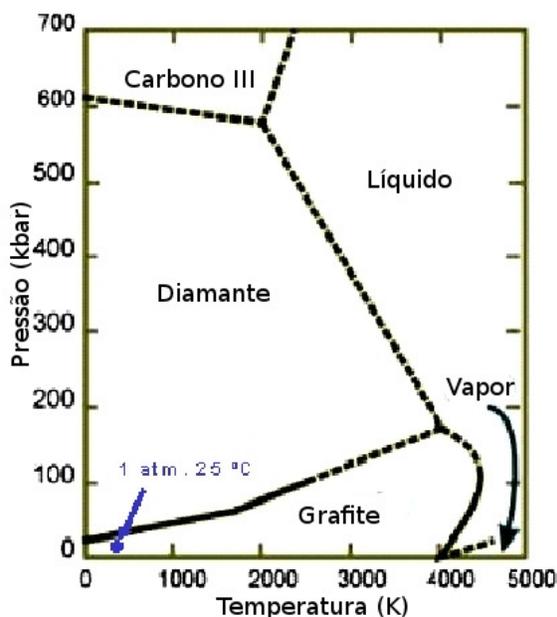


Figura 5.2: Diagrama de fase do carbono.

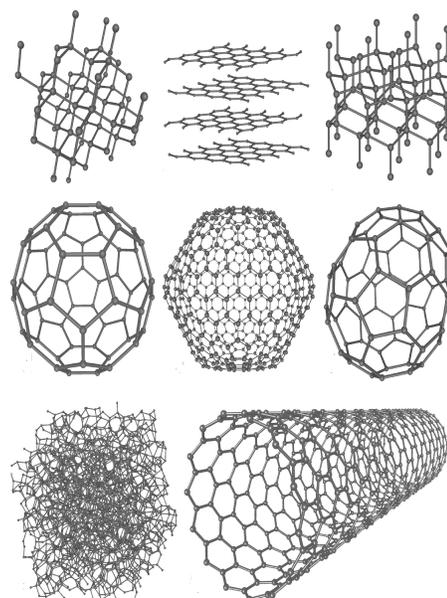


Figura 5.3: Formas alotrópicas do carbono.

O carbono apresenta duas fases cristalinas na natureza conhecidas pelos

nomes de diamante e grafite. A mais estável entre estas duas fases em condições ambiente é o grafite. O grafite tem a característica notável de ser capaz de produzir grande variedade de materiais a partir de sua forma básica, tais como: fibras extremamente fortes, lubrificantes, barreiras para gás, etc [47]. A rede do grafite é formada por sobreposição de redes hexagonais deslocadas, que interagem através de forças do tipo van der Waals. Os átomos de carbono nesta rede apresentam hibridização do tipo sp^2 e número de coordenação igual a três. A rede hexagonal do grafite pode ser vista na figura (5.4).

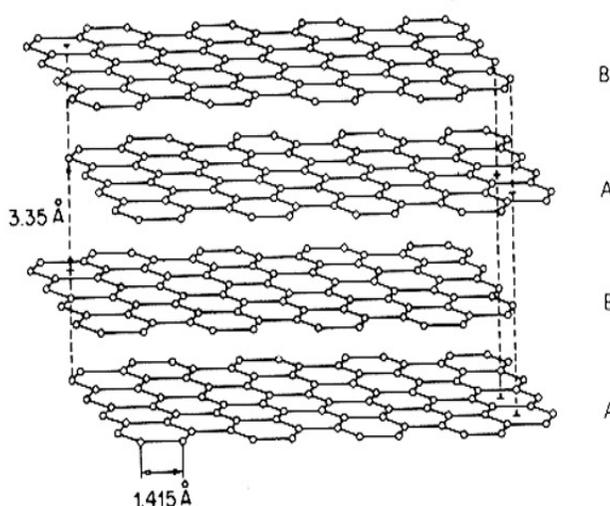


Figura 5.4: Rede hexagonal do grafite.

Como pode ser observado na figura (5.4), a rede do grafite é formada pela sequência de planos hexagonais na ordem $ABABABAB$. O espaçamento entre os planos hexagonais no grafite é da ordem de 0.335 nm, que é duas vezes maior que o espaçamento entre os átomos que estão na mesma camada 0.141 nm [47]. O grafite com essa configuração planar é o mais encontrado na natureza e recebe o nome de grafite hexagonal. Existe também na natureza outra forma de grafite menos estável com configuração do tipo $ABCABCABC$ conhecido como grafite romboédrico [47].

O diamante é uma substância relativamente mais simples, uma vez que possui estrutura e propriedades que são essencialmente isotrópicas, em contraste com a pronunciada anisotropia do grafite. A estrutura mais comum do dia-

mante é a cúbica, que é simplesmente referida como diamante. Esta estrutura é do tipo *zinc-blende* e pode ser vista como sendo duas redes fcc deslocadas, figura (5.5). Assim como o grafite, o diamante também possui uma estrutura menos estável que recebe o nome de diamante hexagonal. Esta estrutura possui basicamente as mesmas propriedades do diamante cúbico, sendo encontrada na natureza como o mineral *lonsdaleite* [47].

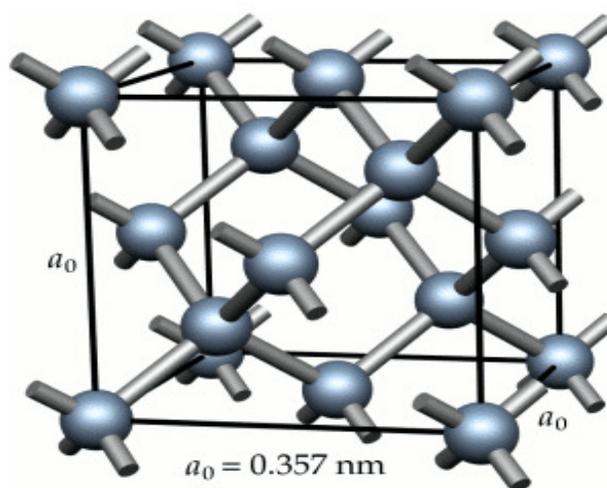


Figura 5.5: Rede cúbica do diamante.

A forma isotrópica do diamante possibilita este material apresentar características marcantes como: a maior condutividade térmica entre os sólidos à temperatura ambiente (cinco vezes a do cobre), transmitir luz do infravermelho ao ultra-violeta, ter um índice de refração muito elevado, ser extremamente resistente a radiação de nêutrons, ser o material mais duro conhecido, ter propriedades semicondutoras notáveis (sua constante dielétrica é a metade da do silício, a mobilidade por buracos é cinco vezes maior que a média de outros semicondutores, etc [47]). Os átomos de carbono no interior do diamante formam ligação do tipo sp^3 e possuem número de coordenação igual a 4.

Como mencionado no início deste capítulo, os sólidos de diamante e grafite possuem uma temperatura de Debye bastante elevada da ordem dos 1800 K. O alto valor dessa temperatura torna necessário um tratamento quântico do movimento dos átomos de carbono nestas estruturas, mesmo para temperatu-

ras acima das condições ambiente (300 K). A natureza da ligação covalente nesses sólidos, juntamente com a massa pequena do átomo de carbono, são os responsáveis pela alta energia de ponto zero dessas fases do carbono, e consequentemente, por suas altas temperaturas de Debye. Os efeitos quânticos presentes nesses sólidos devido a energia de ponto zero dos átomos, vêm sendo observado nas propriedades eletrônicas e na energia de vibração desses materiais [66–68].

Nas simulações para estudar a curva de coexistência de fase diamante-grafite incluímos os efeitos de ponto zero desses sólidos através do método PIMC. Nossos cálculos foram realizados com células computacionais contendo $N = 216$ átomos de carbono para cada uma das fases estudadas. A escolha da célula computacional contendo este número de átomos, foi feita buscando conciliar o efeito de tamanho sobre as médias termodinâmicas das variáveis de interesse e o tempo computacional gasto na simulação desses sistemas. Os métodos de simulação fora do equilíbrio utilizados para fazer o mapeamento da curva de coexistência de fase diamante-grafite na faixa de temperatura que vai de 200 à 2000 K, foram *adiabatic switching*(AS), *reversible scaling*(RS) e integração dinâmica de Clausius Clapeyron quântica (q-dCCI). Toda discussão sobre implementação e aplicação desses métodos dentro do formalismo de integral de trajetória é apresentado no capítulo 3 e nas referências [40] e [65]. O potencial utilizado por nós para modelar as interações entre carbono foi o AIREBO, desenvolvido por Stuart, Harrison e Tutein [51]. Detalhes sobre a origem e a forma deste potencial, assim como o porquê de sua escolha, podem ser vistos no apêndice D e nas referências [49, 51].

A utilização da aproximação primitiva para ação foi descartada em nossas simulações, devido à combinação da alta temperatura de Debye desses sólidos com o alto custo computacional associado a utilização do potencial AIREBO. Percebemos através de alguns testes utilizando a aproximação primitiva, que para faixa de temperatura dos pontos experimentais, gastaríamos muito tempo computacional para simular células com 216 átomos de carbono, com as interações modeladas através do potencial AIREBO. A solução encontrada por

nós para reduzir os custos computacionais foi ir além da aproximação primitiva quando fazemos a representação das matrizes densidade de alta temperatura. Para isso utilizamos a aproximação Li-Broughton, apresentada no capítulo 2, para descrever a ação desses sólidos de carbono.

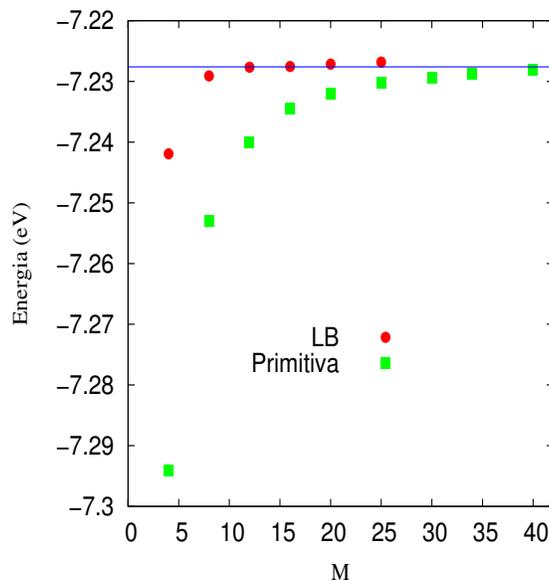


Figura 5.6: Energia total em função do número de réplicas do diamante para as aproximações primitiva e Li-Broughton da ação.

Na figura (5.6) apresentamos um estudo da convergência da energia total em função do número de réplicas, realizado com as aproximações primitiva e Li-Broughton. O sistema para qual fizemos este estudo foi o diamante a temperatura de 200 K e pressão de 4 GPa. O diamante foi escolhido sob essas condições, visto que foi a menor temperatura para a qual realizamos nossas simulações. Podemos observar na figura (5.6), que para um número de réplicas igual a $M = 12$, já conseguimos o valor convergido para a energia utilizando a aproximação Li-Broughton. Enquanto, para a aproximação primitiva é necessário $M = 40$, ou seja, mais que o dobro do número de réplicas para obter a mesma convergência.

É importante salientar, que mesmo com a aproximação Li-Broughton utilizando do cálculo das forças para determinar a ação do sistema (equação (2.31)), os ganhos computacionais com esta aproximação são reais quando comparado

a aproximação primitiva. Isto porque caso utilizássemos a aproximação primitiva teríamos problemas associados aos custos computacionais da amostragem e também com as flutuações do estimador da energia cinética devido ao elevado número de réplicas [10]. Particularmente o aumento das flutuações na energia cinética seria um grande problema, pois causaria o aumento das flutuações na energia total, o que afetaria a qualidade dos resultados obtidos com os métodos AS, RS e q-dCCI. A única solução para continuar usando a aproximação primitiva, sem sofrer com as flutuações nas médias termodinâmicas da energia, seria utilizar o estimador virial, mas isso iria também requerer o cálculo da derivada do potencial [10]. Utilizar a derivada do potencial para otimizar o tempo computacional é o que é feito quando aplicamos a aproximação Li-Broughton. Portanto, a partir dos resultados apresentados na figura (5.6), podemos concluir que existe um ganho no tempo computacional quando fazemos o uso da aproximação Li-Broughton no cálculo da ação neste problema.

5.2 Cálculo da energia livre

Determinada qual a aproximação utilizada no cálculo da ação e o número de réplicas empregado para temperatura mais baixa atingida por nossas simulações, podemos passar para o cálculo da curva de transição de fase diamante-grafite utilizando o método q-dCCI. Como vimos no capítulo 4, para se determinar a curva de coexistência de fases utilizando esse método, é necessário ter o conhecimento prévio de um ponto na curva de coexistência de fase da substância. Este ponto pode ser determinado através de simulações realizadas com os métodos AS e RS. Assim como no estudo da curva de fusão do neônio, utilizamos primeiramente o método AS para determinar as energias livre de Helmholtz de cada fase. A partir das energias livre de Helmholtz calculamos as energias livre de Gibbs e as utilizamos no método RS para determinar um ponto sobre a curva de coexistência de fases no diagrama P-T do carbono.

Nas simulações com o método AS, utilizamos o cristal de Einstein como sistema de referência tanto para o diamante quanto para o grafite. A escolha do

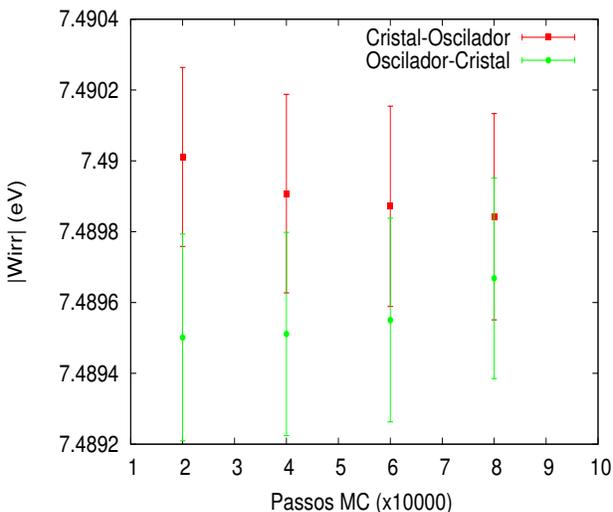


Figura 5.7: Valor médio do módulo do trabalho irreversível (W_{irr}) em função do número de passos de Monte Carlo no diamante.

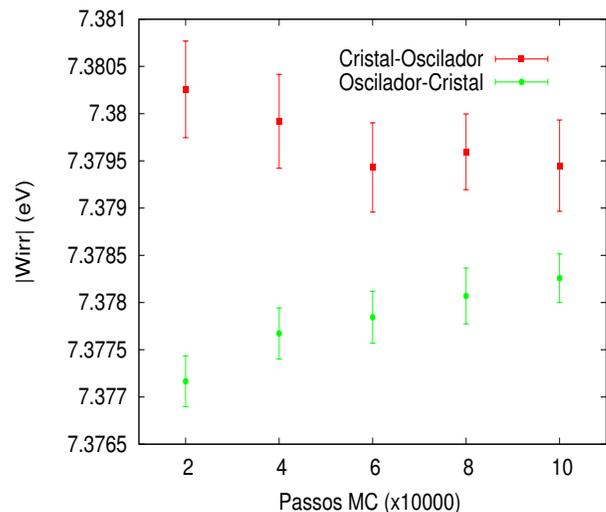


Figura 5.8: Valor médio do módulo do trabalho irreversível (W_{irr}) em função do número de passos de Monte Carlo no grafite.

crystal of Einstein as a reference system for the solid phase is due to the easy numerical and analytical treatment of the same [40, 65]. The frequencies adopted for the Einstein crystals used as reference systems for diamond and graphite were 1400 cm^{-1} and 530 cm^{-1} , respectively. These frequency values were chosen based on the phonon spectra, determined for each of the systems from the harmonic approximation [71] using the AIREBO potential for computational cells with 216 atoms. As done in the reference [40], the AS method was applied with the system initially in thermodynamic equilibrium. In our simulations, we used 4×10^4 Monte Carlo steps to equilibrate the systems. The mapping of one system to the other by the AS method was performed through a linear variation of the coupling parameter λ .

Since the AS is a method that obtains its results using equilibrium processes, it was necessary to study the convergence of the calculated work as a function of the number of Monte Carlo steps to ensure correct results. We performed this study for diamond and graphite at 300 K, the results are presented in figures (5.7) and (5.8). Each point calculated in this figure was obtained through 10 independent simulations, making-se

o processo de ida ou volta do sistema de referência. Os resultados apresentados na figura (5.7) mostram que, no caso do diamante 10 simulações independentes, envolvendo processos de ida e volta, de 40000 passos de Monte Carlo cada uma, são suficiente para obter-se a convergência. Os resultados na figura (5.8) mostram que para o grafite é necessário utilizar 80000 passos de Monte Carlo para este mesmo número de simulação independentes. Portanto, para nossos estudos com o diamante e o grafite, foram utilizados 80000 passos de Monte Carlo para garantir total confiabilidade em nossos resultados obtidos pelo método AS.

Nossos resultados obtidos com AS para energia livre de Helmholtz são apresentados na tabela (6.1). A partir dos valores calculados para energia livre de Helmholtz, determinamos a energia livre de Gibbs somando a contribuição da pressão vezes o volume, da seguinte forma $G = F + PV$.

	$T(K)$	$F(eV)$	$G(eV)$	$P(GPa)$
Diamante	300	-7.22936 ± 0.00020	-7.08730 ± 0.00020	4
Diamante	600	-7.24454 ± 0.00018	-7.06700 ± 0.00018	5
Diamante	600	-7.24299 ± 0.00019	-6.96076 ± 0.00019	8
Diamante	835	-7.27141 ± 0.00016	-7.05822 ± 0.00016	6
Diamante	1200	-7.337458 ± 0.000092	-7.05312 ± 0.000092	8
Grafite	300	-7.28561 ± 0.00018	-7.08232 ± 0.00018	4
Grafite	600	-7.31985 ± 0.00014	-7.06646 ± 0.00014	5
Grafite	600	-7.31041 ± 0.00011	-6.91709 ± 0.00011	8
Grafite	835	-7.36269 ± 0.00017	-7.06056 ± 0.00017	6
Grafite	1200	-7.45051 ± 0.00027	-7.05213 ± 0.00027	8

Tabela 5.1: Energia livre de Helmholtz e Gibbs para o diamante e grafite a diferentes pressões.

Utilizando os valores da energia livre de Gibbs apresentados na tabela (6.1), fizemos cálculos com RS para determinar o comportamento dessa energia em função da temperatura para as pressões de 4, 5, 6 e 8 GPa. Nossas simulações com RS foram feitas considerando uma variação linear do parâmetro de acoplamento λ com um incremento igual a $\Delta\lambda = 10^{-5}$ por passo de Monte Carlo. Inicialmente aplicamos o método RS para estudar os efeitos da temperatura sobre a energia livre de Gibbs do diamante e do grafite. Nas figuras (5.9) e (5.10) apresentamos os resultados de Monte Carlo clássicos e PIMC para a

energia livre de Gibbs em função da temperatura a uma pressão de 8 GPa para o diamante e grafite, respectivamente.

