

## Part III

# Dinâmica: correlação e resposta

Essas notas estão baseadas no capítulo 7 do CL (ref. 1) e na ref. . Outras referências utilizadas serão mencionadas no texto.

*Sobre que trataremos aqui:*

Até aqui tratamos das fases condensadas em equilíbrio termodinâmico, examinando em algum detalhe as transições de fase. Estudamos também a situação em que tensões de diferentes origem deformam o condensado introduzindo uma componente de energia livre devido a elasticidade da fase condensada. Nosso objetivo nesse capítulo é entendermos os processos dinâmicos nos sistemas condensados, isto é, quando eles são perturbados para fora do seu estado de equilíbrio. Essa é a situação na qual encontramos os condensados na maior parte das vezes. Em particular, se estamos interessados em extrair informações sobre o condensado, essencialmente o que fazemos é perturbá-lo e examinar a resposta do condensado a essa perturbação. Como estamos interessados em entender o condensado o mais próximo do seu estado de equilíbrio, em geral, os experimentos procuram situações em que o condensado é levado a uma situação próxima do equilíbrio térmico. A resposta do sistema, nessa situação, pode ser descrita na maioria das vezes pela teoria de resposta linear a campos externos dependentes do tempo. Essas podem ser relacionadas as funções de correlação dinâmicas ou dependentes do tempo. Essa vai ser a abordagem desse capítulo. Essencialmente, seguiremos a proposta do CL e trataremos dos seguintes tópicos:

- discussão das funções de correlações e a natureza dos modos dinâmicos
- estudo da resposta linear em sistema modelo tipo oscilador harmônico e oscilador harmônico amortecido
- estudo da resposta linear em sistemas difusivos
- discussão da teoria de Langevin

- estudo formal da teoria de resposta linear e correlação
- discussão de experimentos de espalhamento inelástico de neutrons e fótons (raios X) (se o tempo permitir)

# 1 Correlação dinâmica e função resposta

## 1.1 Funções de correlação

A dinâmica do sistema físico é descrita pelas variáveis dinâmicas, clássicas ou quânticas, que governam as equações de movimento determinadas pelo hamiltoniano  $\mathcal{H}$ . Utilizando a representação de Heisenberg, um operador na mecânica quântica,  $\phi_i(\vec{r}, t)$  evolui no tempo de acordo com a expressão

$$\phi_i(\vec{r}, t) = U^\dagger \phi_i(\vec{r}, 0) U = e^{i\mathcal{H}t/\hbar} \phi_i(\vec{r}, 0) e^{-i\mathcal{H}t/\hbar} \quad (1)$$

onde fizemos  $U = e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}$ , assumindo que o hamiltoniano não depende explicitamente do tempo.

Muitas vezes é mais interessante trabalharmos no domínio das frequências em vez do tempo.

Para isso, introduzimos a transformada de Fourier temporal,

$$\begin{aligned} \phi_i(\vec{r}, t) &= \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega t} \phi_i(\vec{r}, \omega) \\ \phi_i(\vec{r}, \omega) &= \int dt e^{i\omega t} \phi_i(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (2)$$

As funções correlações que estudaremos envolvem variáveis como a posição  $\vec{r}_\alpha(t)$ , onde  $\alpha$  é o índice das partículas, ou funções desta, como a densidade,

$$n(\vec{r}, t) = \sum_\alpha \delta(\vec{r} - \vec{r}_\alpha(t)) \quad (3)$$

or the magnetization,

$$\vec{m}(\vec{r}) = \mu(n_+(\vec{r}) - n_-(\vec{r})) = \sum_{\alpha} \mu_s \vec{s}_{\alpha} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) \quad (4)$$

Os operadores como  $\vec{r}_{\alpha}(t)$  evoluem no tempo classicamente de acordo com as equações de Newton ou quanticamente de acordo com a eq. 1.

As funções de correlação dependentes do tempo são extensões das funções de correlação que utilizamos até agora:

$$C_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \langle \phi_i(\vec{r}, t) \phi_j(\vec{r}', t') \rangle \quad (5)$$

e

$$\begin{aligned} S_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') &= \langle (\phi_i(\vec{r}, t) - \langle \phi_i(\vec{r}, t) \rangle) (\phi_j(\vec{r}', t') - \langle \phi_j(\vec{r}', t') \rangle) \rangle \\ &= C_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') - \langle \phi_i(\vec{r}, t) \rangle \langle \phi_j(\vec{r}', t') \rangle \end{aligned} \quad (6)$$

Para o caso estático,  $\langle \dots \rangle$  representa a média em relação a um ensemble de equilíbrio. As médias calculadas para cada valor de  $t$  e  $t'$  é obtida calculando o traço sobre todos os pontos do espaço de fase ou os estados quânticos ponderada pela função peso do equilíbrio. No caso de  $t = t'$ , as funções de correlação não têm dependência temporal e resumem-se às funções de correlação estáticas:

$$\begin{aligned} C_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') &\equiv C_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}') \\ S_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') &= S_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}') \end{aligned} \quad (7)$$

Na maioria dos casos, estaremos lidando com hamiltonianos independentes do tempo. Nesse caso, as médias termodinâmicas são invariantes para translações no tempo, ou seja,

$$\langle \phi_i(\vec{r}, t) \rangle \equiv \langle \phi_i(\vec{r}) \rangle \quad (8)$$

Da mesma forma, as funções de correlação dependem apenas da diferença temporal  $t - t'$  e não de  $t$  ou  $t'$  individualmente. Podemos então escrever a transformada de Fourier da função de correlação na forma

$$\begin{aligned}
\langle \phi_i(\vec{r}, \omega) \phi_j(\vec{r}', \omega') \rangle &= \int dt \int dt' e^{i\omega t} e^{i\omega' t'} \langle \phi_i(\vec{r}, t) \phi_j(\vec{r}', t') \rangle \\
&= \int dt \int dt' e^{i\omega t} e^{i\omega' t'} C_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \\
&= \int dt \int dt' e^{i\omega t} e^{i\omega' t'} C_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') \\
&= \int dt' \int d(t - t') e^{i\omega(t-t')} e^{i(\omega+\omega')t'} C_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') \\
&= \int dt' C_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) e^{i(\omega+\omega')t'} \\
&= C_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) 2\pi \delta(\omega + \omega')
\end{aligned} \tag{9}$$

onde

$$C_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d(t - t') e^{i\omega(t-t')} C_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') \tag{10}$$

A função de correlação  $C_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$  é identificada com o *poder espectral* (*power spectral*) de  $\phi_i(\vec{r}, t)$ .

Da mesma forma,

$$S_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d(t - t') e^{i\omega(t-t')} S_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') \tag{11}$$

De onde temos,

$$C_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = S_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) + \langle \phi_i(\vec{r}) \rangle \langle \phi_j(\vec{r}') \rangle 2\pi \delta(\omega) \tag{12}$$

de onde concluímos que  $\langle \phi_i(\vec{r}) \rangle \langle \phi_j(\vec{r}') \rangle$  contribuem apenas para a parte estática ou de frequência nula em  $C_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ .

## 1.2 Funções resposta

Ver Chaikin&Lubenski.

## 2 O oscilador harmônico

O modelo do oscilador harmônico é o mais adequado para iniciarmos nosso estudo. Ele tem a simplicidade que permite entendermos os resultados físicos da função resposta. Ao mesmo tempo, a natureza está repleta de exemplos que permitem ser estudados partindo de uma primeira aproximação com uma descrição em termos de osciladores harmônicos ou um conjunto (eventualmente contínuo) de osciladores harmônicos. Vários modos de excitação nos condensados pode ser descrita dessa forma, tais como ondas de som em fluidos, ondas de som nos sólidos e suas quantizações, os fonons, ondas de spin em sistemas magnéticos, etc. Iniciaremos com o caso simples do oscilador harmônico e examinaremos os casos do oscilador harmônico amortecido e quando a força de oscilação é desprezível. Na descrição dos estados eletrônicos, esses dois casos podem ser identificados com os modelos de Lorentz, para isolantes (e semicondutores) e o modelo de Drude para metais. Aqui, nossos objetivos são mais gerais.

### 2.1 Oscilador harmônico

Esse é o problema mais simples e, para preparar a metodologia vamos resolvê-lo de uma forma um pouco mais complicada. Considere o hamiltoniano do oh (oscilador harmônico), com massa  $m$  e constante de mola  $k$ ,

$$\mathcal{H} = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$$

Podemos encontrar as equações de movimento (equações de Hamilton) para a posição  $x(t)$  e  $p(t)$  utilizando os parênteses de Poisson:

$$\{u, v\}_{q,p} = - \left( \frac{\partial u}{\partial q} \frac{\partial v}{\partial p} - \frac{\partial u}{\partial p} \frac{\partial v}{\partial q} \right)$$

e

$$\dot{q} = \{q, \mathcal{H}\}$$

$$\dot{p} = \{p, \mathcal{H}\}$$

Temos então,

$$\dot{x} \equiv v = \{x, \mathcal{H}\} = \left( \frac{\partial x}{\partial x} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} - \frac{\partial x}{\partial p} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \right) = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} = \frac{p}{m}$$

$$\dot{p} = \{p, \mathcal{H}\} = \left( \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p} - \frac{\partial p}{\partial p} \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} \right) = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x} = -kx$$

A solução para o problema indica ser do tipo que  $\vec{r}(t)$  e  $\vec{p}(t)$  são proporcionais a  $e^{-i\omega t}$ . Nesse caso, temos um sistema de equações do tipo

$$-i\omega x(t) - \frac{p(t)}{m} = 0$$

$$kx - i\omega p(t) = 0$$

A solução é obtida resolvendo do determinante

$$\det \begin{bmatrix} -i\omega & -1/m \\ k & -i\omega \end{bmatrix} = -\omega^2 + \frac{k}{m} = 0$$

Temos duas soluções para a equação:

$$\omega = \pm\omega_0 \equiv \pm\sqrt{\frac{k}{m}}$$

Algumas observações simples mas que são gerais:

- cada solução corresponde a um *modo* do oh
- temos um modo por grau de liberdade ( $x$  ou  $p$ )
- a dependência temporal de cada grau de liberdade é determinada por uma equação diferencial *de primeira ordem* no tempo
- temos um modo por equação diferencial de primeira ordem nas equações de movimento
- as variáveis  $x(t)$  e  $p(t)$  têm diferentes sinais quando sob operação de reversão temporal:

$$x(-t) = +x(t)$$

$$p(-t) = -p(t)$$

O hamiltoniano e as equações de Hamilton são invariantes para reversão temporal. As equações de movimento relacionam a derivada no tempo de uma variável com um sinal sob reversão temporal com a variável com sinal oposto. Essas relações determinam os termos *fora da diagonal* do determinante característico e leva a soluções *reais não-nulas* para a equação característica: *modos a frequência real não-nula originam-se no acoplamento entre variáveis com sinal oposto sob reversão temporal por meio de equações diferenciais de primeira ordem no tempo.*

Obviamente, poderíamos ter resolvido o problema partindo das equações de Hamilton e convertido na equação (diferencial de segunda ordem) de Newton,

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0$$

que é invariante por reversão temporal e temos como soluções os *modos*  $\pm\omega_0$ . No entanto, não teríamos extraídos as generalizações acima.