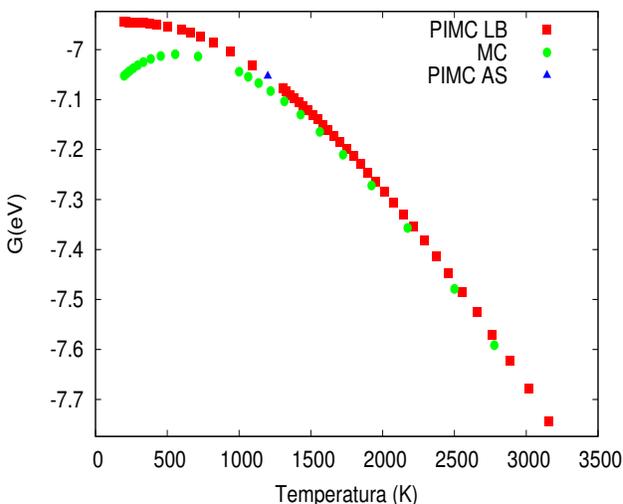


Figura 5.9: Energia livre em função da temperatura para o diamante à $P = 8$ GPa

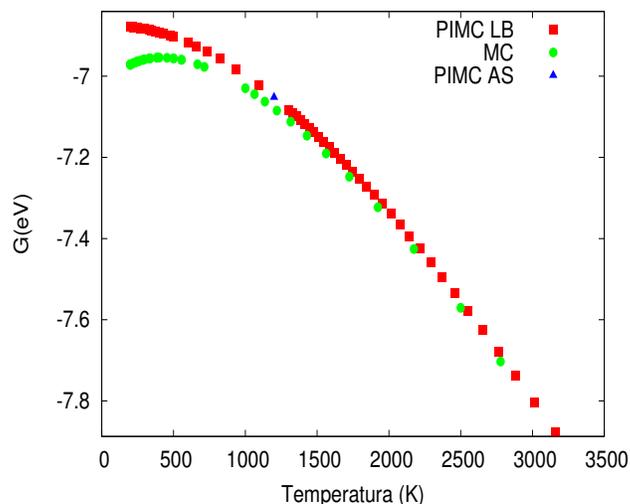


Figura 5.10: Energia livre em função da temperatura para o grafite à $P = 8$ GPa

Podemos observar nas figuras que para temperaturas acima de 1500 K os resultados clássicos e quânticos são muito próximos, como era esperado. Entretanto, podemos observar que para temperaturas mais baixas a concordância entre as descrições clássica e quântica vai gradualmente desaparecendo. De maneira que para temperaturas inferiores a aproximadamente 500 K, temos comportamentos bastante distintos para as curvas de energia livre de Gibbs obtidas através de simulações feitas com PIMC e Monte Carlo clássico. Nesta faixa de temperatura a energia livre de Gibbs calculada com Monte Carlo clássico começa a decrescer, enquanto os valores obtidos para esta energia com método PIMC continua crescendo lentamente. O comportamento decrescente da energia livre de Gibbs obtida com Monte Carlo clássico para temperaturas abaixo de 500 K implica em sistemas com entropia negativa, ou seja, em resultados não físicos para grandezas termodinâmicas derivadas desta energia livre de Gibbs. Os valores negativos que podem ser encontrados para a entropia obtida de resultados de Monte Carlo clássico são uma indicação do porquê da extrapolação de Berman-Simon deixar de descrever os resultados

experimentais nesta faixa de temperatura.

As diferenças de comportamento observado entre os resultados clássicos e quânticos nas figuras (5.9) e (5.10) para temperaturas inferiores a 500 K são consequência do aumento dos efeitos quânticos no grafite e no diamante devido a diminuição da temperatura. Esses efeitos também podem ser observados na forma como a derivada da pressão em função da temperatura se comporta na região de coexistência nesta faixa de temperatura, figura (5.1). Sabemos que os efeitos quânticos sobre grandezas termodinâmicas são consequência da terceira lei da termodinâmica, que diz que a variação da entropia de uma substância pura deve ir a zero quando a temperatura vai a zero [38]. Portanto, o comportamento visto nas curvas de energia livre de Gibbs do diamante e do grafite e na curva de coexistência de fase diamante-grafite são consequência direta desta lei. Como as simulações com Monte Carlo clássico não descrevem o comportamento imposto pela terceira lei, elas não conseguem reproduzir a física contida na curva da energia livre de Gibbs nessa faixa de temperatura. O mesmo pode ser argumentado para a extrapolação feita por Berman-Simon da curva de coexistência de fase diamante-grafite.

Do ponto de vista microscópico, as discrepâncias que acontecem entre as curvas clássicas e quânticas da energia livre de Gibbs nas figuras (5.9) e (5.10) são devido ao aumento da energia de ponto zero dos átomos de carbono. Essa energia torna-se importante quando a temperatura diminui o suficiente para deixar os efeitos anarmônicos visíveis na energia de vibração dos átomos na rede. Para o caso do diamante e do grafite esses efeitos são bastante relevantes a temperaturas da ordem de 500 K devido a alta temperatura de Debye desses materiais. A energia de ponto zero do diamante é maior do que a do grafite. Isto é consequência da diferença de hibridização presente nos átomos de carbono nestas duas estruturas. A hibridização dos átomos de carbono no diamante é do tipo sp^3 por isso fazem quatro ligações covalentes. Estas ligações confinam esses átomos nas três direções espaciais nesta rede. Já os átomos de carbono no grafite têm hibridização sp^2 e fazem três ligações covalentes, uma a menos que os átomos do diamante. As ligações covalentes dos átomos

de grafite são todas feitas no mesmo plano. Portanto, os átomos de carbono nesta estrutura de rede estão sujeitos a um confinamento físico menor e consequentemente possuem menor energia de ponto zero. Este resultado pode ser observado na energia cinética dos átomos de carbono estimada com PIMC apresentada na tabela (5.2) para cada uma destas estruturas. O método de Monte Carlo clássico é incapaz de contabilizar a energia de ponto zero quando faz o cálculo das médias termodinâmicas por isso não faz distinção entre as energia cinéticas dos átomos de carbono no diamante e no grafite.

Temperatura (K)	E_k^D (eV)	E_k^G (eV)	ΔE_k
200	0.10417 ± 0.00026	0.09343 ± 0.00021	0.01074
300	0.10651 ± 0.00023	0.09800 ± 0.00015	0.00851
400	0.11017 ± 0.00022	0.10332 ± 0.00019	0.00685
500	0.11484 ± 0.00016	0.10995 ± 0.00018	0.00489

Tabela 5.2: Energia cinética do diamante (E_k^D) e do grafite (E_k^G) para diferentes temperaturas e pressão de 4 GPa.

Para termos uma ideia da importância da contribuição da energia de ponto zero nos cálculos para temperaturas abaixo de 500 K, vejamos os resultados para a energia cinética de simulações clássicas e quânticas do diamante sob pressão de 4 GPa nesta temperatura. Sob estas condições temos que o resultado clássico é 0.06463 eV, enquanto o valor encontrado utilizando o método PIMC foi 0.11509 eV cerca de quase o dobro do valor clássico. Essa diferença entre os valores clássicos e quânticos cresce com a diminuição da temperatura do sistema, fazendo os resultados clássicos cada vez mais incorretos conforme decrescemos a temperatura. Podemos observar isso claramente na figura (5.11) onde apresentamos a curva da energia cinética em função da temperatura para o diamante á 4 GPa, calculada utilizando a distribuição clássica e o método PIMC. É importante lembrar que apenas parte da energia de ponto zero está presente na energia cinética, visto que se quiséssemos contabilizá-la inteiramente deveríamos considerar a energia total do sistema.

Vimos no capítulo anterior que através de simulações feitas com o método RS para energia livre de Gibbs é possível determinar a temperatura em que

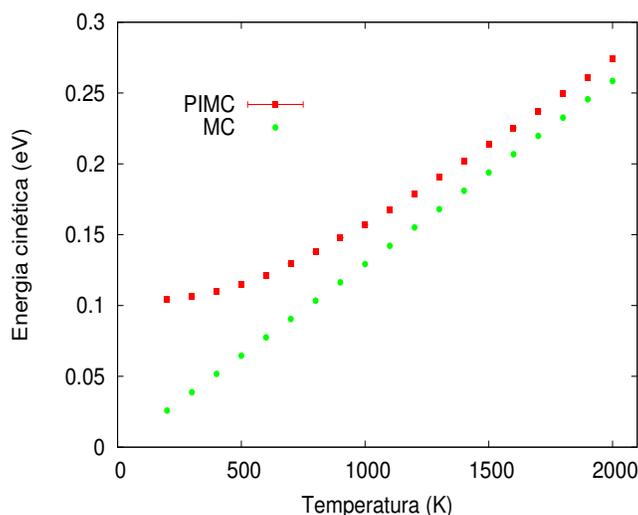


Figura 5.11: Energia cinética em função da temperatura do diamante á $P = 4$ GPa.

ocorre a transição entre as fases. Na figura (5.12) apresentamos as curvas das energias livre de Gibbs do diamante e do grafite em função da temperatura para a pressão de 4 GPa a fim de determinar a transição de fase entre grafite e diamante. Estes cálculos começaram com os sistemas a temperatura de 300 K e foram até a temperatura de 500 K. O ponto de cruzamento das duas curvas de energia livre representa a temperatura de coexistência de fase do diamante com grafite $T_{coex} = 381.7$ K.

O erro na temperatura de transição de fase pode ser estimado considerando os erros das energias livres de Helmholtz do diamante e do grafite provenientes das simulações com o método AS. Através desses erros obtemos dois valores diferentes para a energia livre de Gibbs destes sólidos a pressão de 4 GPa. Utilizando esse valores para fazer simulações com o método RS obtemos dois pares de curvas paralelas da energia livre de Gibbs em função da temperatura para cada um destes sistemas. Na figura (5.13) apresentamos estas curvas de energia dando ênfase a região em que elas se cruzam. É possível visualizar nesta figura que existem duas intersecções que criam limites para os valores de temperatura nos quais estas duas fases podem coexistir. Estas temperaturas são 374.86 K e 388.16 K, entre elas é possível ocorrer transição do diamante para o grafite e vice-versa espontaneamente. Portanto, a temperatura de coe-

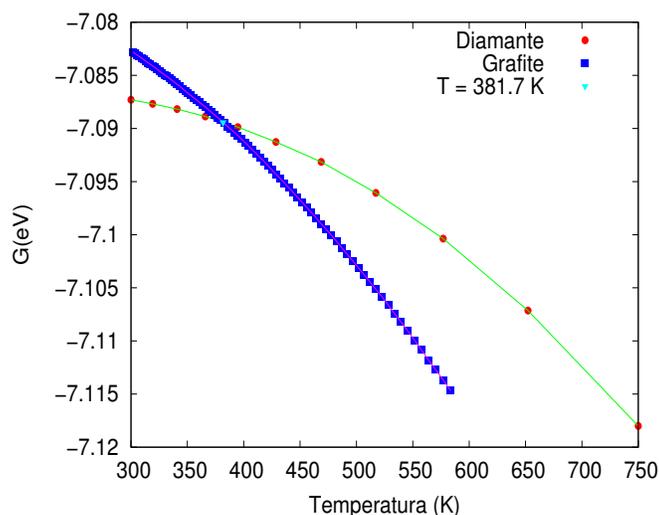


Figura 5.12: Temperatura de transição de fase diamante-grafite à $P = 4$ GPa.

xistência diamante-grafite na pressão de 4 GPa levando em consideração esses erros deve ser escrita da seguinte forma $T_{coex} = (381.7 \pm 6.8)K$.

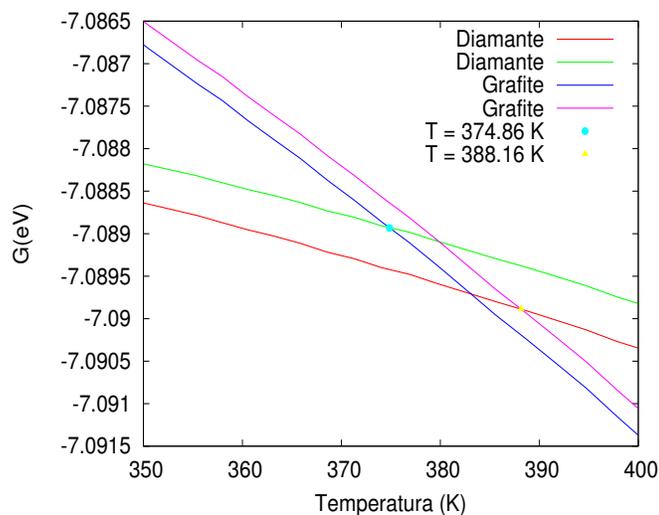


Figura 5.13: Erro na temperatura de transição de fase diamante-grafite à $P = 4$ GPa.

A partir da temperatura e pressão determinada para coexistência de fase do diamante com grafite podemos aplicar o método q-dCCI [65] para fazer o cálculo da curva de coexistência de fase no limite de baixas temperatura. Na figura (5.14), apresentamos resultados para esta curva de coexistência utilizando

os métodos de Monte Carlo de integrais de trajetória e Monte Carlo clássico. A parte da curva calculada utilizando o método Monte Carlo de integrais de trajetória foi iniciada a partir da temperatura de coexistência determinada na figura (5.12) para pressão de 4 GPa. Os cálculos clássicos foram feitos a partir da condição de coexistência 1194.08 K e 8 GPa. Esta foi determinada utilizando os métodos *adiabatic switching* e *reversible scaling* em conjunto das simulações de Monte Carlo clássico. Detalhes destes cálculos são apresentados no apêndice E. Na figura (5.14) estão presentes também os resultados experimentais juntamente da extrapolação para altas temperaturas apresentados na referência [64].

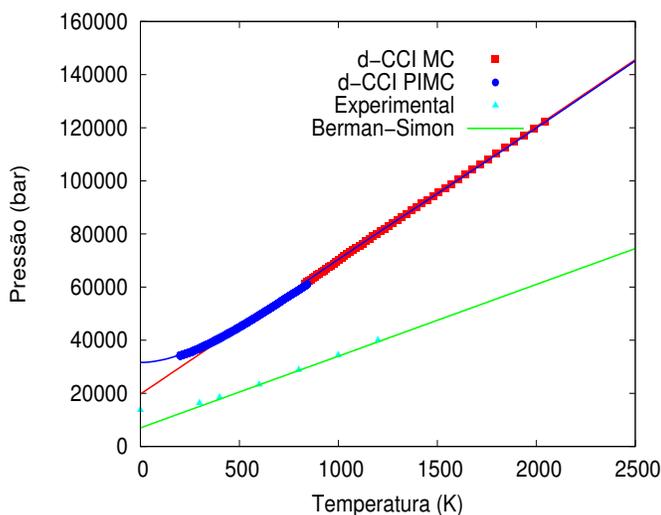


Figura 5.14: Curva de coexistência de fase dimante-grafite no domínio P-T. Os círculos sólidos são resultados PIMC e os triângulo sólido são resultados experimentais [64].

Podemos observar na figura (5.14) que para altas temperaturas existe uma boa concordância entre os resultados obtidos com MC clássico e os resultados obtidos com Monte Carlo de integrais de trajetória. Esta concordância demonstra que nossos resultados simulacionais apresentam coerência dentro do que oferece o potencial interatômico AIREBO. Entretanto, conforme diminui a temperatura é possível observar o afastamento dos resultados obtidos com Monte Carlo de integrais de trajetória da curva que extrapola os resultados de simulação clássicas. Um comportamento similar é observado nos pontos expe-

rimentais com relação a curva de extrapolação determinada por Berman-Simon na referência [64].

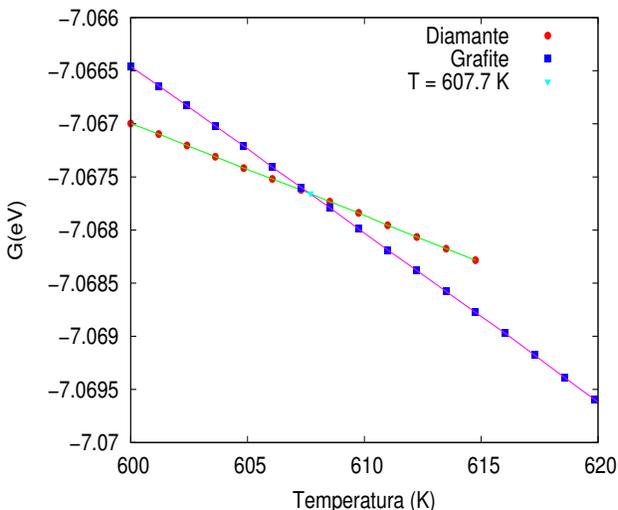


Figura 5.15: Temperatura de transição de fase diamante-grafite à $P = 5$ GPa.

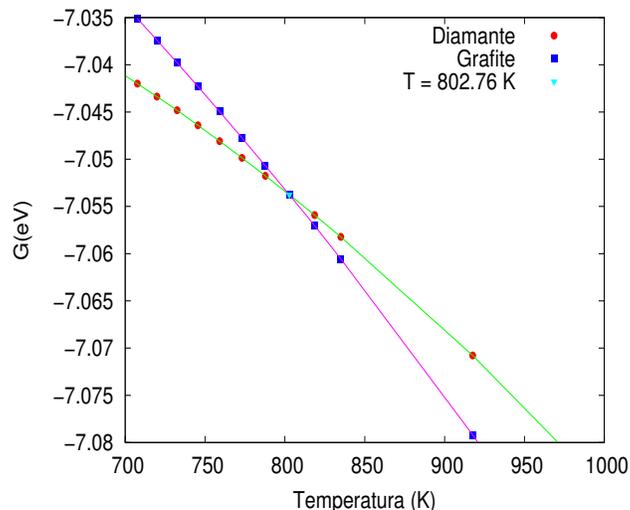


Figura 5.16: Temperatura de transição de fase diamante-grafite à $P = 6$ GPa.

O desvio dos pontos experimentais e de PIMC das suas respectivas curvas de extrapolação do limite clássico, acontece devido ao aumento dos efeitos quânticos nas redes cristalinas do diamante e do grafite. Podemos comparar e observar com maiores detalhes os comportamentos físicos nestes dois conjuntos de pontos analisando a figura (5.14) para um intervalo menor de temperatura. Com este intuito apresentamos na figura (5.17) a curva de coexistência de fases diamante-grafite para a faixa de temperatura que vai de 0 a 850 K. Nesta figura apresentamos também resultados de simulações obtidos para temperatura de coexistência diamante-grafite com os métodos AS e RS para pressões de 5 e 6 GPa. Os valores das temperaturas e das energias livre de Gibbs calculadas com o método AS que foram utilizadas nas simulações feitas com o método RS estão dispostas na tabela (5.2). As curvas para as energias livre de Gibbs juntamente das temperaturas de coexistência obtidas com o método RS são apresentadas nas figuras (5.15) e (5.16). Nestas figuras temos que as temperaturas de coexistência de fase são 607.7 K e 802.76 K para as pressões de 5 GPa e 6 GPa, respectivamente.