## 2.2 O oscilador amortecido

Vamos introduzir agora um termo resistivo, na forma de um fluido viscoso para a partícula de massa  $m$ . Em movimento constante, a partícula sofre uma força de fricção proporcional a sua velocidade, quando em pequenas velocidades. A força se escreve na forma

$$f_{vis} = -\alpha v \tag{13}$$

$\alpha$  é a constante de fricção e  $[\alpha] = MT^{-1}$ . Para uma esfera de raio  $a$  movendo-se em um fluido com viscosidade de cisalhamento  $\eta$ ,  $\alpha$  é determinada pela lei de Stokes

$$\alpha = 6\pi\eta a$$

$\eta$  é da ordem de  $n_{fl}\tau_c T$ , onde  $n_{fl}$  é a densidade do fluido a temperatura  $T$  e o tempo médio entre colisões é  $\tau_c$ . A lei da força de viscosidade (eq. 13) é estritamente válida apenas para uma velocidade independente do tempo, ou seja, a frequência nula.  $\eta$  deve tender a zero para frequências maiores que  $\tau_c^{-1}$ . Para baixas frequências ou para massas com densidades muito maior que o fluido meio, a equação é uma boa aproximação para a força exata.

A equação de Newton nesse caso é

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x + \gamma \dot{x} = \frac{f}{m}$$



onde

$$\gamma = \frac{\alpha}{m}$$

O tempo característico de decaimento do sistema é

$$\gamma^{-1} = \frac{m}{6\pi\eta a} \sim \frac{m}{an_{fl}\tau_c T}$$

Se a distância média entre partícula,  $d = n_{fl}^{-1/3}$  e o caminho médio  $v\tau_c = (2T/m_{fl})^{1/2}\tau_c$  forem da mesma ordem, então

$$\gamma^{-1} \sim \left(\frac{m}{m_{fl}}\right) \left(\frac{d}{a}\right) \tau_c$$

Portanto, para a maioria das partículas microscópicas,

$$m \gg m_{fl}$$

e

$$\gamma^{-1} \gg \tau_c$$

Aqui temos que fazer uma observação importante. A força de viscosidade quebra a *simetria por reversão temporal*. No entanto, qualquer hamiltoniano microscópico e suas equações de movimento devem ser invariantes sob reversão temporal. O que temos então e o que leva a quebra de simetria? O que acontece é que temos um hamiltoniano microscópico que descreve o oh e todos os graus de liberdade do fluido que circunvizinha a partícula. A força de viscosidade descreve o efeito médio no oh das interações de muitos graus de liberdade incoerentes do fluido. A energia do oh tende a fluir irreversivelmente nos vários modos do fluido. Isso reflete-se no sinal da força de viscosidade que leva ao decaimento de  $x(t)$  com o tempo. O fluxo irreversível de energia é chamado de *dissipação*

ea força  $f_{vis}$  é a força dissipativa.

O cálculo dos modos do oscilador harmônico amortecido segue os mesmos passos do caso não-amortecido. O resultado é a equação secular

$$-\omega^2 + \omega_0^2 - i\gamma\omega = 0$$

que tem como soluções

$$\omega = \pm \left[ \omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{4} \right]^{1/2} - i\frac{\gamma}{2} \equiv \pm\omega_1 - i\frac{\gamma}{2}$$

Temos dois casos distintos:

I)  $\omega_0^2 > \gamma^2/4$

Nesse caso  $\omega_1$  é real e  $x(t)$  oscila com frequência  $\omega_1$  enquanto decai com uma constante de tempo  $\tau = \gamma/2$ . Ver fig. .

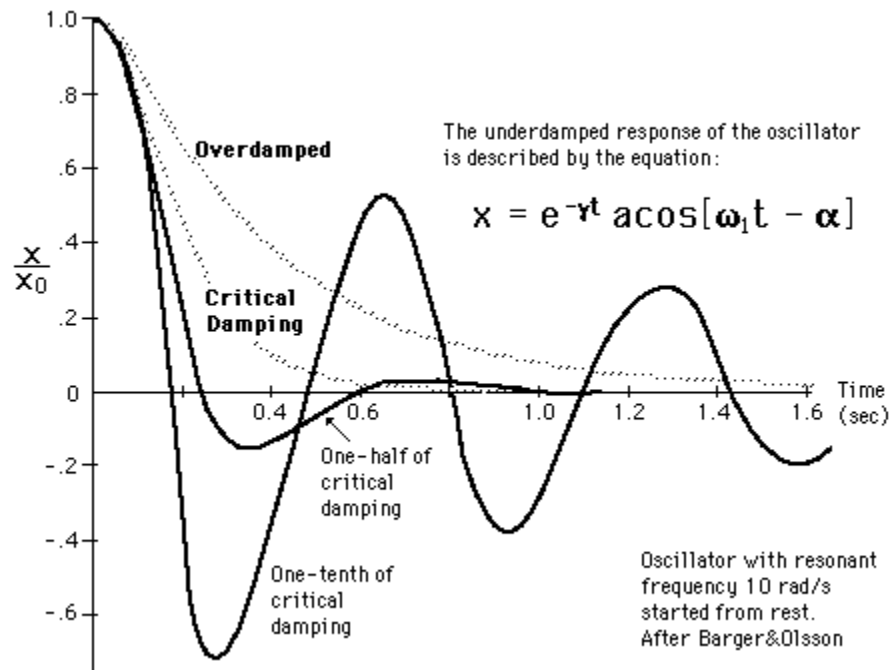


Figure 1: Oscilador harmônico em três situações: (linha cheia) antes do amortecimento crítico,  $\omega_0^2 > \gamma^2/4$ , (tracejado) no amortecimento crítico,  $\omega_0^2 = \gamma^2/4$ , e (pontilhado) depois do amortecimento crítico,  $\omega_0^2 < \gamma^2/4$ .

II)  $\omega_0^2 < \gamma/2$

Nesse caso  $\omega_1$  é imaginário e não temos componente oscilatório (fig. ). Dizemos que estamos no caso *super-amortecido* e a evolução no tempo é caracterizada por duas constantes de tempo:

$$\begin{aligned}\frac{1}{\tau_f} &= \frac{1}{2}\gamma \left[ 1 + (1 - 4\omega_0^2\gamma^{-2})^{1/2} \right] \xrightarrow{\omega_0 \ll \gamma/2} \gamma \\ \frac{1}{\tau_s} &= \frac{1}{2}\gamma \left[ 1 - (1 - 4\omega_0^2\gamma^{-2})^{1/2} \right] \xrightarrow{\omega_0 \ll \gamma/2} \frac{\omega_0^2}{\gamma} = \frac{k}{\alpha}\end{aligned}$$

onde os sub-índices *f* e *s* significam *fast* e *slow* respectivamente.

O caso  $\omega_0^2 \ll \gamma^2/4$  merece atenção especial. Nesse caso, o tempo de decaimento  $\tau_f$  é muito mais curto que  $\tau_s$ . Para tempos suficientemente longos quando comparados com  $\tau_f$ , o primeiro modo de decaimento pode ser desprezado. Esse caso particular equivale a resolvermos a equação de um oscilador harmônico (?) amortecido para o qual o termo inercia não está presente, ou seja,

$$\alpha \dot{x} = -kx + f$$

que pode ser reescrita na forma

$$\dot{x} = -\frac{k}{\alpha}x + \frac{1}{\alpha}f = -\Gamma \frac{\partial \mathcal{H}_T}{\partial x}$$

onde  $\Gamma = \alpha^{-1}$  e  $\mathcal{H}_T = \mathcal{H} - fx$ . Esse caso pode ser identificado pelo menos com duas situações físicas bem características: a) para polímeros em solução, quando o termo viscoso domina e b) para um gás de elétrons (quase) livres, em um sólido (metais), quando a energia de excitação do sistema (modo) é muito pequena e o termo viscoso (no caso, vibrações da rede) domina.

## 2.3 Função resposta

Na presença de uma força externa podemos calcular a função resposta do oh amortecido. Para isso fazemos a transformada de Fourier da equação

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x + \gamma \dot{x} = \frac{f}{m}$$

que resulta em

$$x(\omega) [-\omega^2 + \omega_0^2 - i\omega\gamma] = \frac{f(\omega)}{m}$$

e como

$$\langle \delta\phi(\omega) \rangle = \chi(\omega) \delta f(\omega)$$

temos

$$\frac{\delta x(\omega)}{\delta f(\omega)} = \chi(\omega) = \frac{1}{m} [\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma]^{-1}$$

O denominador é idêntico a equação que determina os modos do sistema. Temos *polos em*  $\chi(\omega)$  *no plano de frequências complexas do oscilador*. Podemos obter o limite estático no limite de frequência nula. Ele corresponde a uma força estática:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \chi(\omega) = \frac{1}{m\omega_0^2} = \frac{1}{k} = \frac{\partial x}{\partial f} = \chi$$

No limite de altas frequências temos

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \chi(\omega) = -\frac{1}{m\omega^2}$$

A parte imaginária da função resposta é

$$\begin{aligned}
\chi''(\omega) &= \frac{1}{m} \frac{\omega\gamma}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\omega\gamma)^2} \\
&= \frac{1}{2m\omega_1} \left[ \frac{\gamma/2}{(\omega - \omega_1)^2 + (\gamma/2)^2} - \frac{\gamma/2}{(\omega + \omega_1)^2 + (\gamma/2)^2} \right] \\
&= \rightarrow_{\gamma \rightarrow 0} \frac{\pi\omega}{m|\omega|} \delta(\omega^2 - \omega_0^2) = \frac{\pi}{2m\omega_0} [\delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0)]
\end{aligned}$$

Como esperado,  $\chi''(\omega)$  é real e ímpar em  $\omega$ .

A parte real da função resposta pode ser obtida das relações de Kramers-Kronig,

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2\gamma}$$

$\chi'(\omega)$  é positiva para  $\omega < \omega_0$ , tendendo ao limite  $1/k$  quando  $\omega \rightarrow 0$ , e negativa para  $\omega > \omega_0$ , indo para o limite  $1/m\omega^2$

quando  $\omega \rightarrow \infty$ . Ela anula-se exatamente para  $\omega = \omega_0$ .

A solução estacionária na presença de uma força do tipo

$$f(t) = f_0 \cos \omega t$$

é

$$x(t) = f_0 |\chi(\omega)| \cos [\omega t - \phi(\omega)]$$

onde

$$|\chi(\omega)| = \frac{1}{m} \frac{1}{[(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + \omega^2\gamma^2]^{1/2}}$$

e

$$\tan \phi(\omega) = \frac{\chi''(\omega)}{\chi'(\omega)} = \frac{\omega\gamma}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

O máximo de  $x(t)$  corresponde a frequências próximas de  $\omega_0$ . Já a fase está atrasada em relação a  $f(t)$  e passa pelo valor  $\pi/2$  em  $\omega_0$ .

**Super-amortecido:** Vamos analisar o caso agora em que o oscilador está super-amortecido ou melhor quando podemos desprezar o termo inercial. Nesse caso, a função resposta é

$$\chi(\omega) = \frac{1}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - i\omega\gamma} = \chi \frac{1}{1 - i\omega\tau_s}$$

e

$$\frac{\chi''(\omega)}{\omega} = \chi \frac{\tau_s^{-1}}{\omega^2 + \tau_s^{-2}}$$

É fácil verificar que a regra de soma é satisfeita,

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \chi(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\omega')}{\omega'} = \chi$$

O limite de altas frequências de  $\chi(z)$  pode ser obtido por meio dos momentos de  $\chi''(\omega)$ . Se fizermos uma expansão em potências de  $1/z$  da integral

$$\begin{aligned} \chi(z) &= -\frac{1}{z} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \frac{\chi''(\omega)}{1 - \omega/z} \\ &= -\frac{1}{z} \int \frac{d\omega}{\pi} \omega \frac{\chi''(\omega)}{\omega} - \frac{1}{z^2} \int \frac{d\omega}{\pi} \omega^2 \frac{\chi''(\omega)}{\omega} + \dots \end{aligned}$$

Veremos a seguir que  $\chi''(\omega)$  está relacionado diretamente as flutuações  $S(\omega)$ . Dessa forma, os momentos dependem de

$$\int \frac{d\omega}{\pi} \omega^n S(\omega) = i^n \left\langle \left( \frac{d}{dt} \right)^n x(t)x(t') \right\rangle_{t'=t} = k_B T \int \frac{d\omega}{2\pi} \omega^n \frac{\chi''(\omega)}{\omega}$$

Os momentos de  $\chi''(\omega)/\omega$  existem e são finitos. Os momentos ímpares anulam-se uma vez que  $\chi''(\omega)$  é ímpar. O primeiro momento é simplesmente  $\chi$  enquanto que o segundo momento é  $1/m$ . Os demais momentos têm problemas, sendo infinitos. Isso deve-se ao parâmetro  $\gamma$  o qual descreve mal a viscosidade em altas frequências.

## 2.4 Dissipação

A força dissipativa leva a dissipação da energia por meio de calor, transferindo-o a um banho, ao qual pertence o mecanismo da força dissipativa. A razão na qual a força externa realiza trabalho é

$$\frac{dW}{dt} = f(t)\dot{x}(t)$$

A potência média dissipada pode ser calculada em um ciclo  $T = 2\pi/\omega$ ,

$$\begin{aligned} P &= \frac{1}{T} \int_0^T dt f(t)\dot{x}(t) = -\frac{1}{T} \int dt x(t)\dot{f}(t) \\ &= \frac{1}{2} \omega f_0^2 |\chi(\omega)| \sin \phi(\omega) = \frac{1}{2} f_0^2 \omega \chi''(\omega) \end{aligned}$$

Esse resultado indica por que muitas vezes identificamos  $\chi''(\omega)$  com a dissipação.

## 3 Ondas elásticas e fônons

A existência da elasticidade (generalizada) no condensado dá origem aos modos do sistema obtidos na aproximação linear (até aqui examinado no "toy model" do oh). Sob excitação externa (campo conjugado) esses modos de excitação propagam-se no espaço e tempo. Vamos examinar dois casos,

(1) um meio elástico contínuo e (2) uma rede periódica harmônica (e.g. cristal).

### 3.1 Ondas de som em um meio contínuo elástico

Vamos utilizar a descrição Lagrangiana, com o condensado contínuo sendo o limite de um conjunto de pontos de massa, com o deslocamento do meio sendo descrito pelo vetor  $\vec{u}(\vec{r})$ . A velocidade dos pontos de massa é  $\vec{v}(\vec{r}) = \dot{\vec{u}}(\vec{r})$ . A energia cinética do sistema é

$$K = \frac{1}{2} \int d^d r \rho(\vec{r}) v^2(\vec{r})$$

onde  $\rho(\vec{r})$  é a densidade de massa no ponto  $\vec{r}$ . Na ausência de dissipação, a equação que determina a dinâmica do sistema é

$$\rho \ddot{u}_i = - \frac{\partial \mathcal{H}_T}{\partial u(\vec{r})} = \nabla_j \sigma_{ij} + f_i^{ext}(\vec{r})$$

onde  $\sigma_{ij}$  é o tensor de tensão e  $\mathcal{H}_T = \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{ext}$  e  $\mathcal{H}_{ext} = - \int d^d r \vec{u}(\vec{r}) \cdot \vec{f}(\vec{r})$ . Podemos introduzir a dissipação fenomenologicamente modificando o tensor de tensão. Lembremos que um deslocamento uniforme da velocidade não altera a energia do sistema, uma vez que corresponde a uma transformada de Galileo. A dissipação no tensor de tensão deve ter um termo proporcional ao gradiente da velocidade:

$$\sigma_{ij}^{dis} \propto \nabla_k v_l \rightarrow \sigma_{ij}^{dis} = \eta_{ijkl} \nabla_k v_l$$

onde  $\eta_{ijkl}$  é o tensor de viscosidade do condensado. Para o meio isotrópico e homogêneo, esperamos que ele dependa apenas de duas componentes independentes, como o tensor de deformação. Ou seja,

$$\eta_{ijkl} = \zeta \delta_{ij} \delta_{kl} + \eta \left( \delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk} - \frac{2}{d} \delta_{ij} \delta_{kl} \right)$$



onde  $\zeta$  é a viscosidade de volume e  $\eta$  a viscosidade de cisalhamento.

O tensor de tensão total é

$$\sigma_{ij}^T = \sigma_{ij}^{el} + \sigma_{ij}^{dis}$$

onde

$$\sigma_{ij}^{el} = B\delta_{ij}\delta_{kl} + 2\mu(\varepsilon_{ij} - \frac{1}{3}\delta_{ij}\varepsilon_{kk})$$

lembrando que  $B = \lambda + (2\mu/d)$ .

Podemos separar as equações dinâmicas em termos de duas direções, longitudinal e transversal.

No espaço de momentos (transformada de Fourier),

$$\begin{aligned}\vec{u}(\vec{q}) &= \frac{\vec{q}}{|\vec{q}|}u_L + \vec{u}_T \\ \vec{f}(\vec{q}) &= \frac{\vec{q}}{|\vec{q}|}f_L + \vec{f}_T\end{aligned}$$

Por ser um meio homogêneo e isotrópico, essas duas equações aparecem desacopladas, como se verifica por aplicação direta. Fazendo em seguida a transformada de Fourier, temos as equações seculares

$$\begin{aligned}[-\omega^2\rho + q^2\mu - i\omega\eta q^2] \vec{u}_T(\vec{q}, \omega) &= \vec{f}_T^{ext}(\vec{q}, \omega) \\ [-\omega^2\rho + q^2(\lambda + 2\mu) - i\omega\left(\zeta + 2(d-1)\frac{\eta}{d}\right)q] u_L &= f_L^{ext}(\vec{q}, \omega)\end{aligned}$$

Os modos que obtemos dessas equações são,

$$\begin{aligned}\omega_T &= \pm c_T q - i \frac{\eta}{2\rho} q^2 \\ \omega_L &= \pm c_L q + \frac{i}{2\rho} \left[ \zeta + \frac{2(d-1)}{d} \eta \right] q^2\end{aligned}$$

onde,

$$\begin{aligned}c_T &= \left( \frac{\mu}{\rho} \right)^{1/2} \\ c_L &= \left[ \frac{\lambda + 2\mu}{\rho} \right]^{1/2}\end{aligned}$$

são as velocidades transversal e longitudinal do som. Note que  $c_L > c_T$ . Temos dois modos longitudinais e  $(d-1)$  modos transversais. Cada modo longitudinal corresponde a um grau de liberdade.