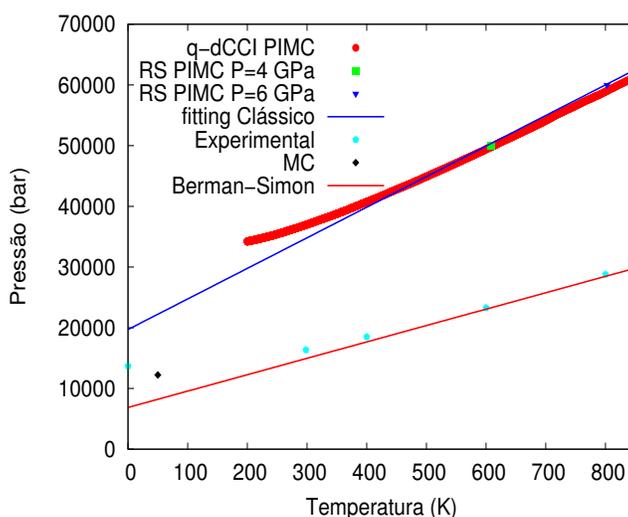


Figura 5.17: Curva de coexistência de fase dimante-grafite entre 200 e 850 K.

Podemos observar na figura (5.17) que tanto nossos resultados quanto os resultados experimentais começam a desviar dos seus respectivos limites clássicos para temperaturas inferiores a aproximadamente 500 K. Este comportamento é similar ao encontrado nas curvas clássicas e quânticas da energia livre de Gibbs em função da temperatura apresentada nas figuras (5.9) e (5.10). Nestas figuras os resultados clássicos começam a apresentar comportamento diferente dos resultados quânticos justamente para esta faixa de temperatura. Assim como os cálculos clássicos apresentados nessas figuras não conseguem fazer a descrição destes sistemas nessas temperaturas, as extrapolações dos resultados clássicos falham quando descrevem a transição de fase. Isto acontece porque a física clássica não consegue descrever os movimentos dos átomos de carbono no diamante e no grafite nessas temperaturas, devido o aumento da importância da energia de ponto zero nesses movimentos. Nossos resultados de PIMC na figura (5.17) chamam a atenção por conseguir fazer uma descrição qualitativa da curva de coexistência de fase diamante-grafite nesta faixa de temperatura. Os resultados de PIMC reproduzem o comportamento quântico característico desta curva conforme é esperado pela terceira lei da termodinâmica.

Embora nossos resultados descrevam toda a física contida na transição de fase diamante-grafite nos limites de alta e baixa temperatura, eles não descre-

vem de forma quantitativa esta transição. Como podemos observar na figura (5.14) nossos resultados superestimam as temperaturas e pressões que ocorrem as transições de fase. Podemos observar claramente nesta figura que existe uma diferença entre as inclinações das retas que extrapolam as curvas de coexistência de fases experimental e a obtida em nossas simulações. Basicamente o coeficiente angular da reta que faz o ajuste dos resultados experimentais é menor do que o da reta que faz o ajuste dos resultados de simulação. Essas diferenças presentes nos valores das pressões e temperaturas de coexistência e nos coeficientes angulares das duas curvas de extrapolação estão diretamente ligadas ao potencial utilizado para fazer a modelagem dos sistemas. Como mencionado no início deste capítulo o potencial AIREBO não foi desenvolvido para fazer estudo de sistemas *bulk* em matéria condensada, mas para estudar sistemas hidrocarbonetos.

Os valores superestimados das temperaturas e pressões de coexistência na região de baixa temperatura na figura (5.14) não são devido apenas ao potencial utilizado. Como podemos observar na figura (5.17), caso fosse feita uma extrapolação da curva de coexistência obtida de simulações com Monte Carlo de integrais de trajetória encontraríamos uma pressão da ordem de aproximadamente 3.4 GPa para temperatura de 0 K. Entretanto, quando fazemos uma extrapolação dos resultados obtidos através das nossas simulações clássicas ou calculamos a transição de fase do sistema clássico a baixa temperatura através de valores da entalpia encontramos aproximadamente 1.9 e 1.223 GPa, respectivamente. Estes valores estão bem mais próximos do resultado experimental que é de 1.35 GPa. Isto acontece, pois o potencial AIREBO utiliza dados empíricos na sua parametrização, portanto, os efeitos quânticos já estão de alguma forma incluídos. A inclusão dos efeitos quânticos no potencial AIREBO dessa maneira gera uma dupla contagem destes efeitos quando fazemos simulações com o método de Monte Carlo de integrais de trajetória. Maiores detalhes do cálculo feito envolvendo a entalpia para o diamante e grafite a baixas temperaturas são apresentados no apêndice E.

A discrepância que acontece entre a extrapolação clássica e os resultados do

método q-dCCI para temperaturas superiores a 600 K na figura (5.17) são consequências do acúmulo de erros devido os efeitos dissipativos do método. Essa magnitude de erros não está presente no valor da temperatura de coexistência calculada com os métodos AS e RS para pressão de 6 GPa. Isto acontece porque o caminho termodinâmico feito pelo método RS para determinar essa temperatura de transição de fase é muito menor que o caminho percorrido pelo método q-dCCI até chegar a pressão de 6 GPa. Na figura (5.18) apresentamos resultados de simulações realizadas com o método q-dCCI para a temperatura de coexistência e de suas respectivas barras de erros $T_{coex} = (381.7 \pm 6.5)$ a pressão de 4 GPa. Nesta figura podemos observar os efeitos das condições iniciais sobre os pontos pertencentes a curva de coexistência assim como a precisão de nossos resultados.

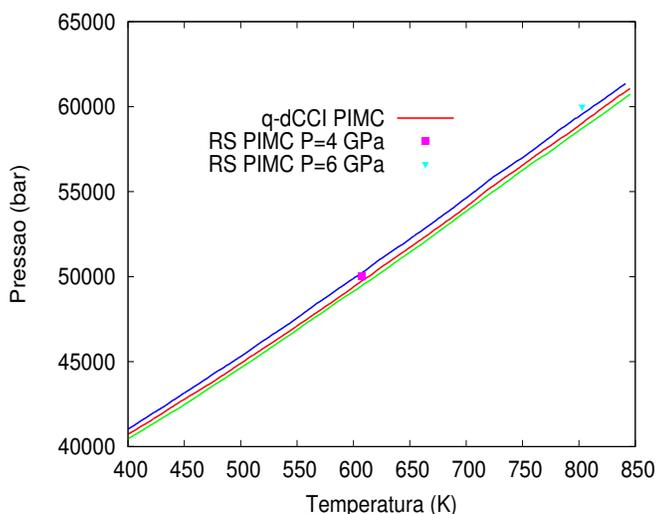


Figura 5.18: Efeito dos erros na condição inicial de coexistência sobre os resultados do q-dCCI.

Na figura (5.18) fica perceptível que as curvas de coexistências calculada com o método q-dCCI a partir da temperatura $T_{coex} = (381.7 \pm 6.5)$ não passa pela temperatura de coexistência determinada com os métodos AS e RS para pressão de 6 GPa. O erro cometido pelo método q-dCCI na determinação da temperatura de coexistência de fases nesta pressão é de 1.2%. Uma forma de melhorar nossos resultados seria realizar o processo de integração mais lentamente, entretanto para fazer os cálculos apresentados neste trabalho utilizamos

todos os recursos computacionais disponíveis quando fizemos as simulações com $\Delta\lambda = 10^{-5}$. Outra forma mais acessível de melhorar nossos resultados seria fazendo um outro cálculo com o método q-dCCI até a pressão de 6 GPa a partir do ponto de coexistência determinada para pressão de 5 GPa. Nosso resultado sairia da interpolação da curva obtida deste cálculo com o resultados apresentados na figura (5.17). Esse resultado forneceria uma estimativa mais precisa da curva de coexistência de fase diamante-grafite nesta faixa de temperaturas. Entretanto como queríamos apenas estudar o comportamento para temperaturas inferiores a 600 K não realizamos esses cálculos ainda.

Capítulo 6

Estudo das propriedades termodinâmicas do grafite e do grafeno sob pressão

Como vimos no capítulo anterior, o grafite é um material que possui alto grau de anisotropia estrutural. Ele é um sólido formado por camadas compostas de redes hexagonais, onde a estrutura mais estável tem empilhamento do tipo *ABABAB*. Nestas redes hexagonais os átomos de carbonos são mantidos próximos por fortes ligações covalentes, sendo a distância interatômica igual a 1.42 Å. Já as ligações entre camadas são fracas do tipo van der Waals, o que resulta num distanciamento entre planos de carbono da ordem de 3.35 Å, mais que o dobro da distância entre vizinhos no mesmo plano [47].

Experimentos realizados nos últimos anos envolvendo as técnicas de raio-X [72] e espectroscopia Raman [73] com grafite sobre alta pressão mostraram resultados interessantes para as propriedades físicas desse material. Os resultados de raio-X detectaram uma possível transição estrutural no grafite em função da pressão aplicada [72]. Os experimentos com espectroscopia Raman mostram comportamentos diferentes para as frequências de vibração dos fônons restritos às camadas e fônons que se propagam no *bulk* em função da pressão [73]. Esses comportamentos observados para o arranjo cristalino e o movimento dos átomos de carbono no grafite em função da pressão têm sido atribuídos à maneira como este sólido anisotrópico responde a pressão aplicada nas diferentes direções. Tendo em vista que o grafite é um material bastante

versátil com razoável aplicação tecnológica, a possibilidade de descoberta de novas propriedades ligadas a esse material sobre condições extremas de pressão motivou o aparecimento de alguns trabalhos teóricos e experimentais ligados a esse assunto [74–78].

A fraca ligação existente entre as camadas do grafite, possibilitou o isolamento de uma camada no ano de 2004, pelo simples processo de esfoliação do grafite [79]. Essa camada isolada de grafite recebeu o nome de grafeno. O grafeno é um sólido que possui características de sistema *bulk* com duas dimensões. Seu estudo tem conduzido a muitos avanços na física do estado sólido, visto que parece possuir propriedades mais interessantes do que o *bulk* de grafite. Algumas pesquisas recentes mostram resultados interessantes para física fundamental como efeito Hall quântico a temperatura ambiente [80], elétrons que se comportam como férmions de Dirac no grafeno, imitando partículas relativísticas [81]. Devido às suas propriedades intrínsecas, o grafeno tem sido sugerido como um forte candidato para uma ampla variedade de aplicações no domínio da eletrônica e na composição de novos materiais [80].

Como consequência do grande interesse na aplicação tecnológica do grafeno em nanoeletrônica [82, 83], recentemente têm sido realizados também estudos desse material sob alta pressão [84]. Esses estudos são de extrema relevância para o grafeno devido a dependência prevista para o *gap* eletrônico com a tensão e também devido ao fato que alguns materiais relacionados ao grafeno são intrinsecamente tensionados como consequência da presença de substrato, por exemplo, o grafeno crescido epitaxialmente sobre *SiC* [85]. A possibilidade de utilizar o grafeno como um sensor de tensão ultra-sensível também tem sido sugerida [86]. Portanto, o estudo de grafeno a alta pressão, tem o potencial para desenvolver uma componente importante na caracterização e compreensão desse material notável, como foi feito nos casos do nanotubos de carbono e dos fulerenos [87–89].

Neste capítulo estudamos os efeitos quânticos nas propriedades termodinâmicas do grafite e do grafeno sob alta pressão utilizando o método de Monte Carlo de integrais de trajetória e o potencial AIREBO. Inicialmente analisamos o com-

portamento do grafite e do grafeno descritos pelo potencial AIREBO em função da pressão. Nesta parte do capítulo comparamos os valores dos parâmetros de rede do grafite obtido com simulação computacional para diferentes pressões com resultados experimentais apresentados nas referências [72, 73]. Logo após estudamos sistematicamente as curvas de energia total, cinética e potencial do grafite e do grafeno em função da temperatura sob diversas pressões. Observamos comportamento não clássicos para essas energias em função da pressão aplicada para temperaturas inferiores a aproximadamente 1000 K. Na parte final deste capítulo, apresentamos resultados de simulações feitas para determinar a energia livre de Gibbs, entropia e o calor específico do grafeno em função da temperatura para três valores diferentes de pressão. É importante salientar que as curvas para a entropia e o calor específico foram obtidas através de derivação direta da curva de energia livre de Gibbs calculadas com o método RS.

Resultados

Nossas simulações foram realizadas utilizando o potencial AIREBO desenvolvido para tratar ligações covalentes em sistemas de carbono e hidrocarbonetos em geral [51]. O potencial AIREBO foi escolhido por possuir interação do tipo van der Waals que consegue fazer descrição de maneira satisfatória das interações entre planos de grafeno. Consideramos em nossas simulações, células computacionais de grafeno e grafite formados por 36 e 216 átomos de carbono, respectivamente. Tendo em vista o número de partículas e o custo computacional para fazer uso do potencial AIREBO com Monte Carlo de integrais de trajetória, utilizamos novamente a aproximação desenvolvida por Li e Broughton para descrever nossas matrizes densidades de alta temperatura. Realizamos nossas simulações até a pressão de 20 GPa consideramos essas matrizes com a temperatura fixa de MT igual a 3200 e 4000 K para os sólidos de grafite e grafeno, respectivamente. Para esses valores de MT temos que o número de réplicas utilizado para simular o grafite e o grafeno a uma

temperatura de 200 K foi 16 e 20 réplicas, respectivamente.

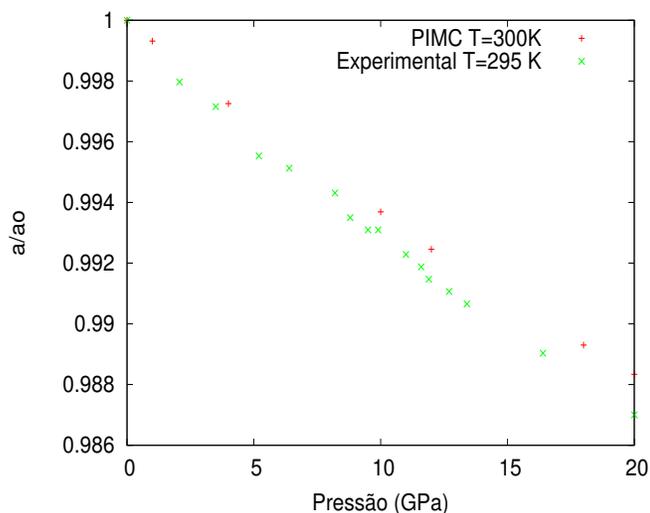


Figura 6.1: Comportamento do parâmetro de rede relativo (a/a_0) no grafite em função da pressão. Os pontos em vermelho são resultados de PIMC e os pontos em verdes são resultados experimentais da referência [72].

Inicialmente analisamos o comportamento do potencial AIREBO para fazer a descrição do grafite em condições extremas de pressão. Nesta análise determinamos o comportamento das razões dos parâmetros de rede a/a_0 e c/c_0 do grafite em função da pressão. Nossas simulações foram realizadas com o grafite em equilíbrio térmico com reservatório à temperatura de 300 K. As constantes a_0 e c_0 são os valores dos parâmetros de rede do grafite a pressão atmosférica. Os resultados obtidos para o grafite sob esta condição foram comparados diretamente com resultados experimentais apresentados nas referências [72, 73]. Nas figuras (6.1) e (6.2) são apresentados os resultados de nossas simulações juntamente dos resultados experimentais para a razão dos parâmetros de rede a/a_0 e c/c_0 , respectivamente. Nestas figuras podemos observar que os resultados obtidos com Monte Carlo de integrais de trajetória junto do potencial AIREBO apresentam uma boa concordância com os resultados experimentais, apesar deste potencial não ter sido parametrizado para descrever esse tipo de propriedade do grafite. Essa concordância nos levou a confiar na capacidade do potencial AIREBO de descrever propriedades estruturais e termodinâmicas

relacionadas ao grafite sob alta pressão.

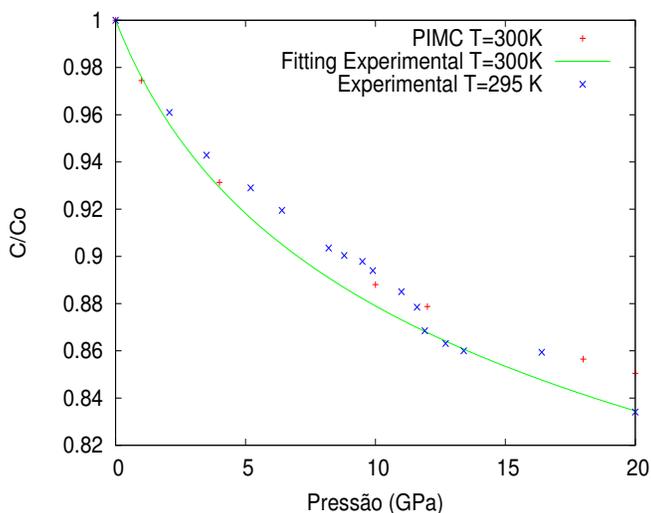


Figura 6.2: Comportamento do parâmetro de rede relativo (c/c_0) no grafite em função da pressão. Os pontos em vermelho são resultados PIMC, os pontos em azul são resultados experimentais da referência [72] e a linha pontilhada é um ajuste de resultados experimentais apresentados na referência [73].

O comportamento linear observado na figura (6.1) para o parâmetro de rede a em função da pressão, está relacionado a rigidez da ligação covalente feita entre os átomos de carbono na mesma camada. O grau desta rigidez pode ser observado através da pequena variação do parâmetro de rede a em função da variação de pressão. Temos nesta figura que para 14 GPa observamos apenas uma variação de aproximadamente 1% do valor total de a . Comportamento diferente é visto para a dependência do parâmetro de rede c com a pressão, como podemos observar na figura (6.2). Nesta figura temos um decaimento do tipo exponencial do parâmetro de rede c em função da pressão. Os diferentes comportamentos presentes nas figuras (6.1) e (6.2) são explicados facilmente quando levamos em consideração a natureza das ligações entre os átomos de carbono que estão na mesma camada e em camadas diferentes no grafite. Como mencionado anteriormente, as ligações entre os átomos de carbono pertencentes a uma mesma camada são covalentes, ou seja, envolvem compartilhamento de elétrons atômicos e por isso são de pequeno comprimento e bastante rígidas.

Já as ligações entre átomos de diferentes camadas são do tipo van der Waals de caráter puramente eletrostático, de rigidez bem menor que as ligações covalentes.