Os modos se caracterizam por uma dependência linear em  $q$  e a parte imaginária apresenta uma dependência em  $q^2$ , ou seja, a largura do modo tem dependência em  $q^2$ .

Finalmente, a parte função resposta transversal ã a razão de  $\vec{u}_T$  em relação a  $\vec{f}_T^{ext}$ :

$$\chi_T(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{\rho - \omega^2 + (\mu - i\omega\eta)q^2/\rho}$$

Temos

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \chi'_T(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{\mu q^2}$$

e

$$\chi_T''(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{\rho^2} \frac{\omega\eta q^2}{(\omega^2 - \mu q^2/\rho)^2 + (\eta\omega q^2/\rho)^2}$$

### 3.2 Fônons acústicos em uma rede periódica harmônica

A dinâmica da rede cristalina pode ser calculada partindo da descrição da energia elástica e incluindo a energia cinética. O hamiltoniano se escreve então na forma

$$\mathcal{H} = \sum_{\vec{l}} \frac{\vec{p}_{\vec{l}}^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\vec{l}, \vec{l}', i, k} C_{ik}(\vec{R}_{\vec{l}} - \vec{R}_{\vec{l}'}) u_{\vec{l}, i} u_{\vec{l}', k}$$

onde

$$C_{ik}(\vec{R}_{\vec{l}} - \vec{R}_{\vec{l}'}) = \frac{\partial^2 U}{\partial R_{\vec{l}, i} \partial R_{\vec{l}', k}}$$

e  $\vec{p}_{\vec{l}} = m\dot{\vec{u}}_{\vec{l}}$  é o momento da partícula no sítio  $\vec{l}$ . A equação de movimento é

$$m\ddot{\vec{u}}_{\vec{l}, i} = - \sum_{\vec{l}', k} C_{ik}(\vec{R}_{\vec{l}} - \vec{R}_{\vec{l}'}) \ddot{\vec{u}}_{\vec{l}', k} + \vec{f}_{\vec{l}, i}$$

A solução pode ser diagonalizada fazendo a transformada de Fourier. Para isso, escrevemos

$$\vec{u}_{\vec{l}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\vec{l}}} \vec{u}(\vec{q})$$

e de forma similar para  $\vec{f}$ . Temos então

$$m\omega^2 u_i(\vec{q}, \omega) = C_{ik}(\vec{q}) u_k(\vec{q}, \omega) + f_i(\vec{q}, \omega)$$

onde

$$C_{ik}(\vec{q}) = \sum_{\vec{l}} e^{i\vec{q} \cdot \vec{R}_{\vec{l}}} C_{ik}(\vec{R}_{\vec{l}})$$

A diagonalização deve satisfazer a equação

$$C_{ik}(\vec{q})e_k^\lambda(\vec{q}) = m\omega_\lambda^2(\vec{q})e_i^\lambda(\vec{q})$$

onde  $m\omega_\lambda^2(\vec{q})$  ( $\lambda = 1, \dots, d$ ) são os *d* autovalores de  $C_{ik}(\vec{q})$  e  $e_i^\lambda(\vec{q})$  são os autovetores ortonormais correspondentes. Eles satisfazem as relações

$$\begin{aligned} \sum_\lambda e_i^{\lambda*}(\vec{q})e_j^\lambda(\vec{q}) &= \delta_{ij} \\ \sum_i e_i^{\lambda*}(\vec{q})e_i^{\lambda'}(\vec{q}) &= \delta^{\lambda\lambda'} \end{aligned}$$

Podemos agora reescrever a equação secular em termos dos modos independentes,

$$\omega^2 u_\lambda(\vec{q}, \omega) = \omega_\lambda^2(\vec{q})u_\lambda(\vec{q}, \omega) + \frac{f_\lambda(\vec{q}, \omega)}{m}$$

onde

$$\begin{aligned} u_\lambda(\vec{q}, \omega) &= e_i^{\lambda*}(\vec{q})u_i(\vec{q}, \omega) \\ f_\lambda(\vec{q}, \omega) &= e_i^{\lambda*}(\vec{q})f_i(\vec{q}, \omega) \end{aligned}$$

Temos uma equação de um oscilador harmônico para cada modo independente. A função resposta para cada modo é, portanto,

$$\chi_\lambda(\vec{q}, \omega) = \frac{u_\lambda(\vec{q}, \omega)}{f_\lambda(\vec{q}, \omega)} = \frac{1}{m} \frac{1}{[-\omega^2 + \omega_\lambda^2(\vec{q})]}$$

A função resposta para o deslocamento em  $\vec{l}$  devido a uma força em  $\vec{l}'$  é

$$\chi_{ij}(\vec{l}, \vec{l}', \omega) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{q}} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_{i'})} e_i^{\lambda*}(\vec{q}) \frac{1}{m} \frac{1}{[-\omega^2 + \omega_\lambda^2(\vec{q})]} e_j^\lambda(\vec{q})$$

e a transformada de Fourier da parte imaginária

$$\chi_{ij}''(\vec{q}, \omega) = \sum_{\lambda} e_i^{\lambda*}(\vec{q}) e_j^\lambda(\vec{q}) \frac{\pi}{m} \frac{\omega}{|\omega|} \delta(\omega^2 - \omega_\lambda^2(\vec{q}))$$

## 4 Difusão

Vamos analisar agora a dinâmica difusiva nos sistemas condensados.

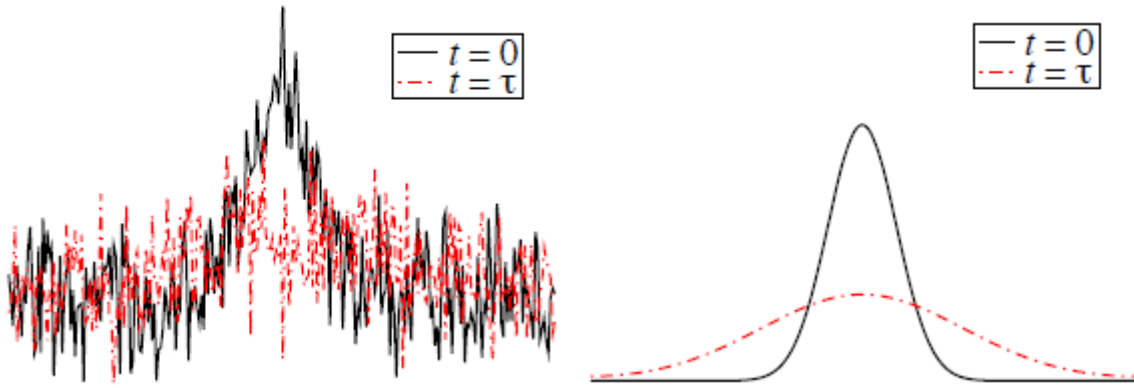


Figure 2: (Esquerda) Decaimento do ruído de uma flutuação e (direita) decaimento determinista de um estado inicial. Extraído do Sethna.

### 4.1 Lei de Fick

Vamos considerar o caso simples e clássico de partículas microscópicas diluídas em um fluido. O número de partículas deve se conservar, não havendo nenhuma razão para variar com o tempo.

Nesse caso, a densidade  $n(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha})$  deve obedecer a lei de conservação

$$\frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{j}(\vec{r}, t) = 0$$

onde a corrente é dada por

$$\begin{aligned}\vec{j}(\vec{r}, t) &= \sum_{\alpha} \vec{v}_{\alpha}(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) \\ \vec{v}_{\alpha} &= \frac{d\vec{r}_{\alpha}(t)}{dt} \equiv \dot{\vec{r}}_{\alpha}(t)\end{aligned}$$

No equilíbrio, as partículas estão distribuídas, na média, uniformemente no fluido. Elas podem, no entanto, terem flutuações locais estatísticas, gerando localmente em um certo tempo  $t$  uma flutuação local na densidade. Essa flutuação tende a se homogeneizar com o passar do tempo. Na presença de um campo externo, ela altera sua distribuição podendo ter flutuações espaciais (dependendo da forma do campo). Nesse caso, uma vez o campo deixando de atuar, o sistema busca novamente o equilíbrio. Essas duas situações estão esquematizadas na figura . A figura representa, de forma geral, a flutuação da densidade das partículas no sistema. Em ambos os casos, a busca do equilíbrio e da homogeneização do sistema ocorre devido o deslocamento das partículas. Deve, portanto, aparecer uma corrente no sistema. Assumindo uma variação pequena e lenta da densidade, podemos imaginar que o sistema permanece próximo do equilíbrio. As correntes devem ser pequenas e proporcionais ao gradiente da densidade. Podemos aproximar então

$$\vec{j} = -D\nabla n$$

Essa é a *lei de Fick*.  $D$  é a *constante de difusão* e corresponde ao coeficiente de viscosidade no nosso modelo do oscilador harmônico. Observe que os dois lados tem sinais opostos sob reversão temporal. A equação é do tipo dissipativo.

Substituindo a lei de Fick na equação de conservação temos a equação de difusão

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D\nabla^2 n$$

Assumindo uma dependência temporal do tipo  $n \sim e^{-i\omega t}$ , fazendo a transformada de Fourier, obtemos o modo do sistema,

$$\omega = -iDq^2$$

onde  $q = 2\pi/\lambda$  é o vetor de onda da modulação espacial da densidade. O modo é imaginário puro e portanto corresponde a uma situação de super-amortecimento. A flutuação na densidade decai com uma constante igual a  $\lambda^2/D$ , sem componente oscilatória.

## 4.2 Função de Green, resposta dinâmica e função resposta

O método de função de Green decompõe a solução em uma família de soluções  $G(\vec{r} - \vec{r}', t - t')$ , onde  $G$  descreve a evolução do estado inicial quando concentrado em um único ponto. No nosso caso, teríamos  $n(\vec{r}, t = 0) \rightarrow \delta(\vec{r}, t = 0)$  e a função de Green obedece a condição

$$G(\vec{r}, t = 0) = \delta(\vec{r}, 0)$$

e a equação de difusão para  $t > 0$ ,

$$\frac{\partial G(\vec{r}, t)}{\partial t} - D\nabla^2 G(\vec{r}, t) = 0$$

A evolução da densidade pode então ser calculada na forma

$$\begin{aligned} n(\vec{r}, t = 0) &= \int d^d r' \delta(\vec{r} - \vec{r}') n(\vec{r}', 0) = \int d^d r' G(\vec{r} - \vec{r}', 0) n(\vec{r}', 0) \\ \Rightarrow n(\vec{r}, t) &= \int d^d r' G(\vec{r} - \vec{r}', t - t') n(\vec{r}', t') \end{aligned} \quad (14)$$

Podemos resolver a equação para  $G$  fazendo a transformada de Fourier para a posição e a transformada de Laplace para o tempo. O resultado é

$$G(\vec{q}, z) = \frac{1}{-iz + Dq^2} \quad (15)$$

Temos então,

$$\begin{aligned} G(\vec{q}, t) &= \int_{-\infty+ic}^{\infty+ic} \frac{dz}{2\pi} e^{-izt} G(\vec{q}, t) = \int_{-\infty+ic}^{\infty+ic} \frac{dz}{2\pi} e^{-izt} \frac{1}{-iz + Dq^2} \\ &= e^{-Dq^2|t|} \end{aligned}$$

e

$$G(\vec{r}, t) = \int \frac{d^d q}{(2\pi)^d} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} G(\vec{q}, t) = \frac{1}{(4\pi D |t|)^{d/2}} e^{-|\vec{r}|^2/(4D|t|)}$$

A densidade de partículas localizada na origem vai espalhar-se ocupando uma região com raio quadrático médio dado por

$$\langle |\vec{r}|^2 \rangle = 2dD |t|$$

ou seja, a constante de difusão mede o deslocamento quadrático médio por unidade de tempo.

Vamos examinar agora como obter a função resposta a partir da função de Green. Para isso temos que criar o sistema com uma densidade não uniforme no espaço para tempos  $t < 0$ . O sistema está então em equilíbrio com um potencial químico externo que possui uma parte pequena que varia no espaço,  $\delta\mu(\vec{r})$ . Quando desligamos o potencial químico externo em  $t = 0$  o sistema recupera o equilíbrio para  $t > 0$ , retomando a uniformidade espacial. O decaimento para o equilíbrio é comandado pela função de Green. O hamiltoniano externo que desenvolve a densidade não uniforme no espaço,  $\langle n(\vec{r}, t = 0) \rangle$  é

$$\mathcal{H}_{ext} = - \int d^d r n(\vec{r}, t) \delta\mu(\vec{r}) \eta(-t) e^{et}$$



onde  $\epsilon$  é infinitesimal e garante o aparecimento do potencial externo adiabaticamente.

A transformada de Fourier para a modificação na densidade provocada pelo potencial externo é

$$\langle \delta n(\vec{q}, t = 0) \rangle = \chi(\vec{q}) \delta \mu(\vec{q})$$

onde  $\chi(\vec{q})$  é a função resposta estática. Podemos agora obter a função resposta para  $t > 0$  calculando a transformada de Laplace,

$$\langle \delta n(\vec{q}, z) \rangle = G(\vec{q}, z) \langle \delta n(\vec{q}, t = 0) \rangle = \frac{\chi(\vec{q}) \langle \delta \mu(\vec{q}) \rangle}{-iz + Dq^2} \quad (16)$$

A relação entre  $\langle \delta n(\vec{q}, z) \rangle$  e  $\chi_{nn}(\vec{q}, z) \equiv \chi(\vec{q}, z)$  é obtida a partir da definição da função resposta:

$$\langle \delta n(\vec{r}, t) \rangle = \int d^d r' dt' \chi_{nn}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \delta \mu(\vec{r}', t')$$

onde  $\delta \mu(\vec{r}, t) = \eta(-t) e^{i\epsilon t} \delta \mu(\vec{r})$ . Fazendo a transformada de Fourier,

$$\langle \delta n(\vec{q}, t) \rangle = \int_{-\infty}^0 dt' \chi(\vec{q}, t - t') e^{i\epsilon t'} \delta \mu(\vec{q})$$

e a transformada de Laplace,

$$\begin{aligned} \langle \delta n(\vec{q}, z) \rangle &= \int_0^{\infty} dt e^{izt} \int_{-\infty}^0 dt' \int \frac{d\omega}{2\pi} 2i\chi''(\vec{q}, \omega) e^{-i\omega(t-t')} e^{i\epsilon t'} \delta \mu(\vec{q}) \\ &= \int \frac{d\omega}{i\pi} \frac{\chi''(\vec{q}, \omega)}{(\omega - z)(\omega - i\epsilon)} \delta \mu(\vec{q}) \\ &= \int \frac{d\omega}{\pi i} \chi''(\vec{q}, \omega) \frac{1}{z} \left( \frac{1}{\omega - z} - \frac{1}{\omega} \right) \delta \mu(\vec{q}) \\ &= \frac{1}{iz} [\chi(\vec{q}, z) - \chi(\vec{q})] \delta \mu(\vec{q}) \end{aligned} \quad (17)$$

onde na última passagem utilizamos a transformada de Laplace,

$$\chi(z) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{\pi} \frac{\chi(\omega)}{\omega - z}$$

Equações 16 e 17 resultam em

$$G(\vec{q}, z) = \frac{1}{iz} \left[ \frac{\chi(\vec{q}, z)}{\chi(\vec{q})} - 1 \right]$$

e com a equação 15 temos

$$\chi(\vec{q}, z) = \chi(\vec{q}) \frac{Dq^2}{-iz + Dq^2} = \chi(\vec{q}) \frac{1}{1 - iz/(Dq^2)} = \chi(\vec{q}) \frac{1}{1 - iz\tau}$$

onde fizemos  $\tau^{-1} = Dq^2$ . Esse resultado é idêntico ao obtido para o oscilador harmônico super-amortecido,

$$\chi(\omega) = \chi \frac{1}{1 - i\omega\tau_s}$$

A parte imaginária é

$$\frac{\chi''(\vec{q}, \omega)}{\omega} = \chi(\vec{q}) \frac{Dq^2}{\omega^2 + (Dq^2)^2}$$

O resultado é uma Lorentziana com integral igual a  $\chi(\vec{q})$ , altura igual a  $\chi(\vec{q})/(Dq^2)$  e largura que vai a zero com  $q \rightarrow 0$ . A figura esquematiza esse resultado.

Como discutiremos mais tarde, e como já vimos para o caso do oscilador harmônico, a função resposta pode ser relacionada com a função de correlação por meio do teorema dissipação-flutuação:

$$k_B T \chi''(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2} \omega S_{nn}(\vec{q}, \omega)$$

### 4.3 Movimento Browniano

Vamos analisar agora o movimento browniano ou movimento aleatório. Essencialmente, estamos considerando uma situação onde o sistema é diluído e podemos desprezar a interação entre as partículas. Nesse caso, a posição da partícula é uma função aleatória no tempo. Essa variável é chamada de *variável estocástica*. Denominamos *processo estocástico* ao conjunto de valores da variável aleatória em função do tempo. A probabilidade condicional  $P(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t_0)$  que uma partícula encontre-se em uma posição  $\vec{r}$  no tempo  $t$  tendo estado em  $\vec{r}_0$  no tempo  $t_0$  pode ser expressa por

$$P(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t_0) = \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}(t)) \rangle_{\vec{r}_0, t_0}$$

Aqui,  $\vec{r}(t)$  é a posição instantânea da partícula sob influência das forças de colisão com as partículas do fluido. A média é realizada sobre essa força aleatória e a condição inicial é estabelecida por  $\vec{r}(t_0) = \vec{r}_0$ .

No limite diluído, a probabilidade  $\langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_\alpha(t)) \rangle_{\vec{r}_{\alpha,0}, t_0}$  para a partícula  $\alpha$  é simplesmente  $P(\vec{r}, t | \vec{r}_{\alpha,0}, t_0)$ . Podemos calcular a densidade média na posição  $\vec{r}$  no tempo  $t$  partindo da densidade em  $t = t_0$  que é dada por  $n(\vec{r}, t_0) = \sum_\alpha \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha,0})$ :

$$\begin{aligned} \langle n(\vec{r}, t) \rangle &= \sum_\alpha \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_\alpha(t)) \rangle_{\vec{r}_{\alpha,0}, t_0} = \sum_\alpha P(\vec{r}, t | \vec{r}_{\alpha,0}, t_0) \\ &= \int d^d r_0 P(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t_0) \sum_\alpha \delta(\vec{r}_0 - \vec{r}_{\alpha,0}) \\ &= \int d^d r_0 P(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t_0) n(\vec{r}_0, t_0) \end{aligned}$$

Comparando essa equação com a equação 14

$$n(\vec{r}, t) = \int d^d r' G(\vec{r} - \vec{r}', t - t') n(\vec{r}', t')$$

identificamos

$$P(\vec{r}, t | \vec{r}_0, t_0) = G(\vec{r} - \vec{r}_0, t - t_0)$$

Portanto, o deslocamento quadrático médio de uma única partícula no movimento browniano obedece a equação

$$\langle (\Delta \vec{r})^2 \rangle = \langle (\vec{r}(t) - \vec{r}_0)^2 \rangle = 6Dt = \frac{k_B T}{\pi \eta a} t$$

equivalente a uma partícula não-interagente difundindo em um fluido com viscosidade  $\eta$ .