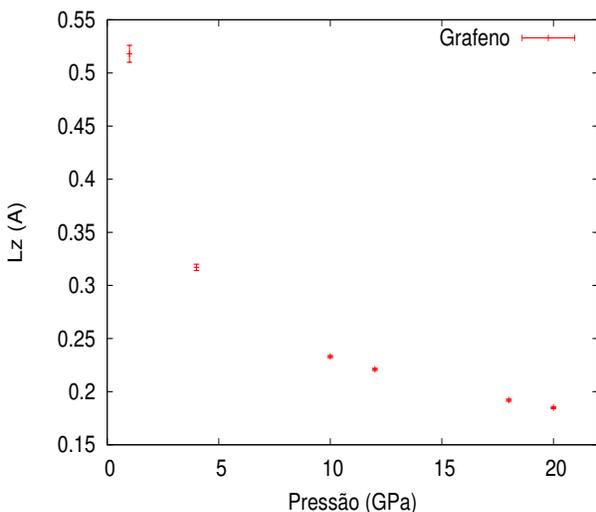


Figura 6.3: Comportamento do comprimento da caixa de simulação em função da pressão na direção perpendicular a *monolayer* de grafeno.

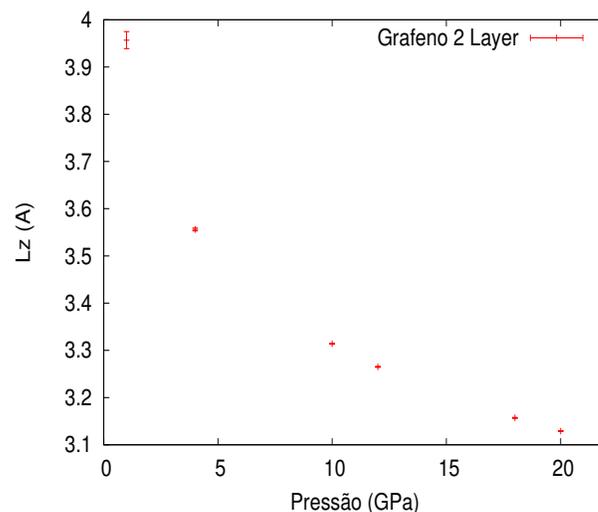


Figura 6.4: Comportamento do comprimento da caixa de simulação em função da pressão na direção perpendicular a *bilayer* de grafeno.

Fizemos esse mesmo estudo para *monolayer* e *bilayer* de grafeno a fim de determinar o tamanho da caixa de simulação na direção perpendicular a rede em função da pressão aplicada. Nossas simulações foram realizadas no ensemble NPT com esses dois sistemas em equilíbrio térmico com reservatórios a temperatura de 300 K. Nas figuras (6.3) e (6.4) são apresentados os resultados encontrados para o tamanho da caixa na direção perpendicular as folhas de grafeno para diferentes valores de pressão. Nesta figura observamos que a variação do comprimento lateral da caixa nesta direção possui comportamento semelhante ao apresentado na figura (6.2) para o parâmetro de rede c do grafite. Essa semelhança de comportamentos observado nessas duas grandezas está relacionado diretamente as interações do tipo van der Waals presentes no potencial AIREBO. Sabemos que as interações de van der Waals são responsáveis por tentar reproduzir as interações não-ligantes existentes na direção perpendicular as folhas de grafeno devido aos orbitais eletrônicos dos átomos de carbono do sistema real. Justamente estas interações não-ligantes são as

responsáveis por delimitar a distância entre camadas no grafite e o tamanho da caixa de simulação na direção perpendicular as folhas de grafeno. Vale a pena mencionar que o comportamento do parâmetro de rede a para o *monolayer* e *bilayer* de grafeno é o mesmo apresentado para o grafite, visto que o número de ligações covalentes feitos na folha de grafeno não mudam nessas estruturas.

Os resultados apresentados para o grafite nas figuras (6.1) e (6.2) demonstram a capacidade do potencial AIREBO de capturar o comportamento experimental dos parâmetros de rede do grafite, mesmo sob condições extremas de pressão. Esses resultados nos habilitaram a fazer nossos estudos das propriedades termodinâmicas do grafite e do grafeno sob alta pressão utilizando o potencial AIREBO para modelar as interações desses sistemas. Nossas primeiras simulações foram feitas para determinar o comportamento da energia total do grafite e do grafeno em função da temperatura. Realizamos essas simulações na faixa de temperatura que vai de 200 até 3000 K para as pressões de 1, 4 e 10 GPa. Os resultados obtidos para a energia total do grafite e do grafeno nesta faixa de temperatura para estes três valores de pressão são apresentados nas figuras (6.5) e (6.6).

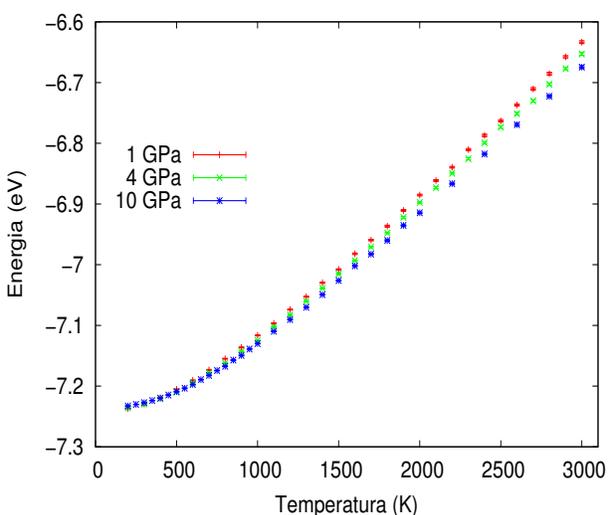


Figura 6.5: Energia total em função da temperatura para o grafeno sob diferentes pressões.

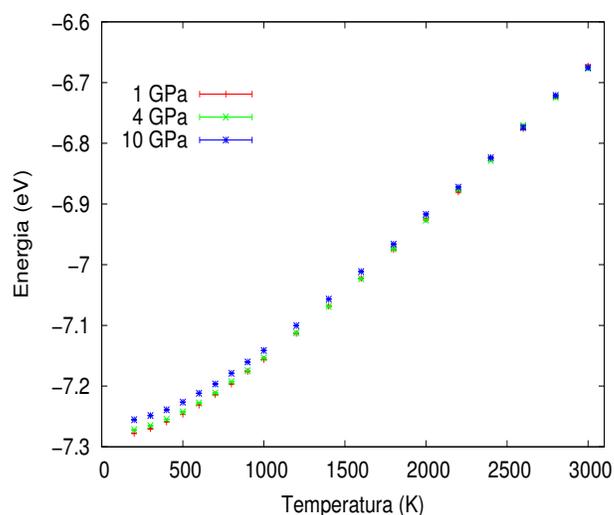


Figura 6.6: Energia total em função da temperatura para o grafite sob diferentes pressões.

As curvas apresentadas nas figuras (6.5) e (6.6) para a energia total do gra-

fite e do grafeno em função da temperatura possuem basicamente o mesmo comportamento para as três pressões estudadas. Nestas figuras temos que para temperaturas acima de aproximadamente 1000 K, todas as curvas para energia apresentam um comportamento linear, como esperado pela mecânica estatística clássica. Já para temperaturas inferiores a 1000 K o comportamento linear desaparece e a energia total tende a um valor finito diferente de zero que correspondente a soma das energias de coesão do sistema mais a energia de ponto zero dos átomos.

Embora as curvas das energias totais do grafite e do grafeno apresentem o mesmo comportamento com a temperatura, existe uma diferença na inclinação dessas curvas para estes dois sistemas em função da pressão aplicada. Como podemos observar na figura (6.6), para o grafite as curvas da energia em diferentes pressões apresentam mesma inclinação no limite de alta temperatura. De maneira que o valor da energia total do grafite neste limite de temperatura é independente da pressão aplicada. Entretanto, no grafeno as inclinações das curvas da energia total são uma função da pressão como pode ser visto na figura (6.5). Nesta figura vemos que quanto maior a pressão sobre o grafeno, menor é o coeficiente angular da reta que descreve estas curvas em altas temperaturas. Essa diferença de comportamento existente nas curvas da energia em função da pressão para o grafite e o grafeno é devido a forma do confinamento dos átomos na direção perpendicular as folhas de carbono nesses dois sistemas. Como já mencionamos para o caso do grafeno o confinamento nesta direção é do tipo parede dura devido exclusivamente a pressão aplicada, já para o grafite este confinamento é mais suave, pois é feito pela interação de van der Waals existente entre as camadas.

Estudos mais interessantes podem ser feitos para o grafite e o grafeno utilizando a energia cinética do sistema no lugar da energia total. Isso porque no limite de altas temperaturas a energia cinética média dos átomos é calculada utilizando a distribuição de Boltzmann para pesar as configurações do sistema e por esse motivo não deve depender da pressão aplicada. Um resultado bastante útil e interessante que pode ser comparado com nossas simulações são

os valores da energia cinética média de um sistema clássico como um cristal de Einstein, por exemplo. Esse resultado pode ser obtido através de cálculos simples empregando a distribuição de Boltzmann. Através desses cálculos é possível demonstrar que a energia cinética média de um sistema como este é $E_k = \frac{3}{2}k_B T$, ou seja, uma reta cujo o coeficiente angular é dado por $\frac{3}{2}k_B$. Nas figuras (6.7) e (6.8) apresentamos as curvas para a energia cinética em função da temperatura do cristal de Einstein clássico e dos sólidos de grafeno e grafite, respectivamente. Nestas duas figuras é claro o comportamento assintótico com o aumento da temperatura das curvas de energia cinética desses dois sólidos para o resultado obtido para o cristal de Einstein clássico. Nessas figuras podemos ainda constatar que conforme a temperatura do sistema decresce, a energia cinética do sistema clássico vai para zero enquanto a energia cinética dos sistemas quânticos tende a um valor constante diferente de zero. Esse valor corresponde a uma fração da energia de ponto zero dos átomos nos dois sistemas.

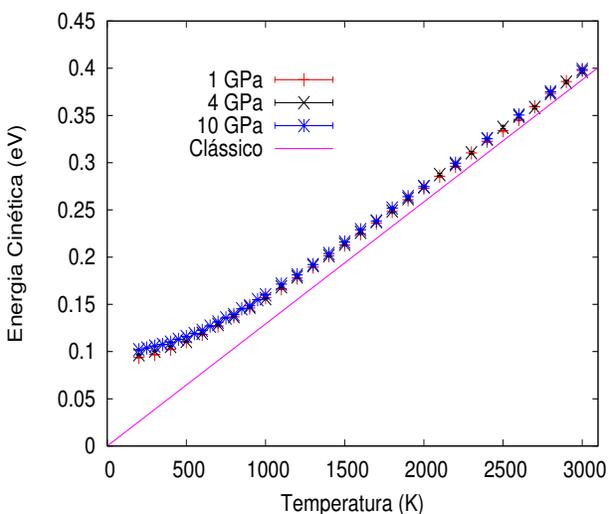


Figura 6.7: Energia cinética em função da temperatura para o grafeno sob diferentes pressões.

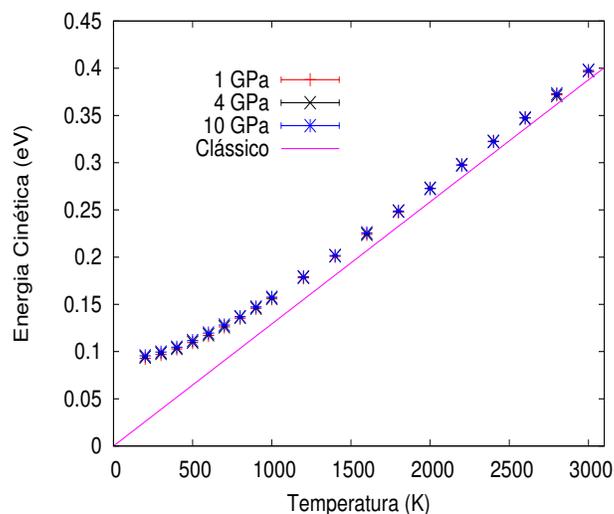


Figura 6.8: Energia cinética em função da temperatura para o grafite sob diferentes pressões.

Além dos efeitos quânticos mencionados acima devido a diminuição da temperatura do sistema, existem também efeitos quânticos presentes nas curvas das energias cinéticas médias nas figuras (6.7) e (6.8), que são devidos exclusiva-

mente a variação da pressão aplicada sobre o grafite e o grafeno. Para visualizar estes efeitos quânticos devido a variação de pressão, devemos analisar os resultados apresentados nessas figuras para intervalos menores de temperatura. Com isso em mente, apresentadas nas figuras (6.9) e (6.10) as curvas da energia cinética média por átomo no grafite e no grafeno sob diferentes pressões para o intervalo de temperatura que vai de 200 até 1000 K. Nestas figuras é possível visualizar o aumento das energias de ponto zero dos átomos nos dois sistemas em função do aumento da pressão que atua sobre o sistemas. Esse aumento na energia de ponto zero pode ser entendido como sendo devido ao maior confinamento dos átomos de carbono dentro das estruturas de rede.

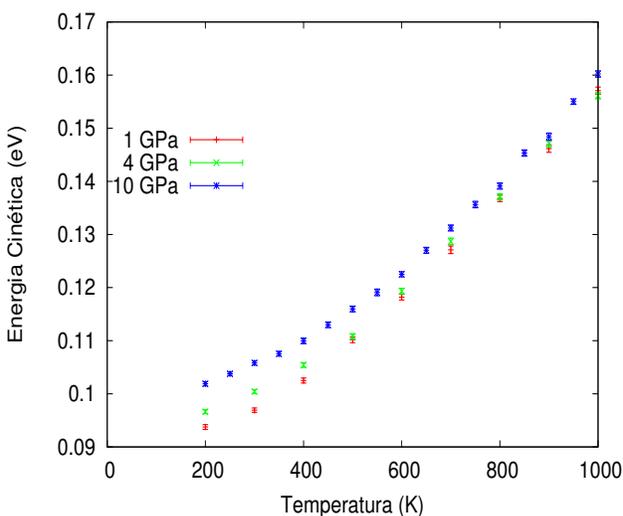


Figura 6.9: Energia cinética do grafeno sob diferentes pressões para temperatura entre 0 e 1000 K.

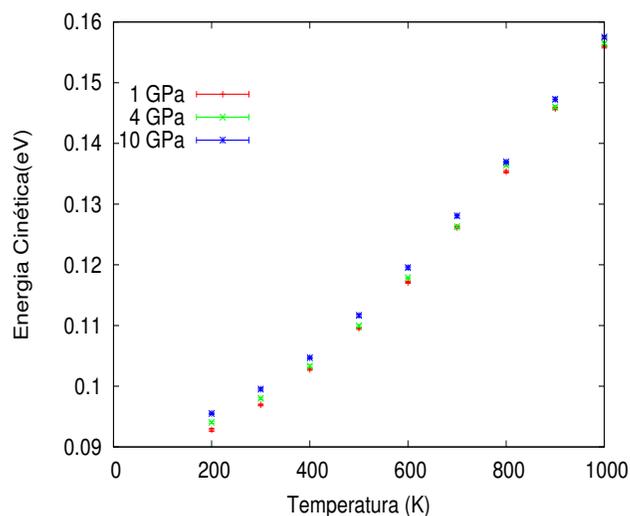


Figura 6.10: Energia cinética do grafite sob diferentes pressões para temperatura entre 0 e 1000 K.

Como observamos nas figuras (6.1), (6.2) e (6.3) o espaço para os átomos de carbono no grafite e no grafeno vibrarem, sofre maior redução na direção perpendicular aos planos de grafite com o aumento da pressão, visto que as ligações covalentes são bastante rígidas no plano. Portanto, o aumento da energia de ponto zero nestes sistemas em função da pressão é uma consequência direta do confinamento dos átomos nessa direção. Este confinamento é proporcional a pressão aplicada sobre o grafite e o grafeno. Efeito semelhante sobre a energia cinética de sistemas de carbono devido o confinamento dos átomos,

pode ser observado quando comparamos as energias cinéticas do grafite e do diamante sob condição ambiente. Neste caso, classicamente as energias seriam iguais, mas o que observamos em nossas simulações com PIMC é que a energia cinética do diamante é maior do que a do grafite. Isso acontece pois os átomos de carbono no diamante fazem 4 ligações covalentes, e estas ligações confinam os átomos nessa estrutura nas três direções. Já os átomos de carbono na rede do grafite fazem apenas três ligações covalentes que confinam os átomos apenas no plano, podendo vibrar mais livremente na direção perpendicular ao plano.

Podemos ver nas figuras (6.9) e (6.10) que a variação da energia cinética dos átomos de carbono em função do aumento da pressão na rede do grafite é menor do que na rede do grafeno. Isso ocorre devido as características do confinamento sofrido pelos átomos de carbono na direção perpendicular aos planos nestas duas estruturas. Como pode ser observado nas figuras (6.2) e (6.3) os átomos de carbono no grafeno são mais confinados do que os átomos de carbono no grafite nessa direção com o aumento da pressão. Nas figuras (6.11) e (6.12), apresentamos os valores da variação da energia cinética (ΔE_K) para o grafeno e o grafite feito com relação as suas respectivas curvas de energias cinéticas a pressão de 1 GPa. Nessas figuras vemos que tanto o grafite quanto o grafeno no limite de altas temperaturas tem o valor de ΔE_K próximo de zero dentro dos erros estatísticos. Conforme as temperaturas decrescem o valor de ΔE_K , começa crescer sendo sempre maior para pressão mais elevada tanto no grafite quanto no grafeno. Como esperado, devido aos efeitos já mostrados nas figuras (6.9) e (6.10), os valores de ΔE_K são maiores no grafeno do que no grafite para temperaturas abaixo de 800 K.

Na figura (6.13) apresentamos o gráfico para a relação percentual das energias cinéticas do grafite e do grafeno $\left(E_K^{Grafeno} - E_K^{Grafite} \right) / \left(E_K^{Grafite} \right)$ em função da temperatura para os três valores de pressão estudados. Nesta figura constatamos que para pressões de 1 GPa não existem diferenças apreciáveis entre as energias cinéticas médias dos átomos de carbono nestes dois sistemas para temperaturas superiores a 200 K. Conforme a pressão aplicada sobre o sistema aumenta essas diferenças começam a aparecer para temperaturas mais altas.

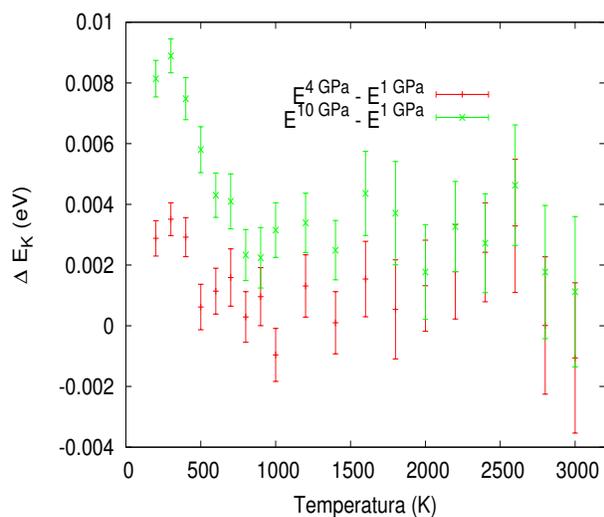


Figura 6.11: Variação energia cinética com a pressão no grafeno em função da temperatura.