#### 4.4 Difusão cooperativa e auto-difusão

Podemos agora fazer uma diferença entre a difusão da densidade média das partículas e a difusão de uma partícula individual. O primeiro caso refere-se a *difusão cooperativa* e o segundo caso a *auto-difusão*. Os dois processos são diferentes e devem ser comandados por constantes de difusão diferentes. Essa diferença desaparece, no entanto, no limite diluído, quando podemos desprezar a interação entre as partículas. A auto-difusão pode ser observada em microscópio (partículas microscópicas no movimento browniano) ou por espalhamento Rayleigh forçado (espalhamento elástico da luz) quando se irradia uma suspensão de partículas com luz ultra-violeta e utiliza-se uma segunda fonte de luz para medir a difração da amostra, podendo extrair  $D_s$  (constante de difusão para a auto-difusão). Pode-se também medir a auto-difusão por espalhamento inelástico da luz. Nesse caso, mede-se a função de auto-correlação,

$$S_{auto}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \sum_{\alpha} \langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}(t)) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_{\alpha}(t')) \rangle$$

Para comparação, lembramos a expressão para a função de correlação de densidade, que relaciona-se com a difusão cooperativa por meio do teorema dissipação-flutuação,

$$S_{nn}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \langle (n(\vec{r}, t) - \langle n(\vec{r}, t) \rangle)(n(\vec{r}', t') - \langle n(\vec{r}', t') \rangle) \rangle$$

onde

$$n(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}(t))$$

A função de auto-correlação envolve apenas uma partícula. Podemos escrevê-la em termos da probabilidade condicionada,

$$P_{\alpha}(\vec{r}, t | \vec{r}', t') = \frac{\langle \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}(t)) \delta(\vec{r}' - \vec{r}_{\alpha}(t')) \rangle}{\langle \delta(\vec{r}' - \vec{r}_{\alpha}(t')) \rangle}$$

Para sistemas invariantes por translação

$$\langle \delta(\vec{r}' - \vec{r}_{\alpha}(t')) \rangle = \frac{1}{V}$$

e  $P_{\alpha}$  é independente de  $\alpha$ . Nesse caso,

$$S_{auto}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \frac{N}{V} P(\vec{r}, t | \vec{r}', t')$$

de onde temos que

$$\begin{aligned} S_{auto}(\vec{q}, \omega) &= n \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} e^{-D_s q^2 |t|} \\ &= 2n \frac{D_s q^2}{\omega^2 + (D_s q^2)^2} \end{aligned}$$

A função de correlação cooperativa pode ser obtida diretamente do espalhamento da luz (como discutimos no curso I) expressa-se em termos da função resposta pelo teorema de dissipação-

flutuação

$$S_{nn}(\vec{q}, t) = k_B T \int \frac{d\omega}{\pi} \frac{\chi''(\vec{q}, \omega)}{\omega} e^{-i\omega t} = k_B T \chi(\vec{q}) e^{-D_c q^2 |t|}$$

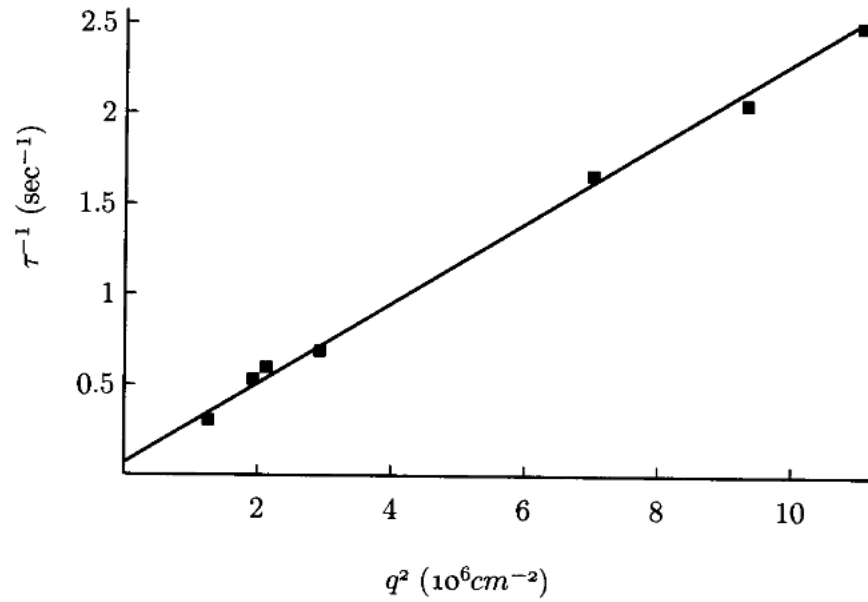


Figure 3: Inverso do tempo de decaimento em função de  $q^2$  para a auto-difusão medido por espalhamento Rayleigh forçado de esferas de polystireno em água. Extraído do CL.

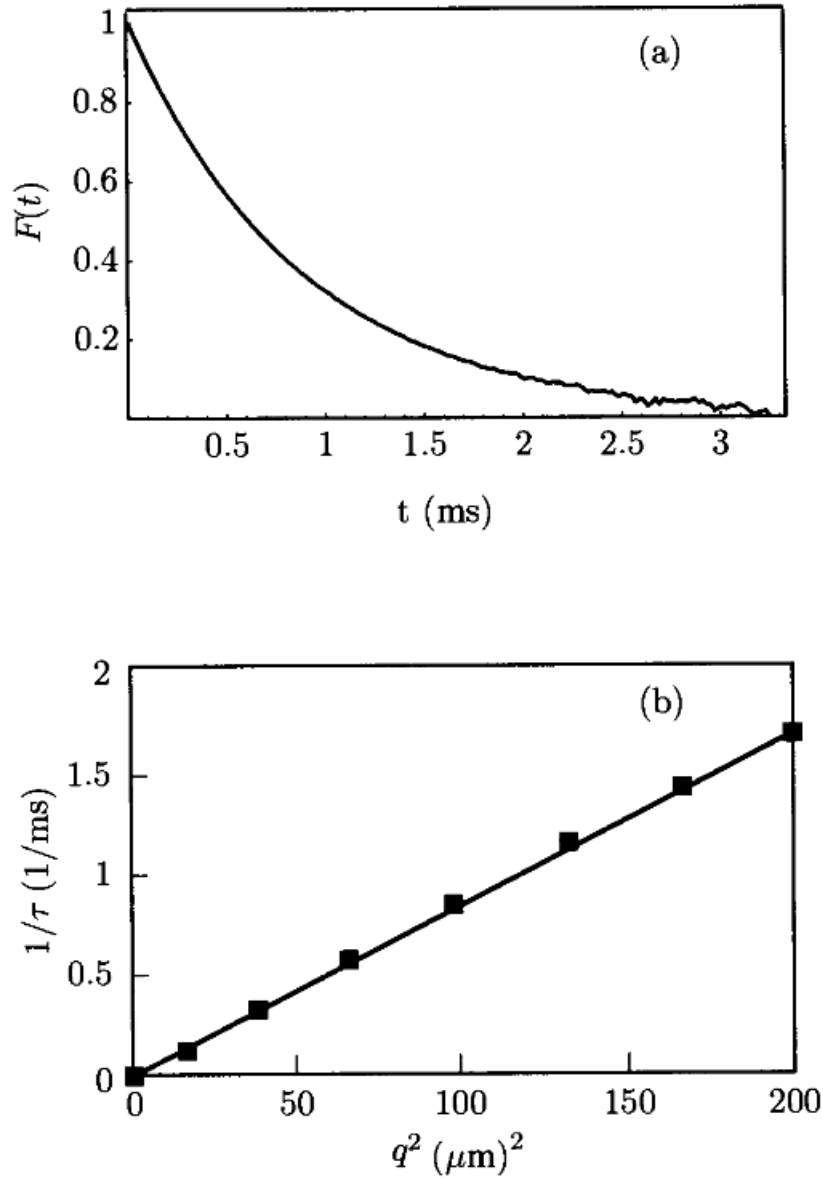


Figure 4: (a) Intensidade da função de correlação  $F(t) = \langle I(q, 0)I(q, t) \rangle / \langle I(q) \rangle^2 - 1$ , onde  $I(q, t)$  é a intensidade do espalhamento da luz. (b) Inverso do tempo de decaimento em função de  $q^2$  para esferas de poliestireno em metanol. Extraído de CL.

#### 4.5 Potenciais externos e relação de Einstein

Einstein considerou o caso da presença de um potencial externo no limite diluído. Nesse caso, as únicas forças atuando na partícula são o potencial externo e as forças aleatórias devido às colisões com as moléculas do fluido. Essas últimas são responsáveis pela introdução de uma força

de viscosidade e o termo é proporcional a velocidade. No estado estacionário, a força externa deve equilibrar as forças internas. Ou seja,

$$\vec{v}_D = \frac{1}{\alpha} \vec{f}_{ext} \equiv -\frac{1}{\alpha} \nabla U$$

Esse arrasto resulta em uma corrente de arrasto,

$$\vec{j}_D = n \vec{v}_D$$

a qual se associa a corrente de difusão, prevista na lei de Fick. A corrente total é

$$\vec{j}_t = -D \nabla n + j_D = -D \nabla n - \frac{1}{\alpha} n \nabla U$$

Em equilíbrio termodinâmico, a corrente total deve anular-se. Com isso, a densidade em equilíbrio satisfaz

$$n_{eq} \sim e^{-U(\vec{r})/k_B T}$$

Com isso, as duas condições só podem ser satisfeitas se

$$D = \frac{k_B T}{\alpha} = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$$

Essa é a equação de Einstein no seu artigo de 1905 sobre o movimento browniano. Podemos dizer que é a primeira expressão do teorema flutuação-dissipação, relacionando médias de equilíbrio com a evolução do sistema uma vez colocado fora do equilíbrio:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle}{2dt}$$



$$= \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2d} \frac{d}{dt} \langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle$$

## 5 Teoria de Langevin

Nosso interesse aqui é entender o processo de termalização por meio das colisões das partículas com o meio (fluido). O caso típico é o do movimento browniano. Após um tempo suficientemente longo, a velocidade quadrática média deve ser  $k_B T/m$ , como previsto pela estatística de Boltzmann. Essa média é mantida pelas colisões. Vamos considerar, por simplicidade, um sistema unidimensional. A partícula colide com as moléculas do fluido de forma aleatória. A média temporal resulta na força viscosa representada por  $-\alpha v$ . Para entendermos o processo, vamos separar as forças exercidas na partícula pelo fluido em dois tipos: uma força viscosa  $-\alpha v$  e uma força aleatória  $\zeta(t)$  cuja média temporal é zero.