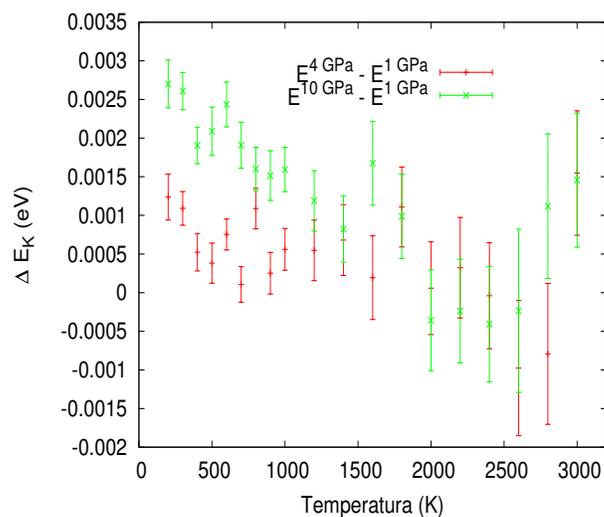


Figura 6.12: Variação da energia cinética com a pressão no grafite em função da temperatura.

Podemos ver na figura (6.13) que as diferenças percentuais são de aproximadamente 2% para as pressões de 4 e 10 GPa a temperatura de 400 e 800 K, respectivamente. A máxima diferença percentual encontrada foi de aproximadamente 7% para pressão de 10 GPa a temperatura de 200 K. Esses resultados comprovam que um maior confinamento é sentido pelos átomos de carbono no sólido de grafeno com o aumento da pressão. As diferenças percentuais tendem a zero conforme a temperatura dos sistemas aumentam independente das pressões aplicadas. Este comportamento mostra que os efeitos quânticos atribuídos a variação de pressão sobre os sistemas desaparecem com o aumento de temperatura.

Estudamos também a relação de proporcionalidade existente entre o aumento da pressão e a variação de energia cinética no grafite e no grafeno em função do número de camadas. Este estudo foi feito analisando o comportamento das energias cinéticas desses sistemas a uma determinada temperatura em função da pressão aplicada. Na figura (6.14), apresentamos resultados para a energia cinética em função da pressão para grafite, *monolayer* e *bilayer* de grafeno a temperatura de 300 K. Como podemos observar nesta figura para o limite de baixas pressões estes sistemas apresentam mesma energia cinética.

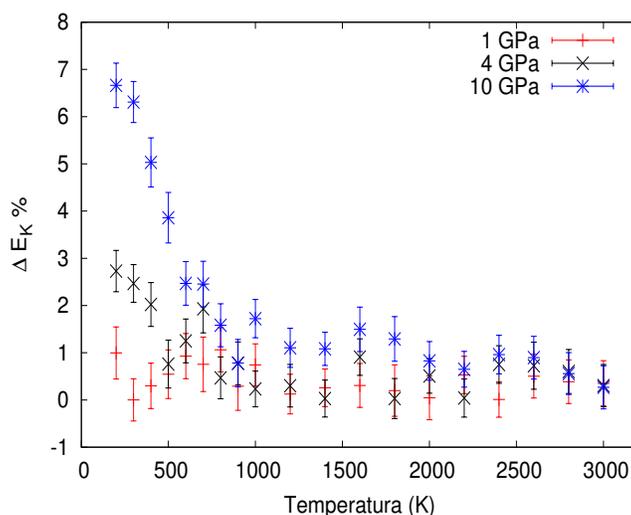


Figura 6.13: Diferença percentual entre as energias cinéticas do grafite e do grafeno em função da temperatura para as pressões de 1, 4 e 10 GPa.

Conforme a pressão vai subindo a energia cinética dos átomos de carbono aumenta com taxa diferente para essas redes cristalinas. A energia cinética dos átomos nesses sistemas exibe um comportamento essencialmente linear com a pressão. Pode-se ver que o coeficiente angular dessas retas é inversamente proporcional ao número de camadas do sistema. Os resultados na figura (6.14) sugerem que os valores dos coeficientes angulares destas retas tem como limite inferior o coeficiente angular do grafite e como limite superior o coeficientes angular da *monolayer* de grafeno.

O comportamento observado na figura (6.14), pode ser explicado apenas se considerarmos os efeitos quânticos presentes no sistema, visto que classicamente a energia cinética é apenas função do número de graus de liberdade do sistema e da temperatura. A diferença no valor da energia cinética de um sistema para o outro com relação ao aumento da pressão, acontece devido ao confinamento sentido pelos átomos na direção perpendicular as camadas. No grafite temos que o confinamento nesta direção é atenuado pelas interações de van der Waals, existentes entre as folhas de grafeno. Essa mesma atenuação existe em menor proporção sobre a *bilayer* de grafeno e não existe sobre a *monolayer* de grafeno. Dessa forma, os átomos nestes dois últimos sistemas,

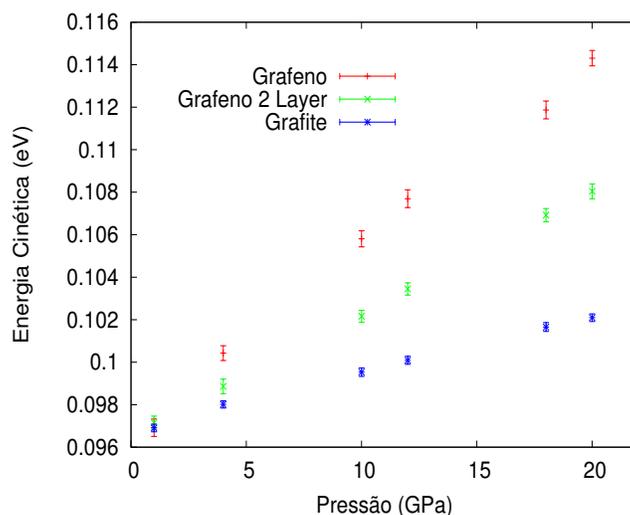


Figura 6.14: Energia cinética em função da pressão para grafite, *monolayer* e *bilayer* de grafeno a temperatura de 300 K.

sofrem um confinamento maior na direção perpendicular ao plano quando comparado ao confinamento sofrido pelos átomos do grafite nessa mesma direção. O aumento no confinamento como foi visto, tem como consequência o aumento da energia de ponto zero do sistema e portanto da energia cinética.

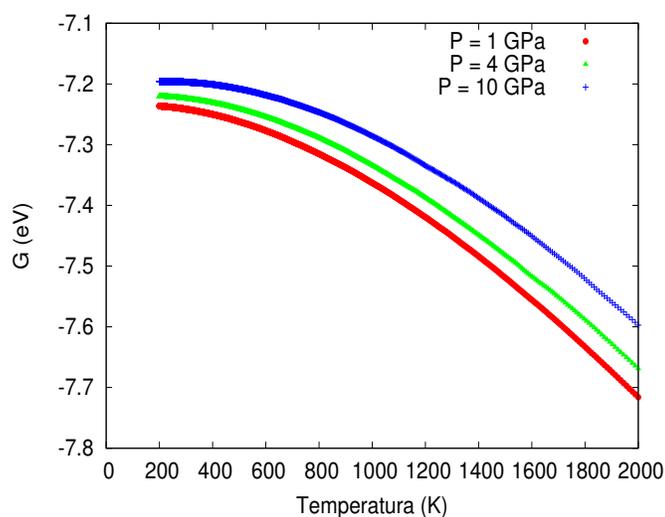


Figura 6.15: Energia livre de Gibbs em função da temperatura para o grafeno sob as pressões de 1, 4 e 10 GPa.

Realizamos também um estudo do comportamento da energia livre de Gibbs em função da temperatura para o grafeno sob diferentes pressões. Nossos cálculos para determinar as curvas de energia livre foram realizados utilizando os métodos AS e RS. O desenvolvimento e aplicação dos métodos AS e RS em conjunto com o método de Monte Carlo de integrais de trajetória utilizando as aproximações primitiva e Li-Broughton para ação pode ser visto nas referências [40] e [90]. Inicialmente fizemos simulações com AS para determinar a energia livre de Helmholtz do grafeno para uma dada temperatura e pressão. O sistema de referência utilizado nos cálculos com o método AS para determinar a energia livre do grafeno foi o cristal de Einstein. As frequências utilizadas no cristal de Einstein foram de 1400, 2000 e 4000 cm^{-1} nas pressões de 1, 4, 10 GPa, respectivamente. Os valores de frequências foram escolhidos a fim de evitar problemas na simulação do cristal de Einstein, visto que não existe condições periódicas de contorno na direção perpendicular a folha de carbono. Utilizamos 60000 passos de Monte Carlo para fazer o cálculo do trabalho necessário para ligar o nosso sistema ao sistema de referência e vice-versa. O trabalho médio \overline{W} foi calculado fazendo médias estatísticas do trabalho irreversível de 10 processos de ligação envolvendo caminhos de ida e volta ao sistema de referência. Na tabela (6.1) apresentamos nossos resultados para as energias livres de Helmholtz e Gibbs do grafeno a temperatura de 300 K para as três pressões estudadas.

$T(K)$	$F(eV)$	$G(eV)$	$P(GPa)$
300	-7.24989 ± 0.00017	-7.24162 ± 0.00017	1
300	-7.24462 ± 0.00020	-7.22437 ± 0.00020	4
300	-7.23408 ± 0.00031	-7.19689 ± 0.00031	10

Tabela 6.1: Energia livre de Helmholtz e Gibbs do grafeno a temperatura de 300 K nas pressões de 1, 4 e 10 GPa.

A partir dos valores da energia livre de Gibbs apresentados na tabela (6.1), aplicamos o método RS para determinar a curva da energia de Gibbs em função temperatura. Utilizamos nesse processo uma variação linear do parametro de acoplamento λ , com um incremento de 10^{-6} por passo de Monte Carlo. Na

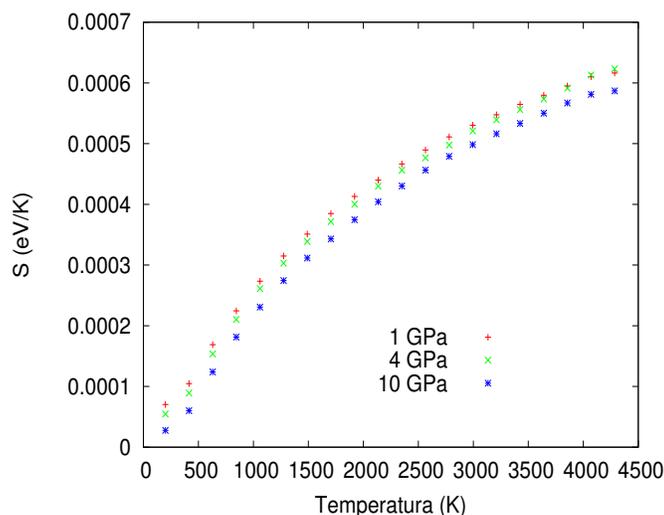


Figura 6.16: Entropia em função da temperatura para o grafeno nas pressões de 1, 4 e 10 GPa.

figura (6.15) são apresentadas as curvas de energia livre de Gibbs em função da temperatura para os três diferentes valores da pressão. Como podemos observar nesta figura, a pressão produz um deslocamento e uma mudança suave na curvatura das energias livre de Gibbs. Este efeito ocorre devido ao aumento da energia de ponto zero com o aumento da pressão aplicada sobre o sistema.

A derivada da energia livre de Gibbs com relação a temperatura é igual a menos a entropia do sistema. Utilizando essa relação, calculamos na figura (6.16) a curva da entropia do sistema em função da temperatura para diferentes pressões. Esses cálculos foram realizados utilizando o programa *Origin*. Através desse programa realizamos a interpolação e as derivadas das curvas de energia livre de Gibbs apresentadas na figura (6.15).

A partir dos valores da entropia do sistema apresentados na figura (6.16), calculamos o calor específico do grafeno a diferentes pressões apresentado na figura (6.17). O cálculo do calor específico é importante, por se tratar de uma função resposta de fácil acesso experimental.

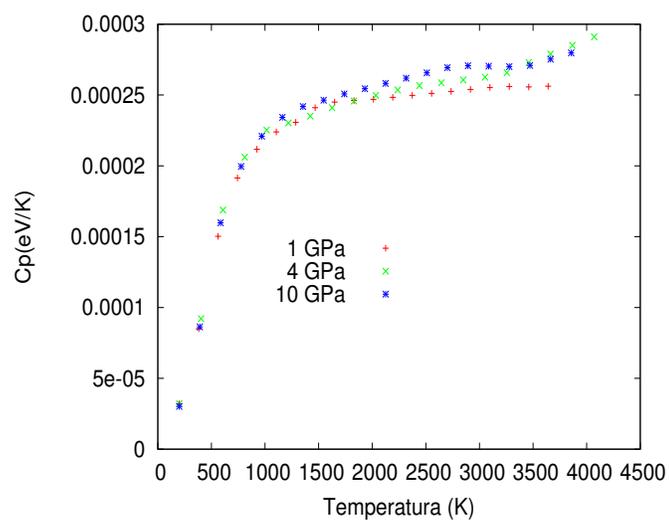


Figura 6.17: Calor específico em função da temperatura para o grafeno nas pressões de 1, 4 e 10 GPa.

Conclusões Gerais

Neste trabalho desenvolvemos a extensão dos métodos *adiabatic switching* (AS), *reversible scaling* (RS) e integração dinâmica de Clausius-Clapeyron (d-CCI) dentro do formalismo de integral de trajetória, com a finalidade de estudar os efeitos quânticos sobre as energias livres e as curvas de coexistência de fase de sistemas a baixa temperatura.

Inicialmente, apresentamos uma visão geral sobre o método de Monte Carlo de integrais de trajetória (PIMC). Nesta parte, introduzimos as aproximações primitiva e Li-Broughton para escrever as matrizes densidade de baixa temperatura. Discutimos o funcionamento do algoritmo da bisseção que é baseado na construção de Lévy para a amostragem da partícula livre e em seguida desenvolvemos a extensão dos métodos AS, RS e d-CCI dentro do formalismo de integral de trajetória. Essa extensão foi realizada considerando as aproximações primitiva e Li-Broughton para o potencial efetivo que representa a ação do sistema. Os métodos AS, RS e d-CCI foram escolhidos para fazer o estudo de sistemas quânticos com Monte Carlo de integrais de trajetória por possuírem grande eficiência computacional, visto que utilizam de aproximações de não equilíbrio em seus cálculos.

A partir das equações encontradas no formalismo de integral de trajetória para os métodos AS, RS e d-CCI (cuja versão quântica passou a ser designada q-dCCI), desenvolvemos programas PIMC para calcular a curva de fusão do neônio a baixas temperaturas. Inicialmente, fizemos um estudo da convergência da energia total por partícula em função do número de réplicas, figura (4.1). Tendo como base esse estudo, passamos a utilizar 15 réplicas em nossas simulações do neônio. Em seguida realizamos simulações com os

métodos AS e RS para determinar a temperatura de coexistência de fase a pressão de 1 bar, figura (4.2). A partir desse resultado aplicamos o método q-dCCI a fim de calcular a curva de fusão do neônio entre as pressões de 1 e 3366 bar, figura (4.3). Essa curva foi determinada utilizando unicamente 3×10^4 passos de Monte Carlo, número de passos equivalente ao tamanho de simulações típicas para realizar a equilibração do sistema. Os resultados apresentados para o método q-dCCI na figura (4.3) mostraram boa concordância com valores experimentais encontrados na referência [44] e com os resultados computacionais obtidos utilizando os métodos AS e RS nas pressões de 700 e 2000 bar, figuras (4.2) e (4.6). A equivalência dos resultados obtidos com o método q-dCCI e os resultados experimentais serviram para mostrar que além de eficiente o método q-dCCI também é robusto.

Em seguida, aplicamos os métodos AS, RS e q-dCCI no cálculo da curva de coexistência de fase diamante-grafite na faixa de temperatura entre 200 e 850 K. Nossos cálculos foram realizados utilizando o potencial empírico AIREBO desenvolvido para modelar reações químicas e interações intermoleculares em sistemas contendo carbono e hidrogênio [51]. Começamos nossas simulações fazendo um estudo da convergência da energia total por partícula em função do número de réplicas, considerando duas aproximações distintas para a ação, figura (5.6). A partir do resultado apresentado nessa figura passamos a utilizar a aproximação desenvolvida por Li e Broughton, considerando um número de réplicas igual a 12 para sistemas a 200 K. Utilizando os métodos AS e RS calculamos a curva da energia livre de Gibbs do diamante e do grafite a diversas pressões. Nas figuras (5.9) e (5.10) apresentamos as curvas clássicas e quânticas da energia livre de Gibbs em função da temperatura a pressão de 8 GPa para o diamante e o grafite, respectivamente. Nessas figuras observamos o comportamento não físico das curvas clássicas para temperaturas inferiores a aproximadamente 500 K. Em seguida determinamos a temperatura de coexistência desse sistema a pressão de 4 GPa. A partir desse ponto de coexistência das duas fases aplicamos o método q-dCCI para calcular a curva de coexistência apresentada na figura (5.17). Os resultados de nossas simulações

com o método q-dCCI foram capazes de fazer a descrição qualitativa do comportamento experimental apresentado na referência [64].

No último capítulo, estudamos algumas propriedades termodinâmicas do grafeno e do grafite sob pressão. Inicialmente determinamos o comportamento em função da pressão dos parâmetros de rede do grafite descrito pelo potencial AIREBO. Os resultados dessas simulações são apresentados nas figuras (6.1) e (6.2). Podemos observar nestas figuras que existe uma boa concordância entre nossos resultados computacionais e os resultados experimentais apresentados nas referências [72, 73]. Verificada essa concordância, iniciamos o estudo do comportamento da energia cinética dos átomos de carbono no grafite e no grafeno em função da temperatura nas pressões de 1, 4 e 10 GPa. Nas figuras (6.9) e (6.10) são apresentados nossos resultados para energia cinética na faixa de temperatura que vai de 200 a 1000 K. Como esperado, em baixas temperaturas, a energia cinética nos dois sistemas tende a um valor finito diferente de zero que depende da pressão aplicada ao sistema. Estudamos também a diferença percentual entre as energias cinéticas do grafite e do grafeno em função da temperatura nas três pressões apresentadas. Os resultados deste estudo mostraram que os átomos de carbono no grafeno apresentam maior energia de ponto zero em função da pressão aplicada do que os átomos de carbono no grafite, figura (6.13). Em seguida na figura (6.14), apresentamos o comportamento da energia cinética em função da pressão na *monolayer*, *bilayer* de grafeno e no grafite a temperatura de 300 K. Através desta figura constatamos que os efeitos quânticos devido a pressão são maiores no grafeno comparado aos outros sistemas que possuem mais de uma camada. Para finalizar, determinamos o comportamento em função da temperatura da energia livre de Gibbs, entropia e calor específico do grafeno nas pressões de 1, 4 e 10 GPa, esses resultados são apresentados nas figuras (6.15), (6.16) e (6.17), respectivamente.

Acreditamos que as metodologias apresentadas neste trabalho para realizar o cálculo da energia livre e o estudo de transições de fase de sistema quânticos a temperatura finita, são bastante competitivas do ponto de vista computacional. Essas metodologias apresentam custo computacional comparável a

simulações feitas para equilibração do sistema. Esperamos abordar outros sistemas fazendo o estudo do diagrama de fases, bem como da energia associada a formação de defeitos como vacância a baixas temperaturas.

Referências Bibliográficas

- [1] Panagiotopoulos, A. Z., Mol. Phys. **67**, 813 (1987).
- [2] Panagiotopoulos, A. Z., Quirke N., Stapleton M. and Tildesley D. J. , Mol. Phys. **63**, 527 (1988).
- [3] Wigner, E., Phys. Rev. **40**, 0749 (1932).
- [4] Uhlenbeck G. E. and Gropper L., Phys. Rev. **41**, 79 (1932).
- [5] Kirkwood J. G., Phys. Rev. **44**, 31 (1933).
- [6] Khaliullin, R. Z., Eshet H., Kuhme T. D., Behler J. and Parrinello M., Phys. Rev. B **81**, 100103 (2010).
- [7] Ceriotti M., Bussi G. and Parrinello M., Phys. Rev. Lett., **103**, 030603 (2009).
- [8] Frenkel D., and Smit B. *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, 2002).
- [9] Kofke, D. A. J. Chem. Phys. **98**, 4149 (1993).
- [10] Ceperley, D. M., Rev. Mod. Phys. **67**, 279 (1995).
- [11] Feynman, R. P., Rev. Mod. Phys. **20**, 367 (1948).
- [12] Feynman, R. P., Phys. Rev. **80**, 440 (1950).
- [13] Feynman, R. P., Phys. Rev. **90**, 1116 (1953).
- [14] Feynman, R. P., Phys. Rev. **91**, 1291 (1953).

-
- [15] Feynman, R. P., Phys. Rev. **91**, 1301 (1953).
- [16] Feynman, R. P. and Hibbs, A. R., *Quantum Mechanics and Path Integral* McGraw-Hill, New York (1965).
- [17] Pollock, E. L. and Ceperley, D. M., Phys. Rev. B **30** 2555 (1984).
- [18] Tuckerman, M., *Statistical mechanics: theory and molecular simulation* Oxford Graduate Texts (Oxford University Press, 2010).
- [19] Feynman, R. P., *Statistical Mechanics*, Benjamin, New York (1972).
- [20] Wilcox, R. M., J. Math. Phys. **8**, 962 (1967).
- [21] Trotter, H. F., Proc. Am. Math. Soc. **10**, 545 (1959).
- [22] Chandler, D. and Wolynes, P. G., J. Chem. Phys. **74(7)**, 4078 (1981).
- [23] Brito, B. G. A., Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Goiás (2008).
- [24] Li, X. P. and Broughton, J. Q., J. Chem. Phys. **86**, 5094 (1987).
- [25] Raedt, H. D. and Raedt, B. D., Phys. Rev. A **28**, 3575 (1983).
- [26] Brualla, L., Ph. D. Thesis, Universitat Politècnica de Catalunya (2002).
- [27] Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., and Teller, E., J. Chem. Phys. **21**, 1087 (1953).
- [28] Krauth W., *Statistical Mechanics: Algorithms and Computations* Oxford University Press (2008).
- [29] Watanabe, M. and William, P. R., Phys. Rev. Lett. **65**, 3301 (1990).
- [30] Hunter J. E., Reinhardt W. P. and Davis T. F. J. Chem. Phys. **99**, 6856 (1995).
- [31] de Koning M., Antonelli, A., Phys. Rev. B **55**, 735 (1997).

-
- [32] Morales, J. J. and Singer K., *Molecular Physics* **73**, 873 (1991).
- [33] Habershon, S. and Monolopoulos D. E., *J. Chem. Phys.* **135**, 224111 (2011).
- [34] de Koning M. , Antonelli A., Yip Sidney J. *Chem. Phys.* **115**, 11025 (2001).
- [35] de Koning M. , Antonelli A., Yip Sidney *Computing in Science & Engineering* **2**, 88 (2000).
- [36] Allen M. P., e Tildesley, D. J., *Computer Simulation of Liquids* Clarendon, Oxford (1987).
- [37] Reichl, L. E. *A Modern Course in Statistical Physics* John Wiley & Sons, New York (1997).
- [38] Huang, K. *Statistical Mechanics* John Wiley & Sons, New York (1987).
- [39] de Koning, M., Antonelli, A. e Yip, S. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3973 (1999).
- [40] Ramirez, R., Herrero, C. P., Antonelli, A. e Hernandez R. *J. Chem. Phys.* **129**, 064110 (2008).
- [41] Hansen J. P. and Weis J. J., *Phys. Rev.* **188**, 314 (1969).
- [42] Goodstein D. L. *States of Matter* (Prentice-Hall, 2002).
- [43] Ramirez R., Herrero C. P., *J. Chem. Phys.* **129**, 204502 (2008).
- [44] Crawford R. K., Daniels W. B., *J. Chem. Phys.* **55**, 5651 (1971).
- [45] Barrat, J. L., Loubeyre, P. and Klein Michael L., *J. Chem. Phys.* **90**, 5644 (1989).
- [46] Johnson J. K., Zollweg J. A. and Gubbins K. E., *Molecular Physics* **78**,591 (1993).
- [47] Pierson, H. O., *Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. Properties, processing and applications.* (Albuquerque, New Mexico).

-
- [48] Saito, R., Dresselhaus G., Dresselhaus M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. (WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO INC., 2005)
- [49] Brenner, D. W., Phys. Rev. B **42**, 9458 (1990).
- [50] Brenner, D. W., Phys. Rev. B **46**, 1948 (1992).
- [51] Stuart S. J., Tutein A. B. and Harrison J. A., J. Chem. Phys. **112**, 6472 (2000).
- [52] Brenner, D. W., Shenderova, O. A., Harrison, J. A., Stuart, S. J. , Ni B. and Sinnott S. B., J. Phys.: Condens. Matter **14** 783 (2002).
- [53] Brenner, D. w., Phys. Stat. Sol. (b) **217**, 23 (2000).
- [54] Abell, G. C., Phys. Rev. B **31**, 6184 (1985).
- [55] Tersoff J. ,Phys. Rev. Lett. **56**, 632 (1986).
- [56] Tersoff J. ,Phys. Rev. B **37**, 6991 (1988).
- [57] Tersoff J. ,Phys. Rev. Lett. **61**, 2879 (1988).
- [58] Tersoff J. ,Phys. Rev. B **39**, 5566 (1989).
- [59] Robertson, D. H., Brenner D. W. and White, C. T., J. Phys. Chem. **96**, 6133 (1992).
- [60] Mowrey R. C., Brenner D. W. and Dunlap, B. I., Mintmire J. W. and White C. T., J. Phys. Chem. **95**, 7138 (1991).
- [61] Brenner D. W., Harrison, J. A., White, C. T. and Colton, R. J., Thin Solid Films **206**, 220 (1991).
- [62] Williams E. R., Jones G. C., Fang, L., Zare, R. N., Garrison, B. J., and Brenner D. W., J. Amer. Chem. Soc. **114**, 3207 (1992).
- [63] Sinnott, S. B., Colton R. J., White, C. T., and Brenner, D. W., Surf. Sci. **316**, L1055 (1994).

-
- [64] Berman R., Simon F., Zeitschrift fur Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft fur physikalische Chemie **59**, 333 (1955).
- [65] Brito, B. G. A., Antoneli A., *Efficient method to compute quantum contributions to phase diagrams* submetido na Journal of Chemical Physics.
- [66] Herrero, C.P., Ramirez R., Phys. Rev. B **63**, 024103 (2000).
- [67] Herrero, C.P., Ramirez R., Phys. Rev. B **79**, 115429 (2009).
- [68] Herrero, C.P., Ramirez R., Phys. Rev. B **73**, 245202 (2006).
- [69] Takahashi M., Imada M., J. Phys. Soc. Jpn. **53**, 3765 (1984).
- [70] Li, X. P. and Broughton, J. Q., J. Chem. Phys. **86**, 5094 (1987).
- [71] Rickman J. M. and LeSar R., Annu. Rev. Mater. Res., **32**, 195 (2002).
- [72] Zhao Y. X., Spain I. L., Phys. Rev. B **40**, 993 (1989).
- [73] Hanfland M., Beister H., Syassen K., Phys. Rev. B **39**, 12598 (1989).
- [74] Wang J. T, Chen C., Kawazoe Y., Phys. Rev. Lett. **106**, 075501 (2012).
- [75] Amsler M., Flores-Livas J. A., Lehtovaara L., Balima F., Ghasemi S. A., Machon D., Pailhès S., Willand A., Caliste D., Botti S., Miguel A. S., Goedecker S. and Marques M. A. L., Phys. Rev. Lett. **108**, 065501 (2012).
- [76] Li D., Bao K., Tian F., Zeng Z., He Z., Liu B., Cui T., Phys. Chem. Chem. Phys., **14**, 4347 (2012).
- [77] Lowitzer S., Winkler B., Tucker M., Phys. Rev. B **73**, 214115 (2006).
- [78] Cousins C. S. G., Heggie M. I., Phys. Rev. B . **67**, 024109 (2005).
- [79] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V. and Firsov A. A., Science **306**, 666 (2004).
- [80] Geim A. K., Novoselov K. S., Nature Mater., **6**, 183 (2007).

-
- [81] Beenakker C. W. J., Rev. Mod. Phys., **80**, 1337 (2008).
- [82] Kim K. S., Zhao Y., Jang H., Lee S. Y., Kim J. M., Kim K. S., Ahn J. H., Kim P., Choi J., Hong B. H., Nature **457**, 706 (2009).
- [83] Pereira V. M., Castro Neto A. H., Phys. Rev. Lett., **103**, 046801 (2009).
- [84] Proctor J. E., Gregoryanz E., Novoselov K. S., Lotya M., Coleman J. N., Halsall M. P., Phys. Rev. B **80**,073408 (2009).
- [85] Röhrl J., Hundhausen M., Emtsev K. V., Seyller Th., Graupner R., Ley L., Appl. Phys. Lett. **92**, 201918 (2008).
- [86] Yu T., Ni Z. H., Du C. L., You Y. M., Wang Y. Y., Shen Z. X., J. Phys. Chem. **112**, 12602 (2008).
- [87] Loa I., J. Raman Spectrosc **34**, 611 (2003).
- [88] Ruoff R. S. and Ruoff A. L. Appl. Phys. Lett. **59** 1553 (1991).
- [89] Liu C., Fan Y. Y., Liu M., Cong H. T., Cheng H. M., Dresselhaus M. S., Science **286**, 1127 (1999).
- [90] Brito, B. G. A., Antoneli A., *Quatum Effects on the Diamond-Graphite Coexistence Boundary* em preparação.

Apêndice A

Ensemble isobárico-isotérmico

O método de Monte Carlo de integrais de trajetória é utilizado tipicamente para calcular os valores esperados de observáveis no ensemble canônico (N, V, T) . Como apresentado no capítulo 2, as simulações com Monte Carlo de integrais de trajetória são feitas através de uma aproximação na matriz densidade do sistema, que possibilita gerar um passeio aleatório através do espaço de fase, respeitando o balanço detalhado. Dessa maneira podemos escrever a função de partição do sistema no ensemble canônico no formalismo de integral de trajetória como sendo,

$$Q_{NVT} = \lim_{M \rightarrow \infty} \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3NM/2} \int d\vec{R}_1 \cdots d\vec{R}_M \exp(-\beta V_{eff}(\vec{R}_1, \cdots, \vec{R}_M)), \quad (\text{A.1})$$

onde V_{eff} será dado de acordo com a aproximação feita para a matriz densidade de alta temperatura. Como pode ser observado, a integração da equação (A.1) é feita apenas sobre os graus de liberdade configuracionais das partículas no sistema com volume, temperatura e número de partículas fixos.

Buscando uma melhor comparação dos nossos resultados com resultados experimentais, cujas variáveis termodinâmicas fixas são pressão, temperatura e número de partículas. Vamos mostrar como podemos desenvolver nossas simulações com integral de trajetória também no ensemble isobárico-isotérmico. A função partição no formalismo de integral de trajetória, neste ensemble pode

ser escrita da seguinte maneira [45],

$$\begin{aligned} \Delta(N, p, T) &= \lim_{M \rightarrow \infty} \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3NM/2} \int dV e^{-\beta PV} \\ &\times \int d\vec{R}_1 \cdots d\vec{R}_M \exp(-\beta V_{eff}(\vec{R}_1, \cdots, \vec{R}_M)), \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

onde a primeira integral é feita sobre todas as configurações de volume V possíveis do sistema sob atuação da pressão P e a segunda integral é a mesma integral configuracional apresentada na equação (A.1).

Comparando as funções de partição apresentadas nas equações (A.1) e (A.2) é possível ver que a função de partição no ensemble isobárico-isotérmico, pode ser escrita como sendo a soma de funções de partição canônicas de diferentes volumes. Como veremos mais abaixo, visualizar a função de partição do ensemble NPT dessa maneira facilita na construção do algoritmo para fazer a amostragem das trajetórias utilizando Monte Carlo Metropolis.

Para realizar simulações com o método de Monte Carlo Metropolis é conveniente reescrever equação (A.2) considerando uma caixa de volume unitário e a posição das partículas descritas por coordenadas escaladas [8],

$$\begin{aligned} \Delta(N, p, T) &= \lim_{M \rightarrow \infty} \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3NM/2} \int dV e^{-\beta PV} V^{MN} \\ &\times \int d\vec{X}_1 \cdots d\vec{X}_M \exp(-\beta V_{eff}(L\vec{X}_1, \cdots, L\vec{X}_M)), \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

onde o valor real do lado da caixa é $L = V^{1/3}$ e \vec{X}_i é a posição escalada das réplicas de cada partícula, cujas componentes estão entre 0 e 1.

A partir da equação (A.3), podemos escrever a densidade de probabilidade $Pr_{N,p,T}$, de encontrar o sistema em uma configuração particular com N átomos em um dado volume V como sendo,

$$Pr_{N,p,T} = \frac{V^N \exp(-\beta PV) \exp(-\beta V_{eff}(L\vec{X}_1, \cdots, L\vec{X}_M))}{\int_0^{V_0} dV' V'^N \exp(-\beta PV') \int d\vec{X}_1 \cdots d\vec{X}_M \exp(-\beta V_{eff}(L\vec{X}_1, \cdots, L\vec{X}_M))}. \quad (\text{A.4})$$

Utilizando esta densidade de probabilidade podemos realizar o procedimento de amostragem das réplicas descrito no capítulo 2 e do volume V do sistema satisfazendo a condição de balanço detalhado.

O algoritmo de Metropolis para o ensemble isobárico-isotérmico é aplicado considerando o sistema como sendo constituído de $N + 1$ graus de liberdade, dos quais N são referentes a partículas que constitui o sistema e o $N + 1$ é referente ao volume do sistema. Em cada passo de MC é realizado um sorteio entre os $N + 1$ graus de liberdade do sistema, para saber qual será movido. Uma vez que sorteamos uma partícula do sistema, o protocolo de simulação para deslocamento da mesma, é o mesmo apresentado no capítulo 2 para o ensemble canônico. Isso acontece, pois como já mencionamos anteriormente, uma vez que o volume permanece o mesmo temos que a probabilidade de mover a partícula é dada pela função partição canônica. Já para o caso do movimento do volume V do sistema é realizado um sorteio de um número aleatório distribuído uniformemente sobre o intervalo $[-\delta V_{max}, +\delta V_{max}]$, de maneira que o novo volume seja $V' = V + \delta V$. Segundo o algoritmo de Metropolis esta mudança aleatória no volume será aceita com a seguinte probabilidade de aceitação:

$$A(old \rightarrow new) = \min \left[1, \exp \left[-\beta \left(V_{eff}(L'\vec{X}_1, \dots, L'\vec{X}_P) - V_{eff}(L\vec{X}_1, \dots, L\vec{X}_P) + P(V' - V) - \frac{N}{\beta} \ln \left(\frac{V'}{V} \right) \right) \right] \right]. \quad (A.5)$$

Utilizando a probabilidade de aceitação apresentada na equação (A.5), podemos escrever o seguinte algoritmo para fazer a amostragem do grau de liberdade associado ao volume do sistema:

1. Calcula a ação do sistema.
2. Muda o volume do sistema ($V' = V + \delta V$) e escala a posição das partículas ($L'\vec{X}_i$).
3. Calcula ação para as posições escaladas.
4. Compara as ações via algoritmo de Metropolis utilizando a equação (A.5).

5. Caso a mudança do volume seja aceita atualizamos o valor do lado da caixa de simulação fazendo $L = L'$.

A atualização do valor de δV_{max} é feita durante a simulação para gerar uma aceitação de 40% dos movimentos do volume. Para o caso que seja necessário fazer simulação com caixa cujos lados sejam diferentes, os lados devem ser amostrados separadamente. Portanto, o sistema passa a ter $N + 3$ graus de liberdade para serem amostrados.

Apêndice B

Cálculo da energia livre para líquidos quânticos

Neste apêndice vamos apresentar o método desenvolvido por Morales e Singer [32] utilizado para determinar a energia livre de sistemas quânticos na fase líquida aplicando o formalismo de integral de trajetória. Este método calcula a energia livre de sistemas quânticos, utilizando apenas o conhecimento prévio de valores de energia livre destes sistemas no regime clássico. Este cálculo é realizado através de um processo que leva o sistema do regime clássico para o regime quântico, ou seja, faz um mapeamento do espaço de fase descrito pela função de partição clássica em um espaço de fase descrito por uma função de partição quântica.

Em seu trabalho de 1990 Morales e Singer aplicaram seu método em conjunto com o método de integração termodinâmica para calcular o trabalho de fazer a evolução de um sistema de néonio na fase líquida do limite clássico para o quântico, através da variação de um parâmetro de acoplamento λ . Recentemente o mesmo cálculo foi feito por Ramirez *et al.* [40] para calcular a energia livre da fase líquida do néonio a baixas temperatura aplicando o método de *adiabatic switching* para determinar o trabalho (W_{rev}).