A figura representa essa força aleatória. Elas são um processo estocástico, cuja média é zero. Vamos trabalhar com médias sobre o conjunto de forças aleatórias, escolhendo o conjunto de forças aleatórias de tal forma que as médias seja idênticas as médias sobre um ensemble de equilíbrio. Podemos escrever

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0$$

Como o processo é estocástico, a distribuição de probabilidade de  $\zeta(t)$  é independente de  $\zeta(t')$  para  $t' \neq t$ . Ou seja,

$$\langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle = A\delta(t - t')$$

onde  $A$  é uma constante que será determinada posteriormente.

Visualizando  $\zeta(t)$  como formado por um conjunto de pulsos independentes, podemos utilizar o teorema do limite central e escrever a distribuição de probabilidade de  $\zeta(t)$  como uma gaussiana com largura determinada por sua variância,

$$P[\zeta(t)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi A}} e^{-\frac{1}{2A} \int dt \zeta^2(t)}$$

A forma detalhada de  $\zeta(t)$  é determinada pela estatística no tempo das moléculas do fluido. A aproximação de independência no tempo não vale para diferenças de tempo  $t - t'$  menor que o tempo característico de colisão,  $\tau_c$ . Como o tempo característico para o movimento browniano é  $\gamma^{-1} \gg \tau_c$  a aproximação de colisões independentes é válida.

A representação (poder) espectral de  $\zeta(t)$  é obtida pela transformada de Fourier de  $\langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle$ :

$$\begin{aligned} I(\omega) &\equiv C_{\zeta\zeta}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega(t-t')} C_{\zeta\zeta}(t, t') \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega(t-t')} A \delta(t - t') = A \end{aligned}$$

A representação espectral é independente de  $\omega$ . Uma fonte de ruído com representação espectral independente da frequência é conhecida como fonte de *ruído branco*, significando que todas as frequências contribuem igualmente.

Podemos agora escrever a equação de movimento para a partícula

$$m\dot{v} + \alpha v = \zeta(t)A$$

A solução tem duas partes, uma homogênea, determinada pelas condições iniciais e uma inhomogênea, proporcional a  $\zeta(t)$ . A parte homogênea tem o comportamento já discutido, decaindo a zero com o tempo com um tempo de decaimento de  $\gamma^{-1} = (\alpha/m)^{-1}$ . A solução de  $v(t)$  para tempos longos será, portanto, determinada pela parte inhomogênea. Para encontrá-la, fazemos a transformada de Fourier,

$$\begin{aligned}
-i\omega m v(\omega) + \alpha v(\omega) &= \zeta(\omega) \\
\Rightarrow v(\omega) &= \frac{\zeta(\omega)}{-i\omega m + \alpha}
\end{aligned}$$

Podemos calcular agora

$$\begin{aligned}
C_{vv}(\omega) &= \langle v(\omega)v(-\omega) \rangle = \frac{\langle \zeta(\omega)\zeta(-\omega) \rangle}{|-i\omega m + \alpha|^2} = \frac{C_{\zeta\zeta}(\omega)}{m^2 |\omega^2 + \gamma^2|} \\
&= \frac{A}{m^2 |\omega^2 + \gamma^2|}
\end{aligned}$$

Desse resultado podemos extrair a velocidade quadrática média,

$$\langle v^2 \rangle = \int \frac{d\omega}{2\pi} C_{vv}(\omega) = \frac{A}{2\pi m^2} \frac{\pi}{\gamma} = \frac{A}{2m\alpha}$$

Mas o valor da velocidade quadrática média no equilíbrio é

$$\begin{aligned}
\langle v^2 \rangle &= \frac{k_B T}{m} \\
\Rightarrow A &= 2\alpha k_B T = 2m\gamma k_B T \\
\langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle &= 2\alpha k_B T \delta(t - t')
\end{aligned}$$

o que determina a constante  $A$  e estabelece que a amplitude do ruído branco é determinada pelo equilíbrio termodinâmico.

Vamos calcular agora a função de correlação  $C_{vv}(t, t')$ . Como estamos desprezando a parte homogênea, o cálculo vale apenas para tempos longos, ou seja, podemos calcular

$$C_{vv}(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} C_{vv}(t + \tau, t)$$

Dessa forma,

$$\begin{aligned}
C_{vv}(t-t') &= \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega(t-t')} C_{vv}(\omega) \\
&= \int \frac{d\omega}{2\pi} e^{-i\omega(t-t')} \frac{2\gamma k_B T}{m[\omega^2 + \gamma^2]} \\
&= \frac{\gamma k_B T}{\pi m} \frac{\pi}{\gamma} e^{-\gamma|t-t'|} = \frac{k_B T}{m} e^{-\gamma|t-t'|}
\end{aligned}$$

onde utilizamos a integral em um contorno fechado e o teorema de resíduos para resolver a transformada de Fourier.

O resultado mostra que  $v(t)$  e  $v(0)$  ficam sem correlação para tempos maiores que  $\gamma^{-1}$  e que para tempos pequenos  $\langle v(t)v(0) \rangle$  é da ordem da correlação a mesmo tempo, ou seja,  $k_B T/m$ .

Vamos calcular agora a função de correlação da posição. Para isso, utilizamos o fato que

$$x(\omega) = \frac{v(\omega)}{-i\omega}$$

Logo,

$$C_{xx}(\omega) = \frac{2\gamma k_B T}{\omega^2(\omega^2 + \gamma^2)}$$

Podemos calcular agora o desvio quadrático médio da posição,  $\langle x^2(t) \rangle$ . Devido ao termo  $1/\omega^2$ , no entanto, esse valor diverge e  $\langle x^2(t) \rangle$  é infinito, algo que já tínhamos discutido por ocasião do estudo da teoria de elasticidade. Vamos calcular  $\langle [x(t) - x(t')]^2 \rangle \equiv \langle [\Delta x(t-t')]^2 \rangle$ . Temos

$$\begin{aligned}
\langle [\Delta x(t-t')]^2 \rangle &= \langle 2[x(t)x(t) - x(t)x(t')] \rangle \\
&= \int \frac{d\omega}{2\pi} 2C_{xx}(\omega) [1 - e^{-i\omega t}] \\
&= \frac{4k_B T}{m\gamma} \int \frac{d\omega}{2\pi} \left( \frac{1}{\omega^2} - \frac{1}{\omega^2 + \gamma^2} \right) (1 - e^{-i\omega t})
\end{aligned}$$

onde na segunda linha fizemos  $t' \rightarrow 0$  (invariância por translação no tempo). O cálculo da integral se dá por contorno e teorema de resíduos para o segundo termo e tomando o limite  $\gamma \rightarrow 0$  para o primeiro termo. Note que o termo  $(1 - e^{-i\omega t})$  impede a divergência de  $1/\omega^2$ . O resultado é

$$\langle [\Delta x(t)]^2 \rangle = 2D \left( |t| - \frac{1 - e^{-\gamma|t|}}{\gamma} \right)$$

onde utilizamos  $D = k_B T / (m\gamma)$ .

Para tempos  $t \gg \gamma^{-1}$ , a equação converge para

$$\langle [\Delta x(t)]^2 \rangle \rightarrow 2D |t|$$

resultado que já havíamos obtido para a equação de difusão em uma dimensão.

Para tempos curtos, temos

$$\begin{aligned} \langle [\Delta x(t)]^2 \rangle &\sim 2D \left( |t| - \frac{1 - (1 + \gamma|t| - \gamma^2|t|^2/2)}{\gamma} \right) \\ &= 2D \left( |t| - |t| + \frac{\gamma|t|^2}{2} \right) = D\gamma|t|^2 = \langle v^2 \rangle |t|^2 \end{aligned} \quad (18)$$

Esse resultado indica que para tempos curtos, a partícula move-se balisticamente.

Vamos explorar um pouco mais a relação de Einstein e expressá-la em termos da função de correlação da velocidade. Escrevemos para isso

$$\begin{aligned} \langle [x(t)]^2 \rangle &= \left\langle \left( \int_0^t dt' v(t') \right)^2 \right\rangle = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \langle v(t_2)v(t_1) \rangle \\ &= \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 C_{vv}(t_1 - t_2) + \int_0^t dt_2 \int_0^{t_2} dt_1 C_{vv}(t_2 - t_1) \\ &= 2 \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} d\tau C_{vv}(\tau) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= t_1 \int_0^{t_1} d\tau C_{vv}(\tau) \Big|_0^t - \int_0^t dt_1 C_{vv}(t_1) \\
&= \int_0^t d\tau (t - \tau) C_{vv}(\tau)
\end{aligned}$$

Calculamos agora a constante de difusão dependente do tempo,

$$\begin{aligned}
D(t) &= \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle [\Delta x(t)]^2 \rangle \\
&= \frac{1}{2} \int_0^t d\tau C_{vv}(\tau) + \frac{1}{2} t \frac{d}{dt} \int_0^t d\tau C_{vv}(\tau) - \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \int_0^t d\tau \tau C_{vv}(\tau) \\
&= \int_0^t d\tau C_{vv}(\tau)
\end{aligned}$$

Essa expressão converge para o limite da constante de difusão no limite do tempo infinito,

$$D = \int_0^\infty d\tau C_{vv}(\tau) = \frac{1}{2} C_{vv}(\omega = 0)$$

ou seja, a constante de difusão é o limite de frequência nula da função de correlação das velocidades.