Sabemos do formalismo de integral de trajetória, que a função partição na aproximação primitiva de um sistema de N partículas indistinguíveis na ausência de efeitos de troca, interagindo através de um potencial de dois corpos

é escrita como,

$$Q_{NVT} = \lim_{M \rightarrow \infty} \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3NM/2} \int d\vec{R}_1 \cdots d\vec{R}_M \exp[-\beta(U_{spr} + U_{int})], \quad (\text{B.1})$$

onde M e N são os números de réplicas e partículas respectivamente. Os termos U_{spr} e U_{int} são parte cinética e potencial da ação,

$$U_{spr} = \frac{mM}{2\beta^2\hbar^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M |\vec{r}_{i,j} - \vec{r}_{i,j+1}|^2, \quad (\text{B.2})$$

$$U_{int} = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^N \sum_{l>j}^N \sum_{\alpha=1}^M u(|r_{j,\alpha} - r_{l,\alpha}|). \quad (\text{B.3})$$

A função de partição quântica apresentada na equação (B.1) é isomorfica com à função de partição clássica de N anéis de polímeros constituída por M átomos, onde cada átomo interage através de um potencial quadrático com seus dois vizinhos adjacentes, e através de um potencial intermolecular com os átomos de todos os outros polímeros [22]. O que Morales e Singer mostraram em seu trabalho foi que para temperaturas não muito baixas, temos que os anéis de polímeros de comprimento $\beta\hbar$ são muito pequenos [16]. De maneira, que podemos desprezar a soma sobre as réplicas, e considerar apenas o centro de massa do polímero no cálculo da parte potencial da ação. Fazendo esta aproximação obtemos a seguinte forma para parte potencial da ação U_{int} ,

$$U_{cla} = M^{-1} \left(\sum_{\alpha=1}^M \right) \left(\sum_{j=1}^N \sum_{j>l}^N u(\vec{r}_j^c - \vec{r}_l^c) \right), \quad (\text{B.4})$$

onde \vec{r}_j^c é o centro de massa do polímero dado por,

$$\vec{r}_j^c = M^{-1} \sum_{\alpha=1}^M \vec{r}_{j,\alpha}. \quad (\text{B.5})$$

Uma vez tendo escrita a parte potencial da ação em termos das coordenadas do centro de massa, podemos reescrever a parte cinética da ação em termos das variáveis,

$$\eta_{j,\alpha} = \vec{r}_{j,\alpha} - \vec{r}_{j,1} \quad \alpha = 2, 3, \dots, P, \quad (\text{B.6})$$

que são independentes das coordenadas do centro de massa \vec{r}_j^c .

Logo a função partição dada na equação (B.1), pode ser escrita em termos das variáveis $\eta_{j,\alpha}$ e \vec{r}_j^c ficando da seguinte forma,

$$Q_{NVT} = \lim_{M \rightarrow \infty} \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3NM/2} \int \cdots \int \exp \left[-\frac{mM}{2\beta\hbar^2} \sum_{i=1}^N \left(\vec{\eta}_{i,2}^2 + \sum_{j=3}^M |\vec{\eta}_{i,j+1} - \vec{\eta}_{i,j}|^2 + \eta_{i,M}^2 \right) - \sum_{j=1}^N \sum_{j>l} u(\vec{r}_j^c - \vec{r}_l^c) \right] \Pi_{\alpha=2}^M \Pi_{j=1}^N d^3\vec{\eta}_{j,\alpha} d^3\vec{r}_j^c, \quad (\text{B.7})$$

onde as variáveis de integração passam a ser $\vec{\eta}_{j,\alpha}$ e \vec{r}_j^c .

Podemos integrar a equação (B.7) sobre as variáveis $\eta_{j,\alpha}$ que representam a parte cinética da ação, de maneira que chegamos a seguinte forma para função partição [16],

$$Q_{cla} = \left(\frac{mk_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{3N/2} \int \cdots \int \exp(-\beta U_{cla}) \Pi_{j=1}^N d^3\vec{r}_j^c. \quad (\text{B.8})$$

Esta formula da função partição é válida no limite da mecânica clássica. Ela foi originalmente derivada por Boltzman a menos de uma constante indeterminada, que como vimos acima é proveniente da integração da parte cinética da ação.

Logo, para obter a energia livre de Helmholtz do líquido quântico, a partir da energia livre do líquido clássico, criamos um potencial dependente de um parâmetro λ . Este potencial liga e desliga as interações entre as réplicas fazendo o sistema sair da função partição quântica dada na equação (B.1), para a função partição clássica dada na equação (B.8). O potencial tem a seguinte forma,

$$U(\lambda) = \lambda U_{int} + (1 - \lambda) U_{cla}, \quad (\text{B.9})$$

tal que, quando $\lambda = 1$ temos $U(1) = U_{int}$ e quando $\lambda = 0$ temos $U(0) = U_{cla}$.

Desta forma, podemos escrever a diferença de energia livre dos sistemas quânticos e clássicos como,

$$F_{qua} - F_{cla} = F(\lambda = 1) - F(\lambda = 0) = \int_0^1 d\lambda \frac{dF(\lambda)}{d\lambda}, \quad (\text{B.10})$$

onde a energia livre do sistema escalado é,

$$F(\lambda) = -\frac{1}{\beta} \frac{d}{d\lambda} \left[\ln \left(\left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3NM/2} \int \int d\vec{R}_1 \cdots d\vec{R}_M \exp[-\beta (U_{spr} + \lambda U_{int} + (1-\lambda)U_{cla})] \right) \right]. \quad (\text{B.11})$$

Podemos reescrever a integral dada na equação (B.10) da seguinte maneira,

$$F_{qua} - F_{cla} = \int_0^1 d\lambda \langle U_{int} - U_{cla} \rangle_\lambda. \quad (\text{B.12})$$

onde $\langle \cdots \rangle$ representa a média termodinâmica para um dado valor de λ . A integral (B.12) pode ser calculada utilizando a integração termodinâmica ou o método *adiabatic switching* [40].

O método de Morales e Singer é aplicável apenas para sistema de partículas distinguível que interage através de potencial contínuo. Devido as aproximações feitas acima, problemas computacionais surgirão apenas quando os efeitos quânticos forem fortes tal que o número de réplicas e o raio médio dos anéis dos polímeros forem grandes.

Apêndice C

Reversible scaling no ensemble isobárico-isotérmico

Inicialmente o método RS foi aplicado para fazer o cálculo da energia livre de Helmholtz em função da temperatura para sistemas clássicos a volume constante [39]. Com a necessidade de fazer estudos de sistemas sob pressão constante, o método RS foi estendido para o ensemble isotérmico-isobárico [34]. No capítulo 3 fizemos a dedução do método RS dentro do formalismo de integral de trajetória para o ensemble canônico. Neste apêndice, visando a determinação da energia livre de Gibbs em função da temperatura, vamos fazer a extensão do método RS dentro do formalismo de integral de trajetória para o ensemble isobárico-isotérmico. O resultado desta extensão permitirá determinar a energia livre de Gibbs ao longo de um caminho termodinâmico mais geral, caracterizado por variações simultâneas da temperatura e da pressão do sistema escalado. Esta extensão também será útil para fazer a dedução do método de integração dinâmica de Clausius-Clapeyron no domínio da pressão-temperatura.

O desenvolvimento do método RS no ensemble isobárico-isotérmico, dentro do formalismo de integral de trajetória, pode ser feito facilmente repetindo os mesmos passos realizados no capítulo 3 para o ensemble canônico. Portanto, consideremos a seguinte função de partição de um sistema a temperatura T e pressão P no ensemble isobárico-isotérmico no formalismo de integrais de trajetória,

$$\Delta_{NPT} = \left(\frac{mM}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{\frac{3NM}{2}} \int_0^\infty dV e^{-PV/(k_B T)} \int_V d\vec{R}_1 \cdots d\vec{R}_M e^{-V_{eff}(\vec{R})/(k_B T)}, \quad (\text{C.1})$$

onde M é o número de réplicas e o V_{eff} é o potencial efetivo.

A energia livre de Gibbs de um sistema a temperatura T e pressão P é definido segundo a mecânica estatística, como sendo o logaritmo na base neperiano da função de partição,

$$G(T) = -k_B T \ln \Delta_{NPT}. \quad (\text{C.2})$$

Substituindo a equação (C.1) dentro da equação (C.2), obtemos a forma funcional da energia livre de Gibbs $G(T)$ dentro do formalismo de integrais de trajetória,

$$G(T) = -k_B T \ln \left[\int_\infty^0 dV \exp(-PV/(k_B T)) \times \left\{ \int_V d^{3N} \vec{r} \exp\left(-V_{eff}(\vec{R})/(k_B T)\right) \right\} \right] + \frac{3NM}{2} \ln \left(\frac{mM k_B T}{2\pi\hbar^2} \right). \quad (\text{C.3})$$

Consideremos agora um sistema escalado pelo parâmetro λ da mesma forma apresentada no Hamiltoniano $H(\lambda)$ dado na equação (3.20), mas com V_{eff} fazendo o papel de U_0 . Colocando este sistema em equilíbrio com os reservatórios de pressão P_{RS} e temperatura T_0 . Podemos escrever para este sistema nestas condições a energia livre de Gibbs na seguinte forma,

$$G(\lambda, T_0) = -k_B T_0 \ln \left[\int_0^\infty dV \exp(-P_{RS} V/(k_B T_0)) \times \left\{ \int_V d^{3N} \vec{r} \exp\left(-\lambda V_{eff}(\vec{R})/(k_B T_0)\right) \right\} \right] + \frac{3NM}{2} \ln \left(\frac{mM k_B T_0}{2\pi\hbar^2} \right) \quad (\text{C.4})$$

Repetindo o mesmo processo feito para a energia livre de Helmholtz, podemos reescrever a energia livre $G(T)$ do sistema a temperatura T em função da energia livre do sistema escalado $G(\lambda, T_0)$ a temperatura T_0 . Para isso basta utilizar as relações apresentadas abaixo nas equações (C.5) e (C.6),

$$T = \frac{T_0}{\lambda}, \quad (\text{C.5})$$

$$P_{RS} = \lambda P, \quad (\text{C.6})$$

na equação (C.4), e podemos então escrever,

$$\frac{G(T)}{T} = \frac{G(\lambda, T_0)}{T_0} + \frac{3}{2}NMk_B \ln \frac{T_0}{T}. \quad (\text{C.7})$$

A expressão encontrada acima para energia livre de Gibbs é a mesma que chegamos na equação (3.23) para energia livre de Helmholtz apresentada no capítulo 3. Novamente podemos aplicar o método AS para calcular o trabalho e conseqüentemente estimar a energia livre $G(\lambda, T_0)$ a partir de um valor de energia livre de referência $G(T_0)$. O trabalho calculado com o método AS no ensemble isobárico-isotérmico para escalar as interações do sistema durante um tempo de simulação t é

$$W_{irr} = \int_0^t dt' \left. \frac{d\lambda}{dt} \right|_{t'} \left(\frac{d(\lambda V_{eff})}{d\lambda} + \frac{dP_{RS}}{d\lambda} V(t') \right), \quad (\text{C.8})$$

onde o termo $\frac{P_{RS}}{d\lambda} V(t')$ presente na integral (C.8) é o responsável pela diferença entre o trabalho calculado no ensemble isobárico-isotérmico e o trabalho calculado no ensemble canônico dado na equação (3.25).

Considerando a aproximação primitiva para a ação temos que o potencial efetivo é dado pela equação (2.14). Desta maneira, a derivada $\frac{dV_{eff}^{Pri}}{d\lambda}$ na integral (C.8) faz a energia livre do sistema escalado ter a seguinte forma,

$$G(\lambda, T_0) = G(T_0) + \int_0^t dt' \left. \frac{d\lambda}{dt} \right|_{t'} (U_{int} - U_{spr} + PV(t')). \quad (\text{C.9})$$

Logo substituindo a expressão para $G(\lambda, T_0)$ apresentada na equação (C.9) dentro da equação (C.7) obtemos a seguinte expressão,

$$\frac{G(T)}{T} = \frac{G(T_0)}{T_0} + \int_0^t dt' \left. \frac{d\lambda}{dt} \right|_{t'} (U_{int} - U_{spr} + PV(t')) + \frac{3}{2}NMk_B \ln \frac{T_0}{T}. \quad (\text{C.10})$$

A equação (C.10) descreve a implementação do método RS no ensemble isobárico-isotérmico dentro do formalismo de integral de trajetória. Ela foi utilizada nos cálculos para obter a curva de energia livre de Gibbs em função da temperatura, onde utilizamos a aproximação primitiva para a ação.

A dedução desta equação para outras ordens de aproximação utilizadas na descrição das matrizes densidade a alta temperatura pode ser feita recalculando apenas a derivada do potencial efetivo, apresentado na integral dada na equação (C.8). Desta maneira, considerando o potencial efetivo desenvolvido com a aproximação LB apresentado na equação (2.31), obtemos o seguinte forma para o trabalho irreversível

$$W_{irr} = \int_0^t dt' \left. \frac{d\lambda}{dt} \right|_{t'} \left(U_{int} - U_{spr} + \frac{\hbar^2}{8N^2 m k_B^2 T^2} \sum_i [\nabla_i U(\vec{r}_i)]^2 + PV(t') \right), \quad (\text{C.11})$$

onde o termo com o gradiente do potencial aparece devido a correção de ordem τ^4 para a ação.

Utilizando a equação (C.11) juntamente da equação (C.7) podemos calcular a energia livre de Gibbs do sistema em função da temperatura aplicando a aproximação LB através da seguinte expressão,

$$\begin{aligned} \frac{G(T)}{T} &= \frac{G(T_0)}{T_0} + \int_0^t dt' \left. \frac{d\lambda}{dt} \right|_{t'} \left(U_{int} - U_{spr} + \frac{\hbar^2}{8N^2 m k_B^2 T^2} \sum_i [\nabla_i U(\vec{r}_i)]^2 \right. \\ &\quad \left. + PV(t') \right) + \frac{3}{2} NM k_B \ln \frac{T_0}{T}. \end{aligned} \quad (\text{C.12})$$

Apêndice D

Potenciais reativos para hidrocarbonetos

Os métodos computacionais de Monte Carlo Metropolis e dinâmica molecular dependem grandemente de funções que descrevam apropriadamente a energia e as forças interatômicas para corretamente descreverem os sistemas físicos. Essas funções que representam as interações entre partículas podem ser descritas usando potenciais analíticos que podem ser empíricos, baseados somente em dados experimentais, ou semi-empíricos que além de valores experimentais, utilizam também resultados de cálculos de primeiros-princípios.

Neste apêndice descreveremos brevemente uma classe de potenciais analíticos desenvolvida para estudar sistemas que fazem ligação covalente em matéria condensada. Esta família de potenciais possui suas formas funcionais baseadas em princípios ligados a mecânica quântica e correções empíricas [53]. Nosso foco principal está sobre os potenciais empíricos reativos com ordem de ligação REBO e AIREBO desenvolvidos por Brenner et al. [49, 50] e S. J. Stuart et al. [52]. Esses potenciais são utilizados para estudar sistemas formados por carbono em matéria condensada como: diamante, grafite, fulerenos, nanotubos, filmes finos e diversos tipos de hidrocarbonetos.

D.1 Potencial Abell-Tersoff

A forma analítica geral usada para energia potencial intramolecular dos potenciais REBO e AIREBO, foi originalmente desenvolvida por Abell utili-

zando teoria química de pseudopotencial [54]. Tendo por objetivo explicar a relação de universalidade observada nas curvas de energia de ligação, Abell utilizou de bases locais de orbitais atômicos para mostrar que a energia de ligação química E_b , pode ser escrita como uma soma sobre vizinhos próximos [49, 54],

$$E_b = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j [V^R(r_{ij}) - b_{ij} V^A(r_{ij})], \quad (\text{D.1})$$

onde V_{ij}^R e V_{ij}^A são os potenciais de pares repulsivo e atrativo, respectivamente. A função V_{ij}^A representa a ligação dos elétrons de valência e, é assumida ser transferível entre diferentes hibridizações atômicas, já a função $V^R(r_{ij})$ é utilizada para balancear a ligação atrativa local. Abell mostrou em seu trabalho, que uma variedade de configurações de ligações estáveis podem ser racionalizadas por diferentes razões entre curvas de termos atrativos e repulsivos.

O termo b_{ij} na equação (D.1) é um termo que gera um efeito de muitos corpos sobre o potencial de interação. Este termo de ordem de ligação é uma marca dos potenciais do tipo Abell-Tersoff. Uma variedade de efeitos químicos que afetam o comprimento de interação da ligação são todos levados em conta neste termo.

As formas funcionais utilizadas por Abell em seu trabalho, para representar as partes repulsiva e atrativa dos termos de par em E_b , foram funções do tipo Morse. Ele sugeriu também que a maior contribuição para função b_{ij} , seria do número de coordenação local dos átomos Z , e utilizando a rede de Bethe derivou uma expressão para b_{ij} [54],

$$b_{ij} \propto Z^{-\frac{1}{2}}. \quad (\text{D.2})$$

O termo b_{ij} por ser responsável por introduzir os efeitos de muitos corpos na energia de ligação de cada átomo, tem muita importância na descrição da dinâmica de quebra e formação das ligações presentes no sistema.

Tersoff percebendo a utilidade da aproximação de Abell, introduziu uma forma de parametrização analítica totalmente empírica para o termo b_{ij} . Ele fez *fitting* para termos de pares considerando propriedades de moléculas diatômicas e estruturas de estados sólido, como comprimento e energia de ligação, modos

de vibração, energia de formação de vacância e etc. A parametrização de b_{ij} feita por Tersoff introduziu neste termo uma dependência do ângulo de ligação, além da dependência sugerida por Abell com o número de coordenação. Estes efeitos na parametrização de b_{ij} , levaram o potencial de Tersoff a descrever ligações em ambientes e fases de alta pressão de elementos do grupo *IV*, bem como superfícies e energia de defeitos destes elementos e suas ligas [55–58].

Por estes motivos os potenciais do tipo Abell-Tersoff ao contrário de muitos tradicionais campos de força em mecânica molecular tem a qualidade de permitir formação e dissociação de ligações químicas covalentes durante a simulação. O termo com efeitos de muitos corpos b_{ij} , que foi parametrizado por Tersoff, é capaz de introduzir as características do ambiente local de ligação de cada átomo que são essenciais para modificar o comprimento de interação de termos de pares mais convencionais. Com estas aproximações, átomos individuais não são obrigados a permanecerem presos a vizinhanças específicas, ou a manter particular estado de hibridização ou um número de coordenação. Por estes motivos os potenciais do tipo Abell-Tersoff, apesar de serem puramente clássico, fornecem uma descrição realística de processo de ligação em sistema não eletrostático.

D.2 Potenciais REBO e AIREBO

A expressão para energia potencial desenvolvida por Abell-Tersoff tem fundamentos físicos importantes, e é capaz de descrever realisticamente a energia de alguns hidrocarbonetos, de sólidos como grafite e diamante e os comprimentos de ligações carbono-carbono simples, dupla e tripla. No entanto, existem situações intermediárias, no que diz respeito às ligações químicas, em que o resultado da energia de ligação dada em (D.1) quando somado sobre todos sítios atômicos pode levar a um comportamento não físico [49].

As correções destes problemas foram feitas por Brenner em 1990, desenvolvendo o potencial REBO para tratar o modelo de deposição química por vapor sobre filmes finos de diamante [49]. O potencial construído por Bren-

ner tem sua expressão baseada na forma geral desenvolvida por Abell-Tersoff dada na equação (D.1). Embora inicialmente desenvolvido para um problema em específico, suas propriedades de formação e quebra de ligação mostraram ser muito úteis em uma série de problemas de simulação de processos químicos [59–63]. Brenner conseguiu sua expressão para a energia potencial E_b reescrevendo a forma da energia sobre sítios atômicos, apresentada na equação (D.1), como sendo uma soma sobre ligações,

$$E_b = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j [V^R(r_{ij}) - b_{ij}^* V^A(r_{ij})], \quad (\text{D.3})$$

onde o termo de muitos corpos é dado por,

$$b_{ij}^* = \frac{b_{ij} + b_{ji}}{2}. \quad (\text{D.4})$$

O termo de ordem de ligação b_{ij}^* como vimos acima é a marca do potencial do tipo Abell-Tersoff. Uma variedade de efeitos químicos que afeta o comprimento de interação da ligação covalente descrita pelo potencial REBO são levados em conta neste termo. Por exemplo o termo b_{ij}^* na ligação $C - C$ é maior entre átomos de carbono sp^2 do que entre átomos de carbono sp^3 . Este peso do termo atrativo maior para átomos de carbono sp^2 é devido ao aumento da força da ligação dupla comparada à simples. Entretanto, deve ser enfatizado que, mesmo que o potencial REBO descreva a hibridização dos átomos de carbono, o modelo descrito por este potencial não inclui explicitamente a descrição quântica dos elétrons. Todas descrições de estados conjugados ou hibridizados são derivados inteiramente da geometria do sistema, a simulação trata os graus de liberdade eletrônicos de uma forma puramente empírica.

A energia de ligação E_b apresentada pelas equações (D.3) e (D.4), possibilita levar em conta efeitos dos vizinhos de cada átomo do par de átomos envolvidos na ligação formada, ou seja, permite considerar um efeito de não localidade nas ligações de pares. A forma analítica específica dos termos de pares repulsivo e atrativo e do termo de ordem de ligação empírico podem ser encontrados nas referências [49, 53].

Os problemas com o uso do potencial REBO surgem no tratamento de sistemas com significantes interações intermoleculares, devido a ausência de potencial de longo alcance [51]. Desta forma muitos sistemas hidrocarbonetos importantes, incluindo líquidos e filmes finos, bem como alguns sistemas de estado sólido como grafite e fulerenos não são descritos satisfatoriamente quando modelados pelo REBO.

O potencial AIREBO foi desenvolvido a partir do potencial REBO conservando as propriedades de formação e dissociação de ligações covalentes e incluindo um tratamento adaptativo para interações de longo alcance e de ângulo diedral. O AIREBO foi formulado para fazer modelagem de reações químicas em ambientes diversos, interações entre moléculas em diversas fases da matéria condensada [51].

D.2.1 Potencial de interação intermolecular

Como mencionado acima, o potencial REBO é útil para descrever interação intramolecular em carbono e material hidrocarboneto. Entretanto, neste potencial não existe mecanismo para tratamento de interação intermolecular. Como sabemos, são nestas interações que estão incluídos a dispersão e o efeito de repulsão de curto alcance que fazem surgir muitas propriedades em líquidos, polímeros e filmes finos de materiais hidrocarbonetos. Para tentar solucionar este problema com a dispersão e repulsão no REBO foi introduzido no AIREBO o potencial de Lennard-Jones para modelar estes efeitos,

$$V^{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (\text{D.5})$$

A presença de interação intermolecular feita pelo $V^{LJ}(r_{ij})$ traz várias dificuldades ao potencial reativo. A primeira é a barreira formada pela parede repulsiva do LJ, que impede os átomos não ligados de se aproximarem o suficiente para interagir via o potencial REBO. Desta forma, temos de diminuir a repulsão sobre certas circunstâncias para preservar a reatividade que é a principal característica do REBO. A forma mais eficiente de solucionar este problema

não é apenas ligando e desligando o potencial conforme a distância, mas sim levando em conta os vários ambientes químicos presentes no sistema. Sabendo disso os critérios utilizados no AIREBO para utilizar o LJ são: distância entre pares de átomos, a força de qualquer interação de ligação entre eles e a rede de ligação entre os pares. Em linhas gerais os átomos apenas sentirão a repulsão LJ se a curtas distâncias eles não forem susceptíveis a formar ligação e se eles não estiverem na vizinhança que engloba os 4 primeiros vizinhos da mesma molécula. A completa expressão para interação LJ entre dois átomos é

$$E_{ij}^{LJ} = S(t_r(r_{ij}))S(t_b(b_{ij}^*))C_{ij}V_{ij}^{LJ}(r_{ij}) + [1 - S(t_r(r_{ij}))]C_{ij}V_{ij}^{LJ}(r_{ij}), \quad (\text{D.6})$$

onde $S(t)$ é constituída da soma e produto de funções degraus e vale 1 quando $t < 0$, 0 quando $t > 0$ e liga suavemente entre estes dois valores intermediários de t com potência cúbica e C_{ij} é uma opção de conectividade, que é escrita em termos de funções que dão pesos entre 0 e 1 para cada uma das ligações entre os átomos. A função $S(t)$ e sua primeira derivada são contínuas no intervalo de ligação. As formas funcionais de $S(t)$ e C_{ij} são apresentadas e discutidas em detalhes na referência [51].

D.2.2 Potencial de interação torcional

O potencial REBO de primeira geração [49] do qual foi baseado o AIREBO não possuía qualquer tipo de interação de torsão sobre ligação simples, por isso tinha dificuldades em simular hidrocarbonetos saturados maiores que o metano [51]. Visando solucionar este problema foi adicionado no potencial AIREBO um termo que leva em conta o ângulo diedral nas torções das estruturas de carbono.

A usual forma de um potencial de torsão é uma série de potenciais em cosseno com angulo diedral ω ,

$$V = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^3 V_k [1 - (-1)^k \cos(k\omega)]. \quad (\text{D.7})$$

O coeficiente V_k são escolhidos para cada molécula individual baseado na energia relativa e barreiras para rotação. Mas para um potencial reativo como

o REBO, as energia relativas e as barreiras de rotação devem mudar com as moléculas sob reação química. Por isso é preferível que a simetria de torção do potencial surja naturalmente do ambiente de coordenação local, ao invés de um conjunto de parâmetros. Isto é feito no AIREBO através do uso de um potencial de torsão com um único mínimo,

$$V^{tors}(\omega) = \epsilon \left[\frac{256}{405} \cos^{10} \left(\frac{\omega}{2} \right) - \frac{1}{10} \right] \quad (\text{D.8})$$

O potencial dado na equação (D.8) é implementado no modelo AIREBO para todos os ângulos diedrais no sistema, na proporção do peso de ligação que contribui para o ângulo dietral da seguinte forma,

$$E^{tors} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} w_{ij}(r_{ij}) w_{jk}(r_{jk}) w_{kl}(r_{kl}) V^{tors}(\omega_{ijkl}), \quad (\text{D.9})$$

onde $w_{ij}(r_{ij})$ são funções que variam entre 0 e 1 utilizada para indicar a intensidade da ligação entre os átomos i e j .

O uso das funções $w_{ij}(r_{ij})$ assegura que a energia de torsão associada com um dado ângulo diedral será removida lentamente quando qualquer constituinte da ligação for quebrado.

Com as formas dadas nas equações (D.6) e (D.9), chegamos a seguinte expressão para o potencial AIREBO,

$$E = E^{REBO} + E^{LJ} + E^{tors} \quad (\text{D.10})$$

Para saber mais detalhes sobre as formas funcionais dos potenciais de interação intermolecular e torsional ou sobre parametrização utilizados no potencial AIREBO para descrever sistemas em matéria condensada consultar referência [51].

Apêndice E

Estudo clássico da transição de fase diamante-grafite.

Neste apêndice apresentamos os resultados clássicos para a curva de coexistência de fases diamante-grafite obtida aplicando a técnica Monte Carlo Metropolis em conjunto dos métodos *adiabatic switching*, *reversible scaling* e integração dinâmica de Clausius-Clapeyron. Nossas simulações foram realizadas para sistemas compostos por 216 partículas, assim como no caso quântico apresentado no capítulo 5. As faixas de temperaturas e pressões para a qual realizamos nossos estudos foram escolhidas baseadas no comportamento da energia livre de Gibbs em função da temperatura apresentado nas figuras (5.9) e (5.10) para o diamante e o grafite, respectivamente. Podemos observar nestas figuras que os valores da energia livre de Gibbs do sistemas clássicos começam a afastar significativamente dos resultados quânticos para temperaturas inferiores a aproximadamente 1000 K, tanto no caso do diamante quanto no caso grafite. Portanto, realizamos nossas simulações clássicas para calcular a curva de coexistência de fase diamante-grafite apenas para o intervalo de temperatura que vai de 800 a 2000 K.

	$T(K)$	$F(eV)$	$G(eV)$	$P(GPa)$
Diamante	1000	-7.28420 ± 0.00016	-7.04410 ± 0.00016	8
Diamante	1200	-7.36096 ± 0.00017	-7.00814 ± 0.00017	10
Grafite	1000	-7.41914 ± 0.00014	-7.02975 ± 0.00014	8
Grafite	1200	-7.46860 ± 0.00065	-6.97995 ± 0.00065	10

Tabela E.1: Energia livre de Helmholtz e Gibbs para o diamante e grafite a diferentes pressões.

Inicialmente utilizamos o método *adiabatic switching* para determinar a energia livre de Helmholtz do diamante e do grafite. Nossas simulações foram realizadas para estes sistemas nas temperaturas de 1000 e 1200 K sob as pressões de 8 e 10 GPa, respectivamente. Os resultados encontrados em nossas simulações para as energias livres Helmholtz do diamante e do grafite são apresentados na tabela (E.1). Assim como nas simulações com Monte Carlo de integrais de trajetória utilizamos o cristal de Einstein como sistema de referência para as duas fases sólidas. As frequências adotadas foram as mesmas utilizadas nos cálculos quânticos do diamante e do grafite com método *adiabatic switching*.

Os valores médios da energia livre de Helmholtz apresentados na tabela (E.1) foram obtidos fazendo média estatística sobre 10 processos de simulação que envolve o caminho de ida e volta do sistema de interesse ao sistema de referência. Durante o processo de ligação que mapeia um sistema em outro foram considerados 60000 passos de Monte Carlo para a temperatura de 1000 K e 90000 passos de Monte Carlo para a temperaturas 1200 K. O aumento do número de passos de Monte Carlo para temperaturas maiores foi com o intuito de melhorar a precisão dos cálculos visto que as flutuações estatísticas aumentam. Os valores das energias livres de Gibbs apresentados na tabela (E.1) foram determinados a partir da somanda da energia livre de Helmholtz com o termo PV , como no caso quântico.

Nas figuras (E.1) e (E.2) apresentamos os resultados das simulações feitas com o método *reversible scaling* para determinar o comportamento da energia livre de Gibbs em função da temperatura nas pressões de 8 e 10 GPa, respectivamente. Estes cálculos foram feitos considerando uma variação linear do parametro de escala λ com incremento dado por $\Delta\lambda = 10^{-5}$ por passo de Monte Carlo. Nestas duas figuras temos as curvas da energia livre de Gibbs dos sólidos de diamante e do grafite calculadas utilizando esta variação de λ . Os valores iniciais das energias livre de Gibbs que foram utilizados nesses cálculos são encontrados na tabela (E.1) para estes dois sistemas .

O ponto onde as curvas de energia livre de Gibbs do diamante e do grafite

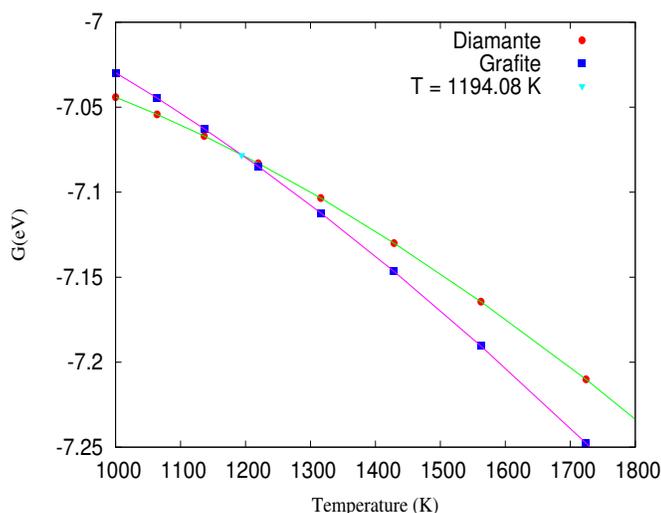


Figura E.1: Temperatura de coexistência de fase diamante-grafite a pressão de 8 GPa.

se tocam representa a temperatura na qual o potencial químico dos sistemas é igual, ou seja, a temperatura na qual as duas fases coexistem de maneira estável. As temperaturas encontradas para as pressões de 8 e 10 GPa que satisfazem esta condição, foram 1194.08 e 1605.11 K respectivamente. Estas temperaturas estão ilustradas nas figura (E.1) e (E.2) como sendo um ponto sobre a intersecção das curvas de energia livre de Gibbs dos dois sistemas.

A partir dos resultados apresentados na figura (E.1) aplicamos o método de integração dinâmica de Clausius-Clapeyron para fazer o cálculo da curva de coexistência de fase diamante-grafite. Esses cálculos foram feitos para a faixa de temperatura que vai de 800 até 2000 K. Nossos resultados são apresentados na figura (E.3) juntamente dos resultados obtidos com os métodos AS e RS para coexistência de fase diamante-grafite a pressão de 10 GPa. Podemos observar nesta figura que existe uma boa concordância entre os resultados obtidos com o método d-CCI e os resultados obtidos com os métodos AS e RS na pressão de 10 GPa. Esta concordância entre esses resultados é um indicador que as simulações feitas com o método d-CCI não sofre muito dos efeitos decorrentes do processo dinâmico que faz a mudança das variáveis termodinâmicas que definem os banhos dos sistemas.

Como vimos no capítulo 5 nas figuras (5.9) e (5.10), os métodos *adiaba-*

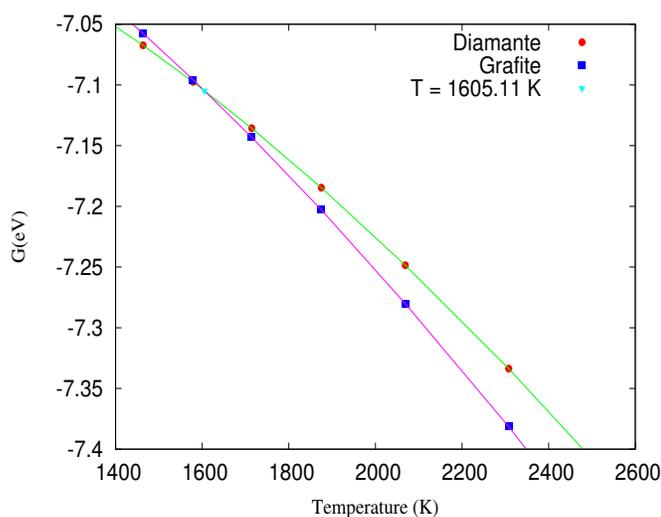


Figura E.2: Temperatura de coexistência de fase diamante-grafite a pressão de 10 GPa.

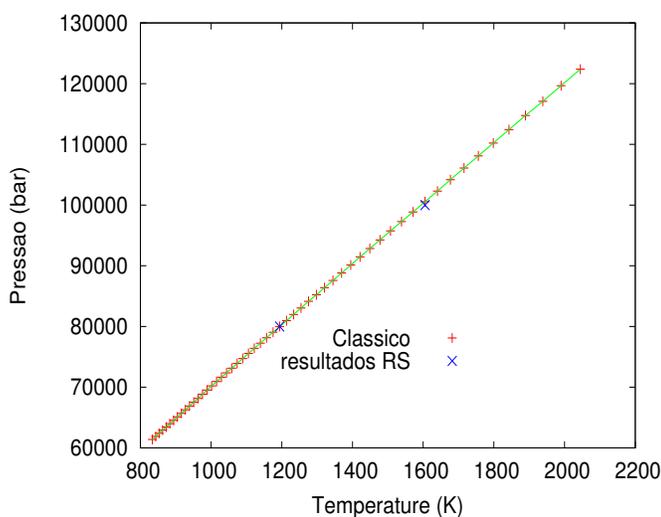


Figura E.3: Curva de transição de fase diamante-grafite a alta temperatura.

tic switching e *reversible scaling* em conjunto com Monte Carlo clássico são incapazes de calcular os valores corretos da energia livre de Gibbs para temperaturas inferiores a aproximadamente 500 K. Devido a esta incapacidade do método de Monte Carlo clássico em fazer a descrição do movimento dos átomos que constitui esses sistemas nessa faixa de temperatura. O cálculo clássico da curva de coexistência de fase diamante-grafite para temperatura inferiores a este valor não pode ser feito utilizando os métodos AS, RS e d-CCI.

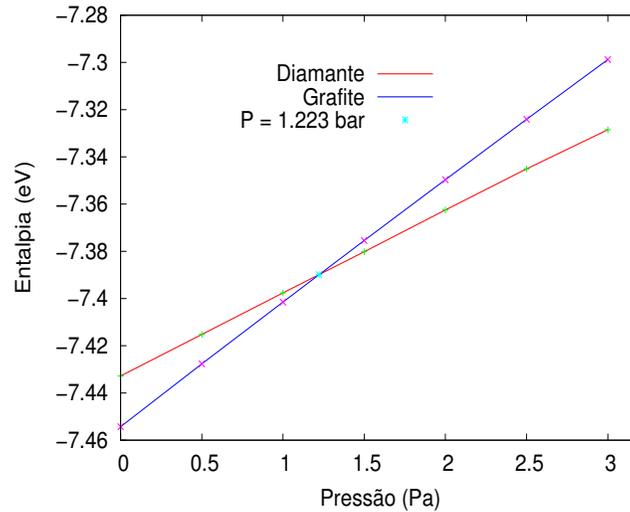


Figura E.4: Estimativa da temperatura de transição clássica diamante-grafite a baixas pressões.

Entretanto existe uma outra maneira de estimar classicamente esta curva para temperatura bem baixas utilizando a entalpia do sistema. Sabemos que a energia livre de Gibbs pode ser escrita como:

$$G = H - TS, \quad (\text{E.1})$$

onde H e S são a entalpia e entropia do sistemas, respectivamente.

Temos que no limite de baixa temperatura classicamente a entropia do sistema tende a zero de maneira que o termo TS pode ser desprezado. Logo podemos considerar através da equação (E.1), que classicamente a energia livre de Gibbs é igual a entalpia do sistema no limite de baixas temperaturas.

Portanto, podemos estimar o ponto de coexistência de fases do diamante com grafite a baixas temperaturas a partir de valores da entalpia das fases do sistema. As simulações devem ser feitas no ensemble isobárico-isotérmico deixando o sistema a uma temperatura fixa e variando a pressão. A entalpia das fases é calculada somando a energia interna total com o termo PV . Utilizando esta receita calculamos a pressão de coexistência de fases do diamante e do grafite para temperatura de 50 K. O valor encontrado por nós foi 1.223 GPa e é apresentado na figura (E.4). Esse valor é próximo do valor experimental.