## Comportamento para tempos curtos

Vamos considerar agora o caso de tempos curtos. Para isso, temos que resolver a equação

$$m\dot{v} + \alpha v = \zeta(t)$$

com a condição de contorno

$$v(t = 0) = v_0$$

A integração direta nos dá como solução,

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + \frac{1}{m} \int_0^t dt_1 e^{-\gamma(t-t_1)} \zeta(t_1)$$

Se tomarmos a média na velocidade, temos

$$\langle v(t) \rangle = v_0 e^{-\gamma t} \quad (19)$$

Para a função de correlação,

$$\begin{aligned} \langle v(t)v(t') \rangle &= v_0^2 e^{-\gamma(t+t')} + \int_0^t dt_1 \int_0^{t'} dt_2 e^{-\gamma(t-t_1)-\gamma(t'-t_2)} \frac{2\gamma k_B T}{m} \delta(t_1 - t_2) \\ &= \left( v_0^2 - \frac{k_B T}{m} \right) e^{-\gamma(t+t')} + \frac{k_B T}{m} e^{-\gamma|t-t'|} A \end{aligned} \quad (20)$$

A variância da velocidade é

$$\Delta_v(t) = \langle [v(t) - \langle v(t) \rangle]^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} (1 - e^{-2\gamma|t|})$$

A função de correlação da velocidade converge para o equilíbrio térmico para tempos muito maiores que  $\gamma^{-1}$ , independente da velocidade inicial  $v_0$ .  $\langle v(t)v(t') \rangle$  tem a forma do equilíbrio térmico para todos os tempos se mediarmos a velocidade inicial sobre uma distribuição de equilíbrio de Maxwell-Boltzmann.

Seguindo o mesmo desenvolvimento, por integração simples, obtemos  $x(t)$ :

$$x(t) = x_0 + \int_0^t dt_1 v(t_1)$$

onde

$$x(t=0) = x_0$$

Utilizando a equação 19,

$$\langle x(t) \rangle = x_0 + \frac{v_0}{\gamma}(1 - e^{-\gamma t})$$

Da mesma forma para a correlação dos deslocamentos em tempos diferentes, com  $t, t' > 0$ ,

$$\langle [x(t) - x(t')]^2 \rangle = \left\langle \left( \int_{t'}^t dt_1 v(t_1) \right)^2 \right\rangle$$

Utilizando o resultado 20, temos

$$\begin{aligned} \langle [x(t) - x(t')]^2 \rangle &= \left( v_0^2 - \frac{k_B T}{m} \right) \frac{1}{\gamma^2} \left( e^{-\gamma t'} - e^{-\gamma t} \right)^2 \\ &\quad + \frac{2k_B T}{\gamma m} \left[ |t - t'| - \frac{1}{\gamma} \left( 1 - e^{-\gamma |t-t'|} \right) \right] \end{aligned}$$

Vamos observar dois limites:

(1)  $t, t' \gg \gamma^{-1}$ , recuperamos o resultado da equação 18, independente da velocidade inicial:

$$\langle [\Delta x(t)]^2 \rangle = 2D \left( |t| - \frac{1 - e^{-\gamma |t|}}{\gamma} \right)$$

(2)  $t, t' \ll \gamma^{-1}$ , temos o comportamento balístico da partícula browniana, com uma velocidade inicial específica:

$$\langle [\Delta x(t)]^2 \rangle \rightarrow v_0^2 (t - t')^2$$

Finalmente, calculando a variância da posição,

$$\Delta_x(t) = \langle [x(t) - \langle x(t) \rangle]^2 \rangle$$



$$= 2 \frac{k_B T}{\gamma m} \left[ t - \frac{1}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}) - \frac{1}{2\gamma} (1 - e^{-\gamma t})^2 \right]$$

Esse resultado não reproduz o obtido anteriormente uma vez que aqui explicitamente guardamos a memória que o movimento inicial é balístico e não difusivo.

**Interpretação:** Um modelo simples para descrever microscopicamente a teoria de Langevin é desenvolvida na ref. 3. Nele, o meio é descrito por um conjunto de osciladores harmônicos. A equação de movimento para o oscilador harmônico de interesse acoplado com o meio de osciladores harmônicos envolve a resposta do meio a interação com o oscilador harmônico. O resultado final pode ser interpretado, na ausência de uma força externa, com o oscilador harmônico sofrendo uma força aleatória cuja origem é a força de interação aleatória do conjunto de osciladores não afetados pela interação (*bare interaction*) e uma força de arrasto cuja origem está na correlação da flutuação dos osciladores do meio. Em outras palavras, a componente não-local da força que dá origem a uma força dependente da velocidade, que procura restaurar o sistema para o equilíbrio, tem sua força determinada pela flutuação das forças associadas com o acoplamento com o banho. *A relação entre as forças dissipativas de fricção com a função de auto-correlação da flutuação das forças é conhecida como segundo teorema de flutuação-dissipação, terminologia devida a (Ryogo) Kubo.*

## 5.1 Teorema flutuação-dissipação para o oscilador harmônico

O oscilador harmônico em um fluido viscoso comporta-se como uma partícula no mesmo fluido. Ele alcançará o equilíbrio térmico como consequência das colisões com as moléculas do fluido. A energia média por grau de liberdade do oh é  $k_B T/2$ , ou seja

$$\begin{aligned} \langle x^2(t) \rangle &= \frac{k_B T}{m\omega_0^2} \\ \langle v^2(t) \rangle &= \frac{k_B T}{m} \end{aligned}$$

A equação de movimento do oh na presença (apenas) da força aleatória se escreve na forma

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x + \gamma \dot{x} = \frac{\zeta(t)}{m}$$

Desprezando o comportamento em tempos curtos, podemos analisar apenas a solução não-homogênea, no espaço de frequências

$$x(\omega) = \chi(\omega)\zeta(\omega) = \frac{\zeta(\omega)}{m[-\omega^2 + \omega_0^2 - i\omega\gamma]}$$

onde  $\chi(\omega)$  é a função resposta obtida na presença de uma força externa, já calculada anteriormente.

A natureza da força aleatória não depende do tipo de componente inercial o oh possui. A função de correlação  $C_{\zeta\zeta}(t)$  deve ser independente de  $\omega_0$  e tem a mesma forma quando  $\omega_0 = 0$ . Temos então,

$$C_{xx}(\omega) = 2m\gamma k_B T |\chi(\omega)|^2 = \frac{2\gamma k_B T}{m} \frac{1}{(\omega^2 - \omega_0^2) + \omega^2 \gamma^2}$$

Utilizando

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{m} \frac{\omega\gamma}{(\omega^2 - \omega_0^2) + \omega^2 \gamma^2}$$

temos

$$\chi_{xx}''(\omega) = \frac{1}{2}\beta\omega S_{xx}(\omega)$$

onde utilizamos o fato que

$$C_{xx}(\omega) = S_{xx}(\omega)$$

uma vez que  $\langle x(t) \rangle = 0$ .

Esse é o teorema flutuação-dissipação. A transformada de Laplace nos dá

$$\chi(t) = -\beta \frac{\partial S(t)}{\partial t}, \quad t > 0$$

## 6 Função resposta: descrição quântica

Vamos desenvolver a teoria dinâmica da função resposta formalmente, com uma descrição quântica. Aqui, o campo clássico  $\phi(\vec{r})$  que descreve o parâmetro de ordem do condensado é representado por um operador quântico. Os limites clássicos podem ser obtidos posteriormente.

### 6.1 Função resposta

O hamiltoniano do sistema na presença do campo externo  $h_j(\vec{r}, t)$  se escreve na forma

$$\mathcal{H}_T = \mathcal{H} + \mathcal{H}_{ext}$$

onde

$$\mathcal{H}_{ext} = - \int d^d r \sum_j \phi_j(\vec{r}) h_j(\vec{r})$$

Aqui estamos utilizando a representação de Schroedinger, com o campo  $\phi_j(\vec{r})$  independente do tempo. A perturbação  $\mathcal{H}_{ext}$  é introduzida para medir a resposta do sistema condensado. Outros termos lineares em  $\phi_j(\vec{r})$  podem estar presentes e em  $\mathcal{H}$  (note que na teoria de Landau eles não se fazem presentes por estarmos escrevendo uma expansão em  $\phi_j(\vec{r})$  em torno de um mínimo; no entanto, nada nos impede de considerar essa hipótese no que desenvolveremos a seguir). Nós vamos procurar o caso limite  $h_j(\vec{r}) \rightarrow 0$ , assumindo que  $h_j(\vec{r})$  é nulo para tempos inferiores a  $t_0$ , podendo ser estendido até  $t \rightarrow -\infty$ . O valor esperado dos operadores na presença do campo externo é

$$\langle \phi_i(\vec{r}, t) \rangle_h = \text{Tr} [\rho_h(t, t_0) \phi_i(\vec{r}, t_0)]$$

onde  $\rho_h(t, t_0)$  é a matriz densidade dependente do tempo para  $h_j(\vec{r}, t)$  não-nulo.  $\rho_h(t, t_0)$  reduz-se a matriz densidade de equilíbrio,  $\rho_{eq}(h = 0)$  para  $t < t_0$ . A evolução no tempo de  $\rho_h(t, t_0)$  é governada pela equação de Schroedinger,

$$i\hbar \frac{\partial \rho_h}{\partial t} = [\mathcal{H} + \mathcal{H}_{ext}, \rho_h]$$

com a condição de contorno

$$\rho_h(t_0, t_0) = \rho_{eq} \equiv \rho$$

Temos então,

$$\rho_h(t, t_0) = U(t, t_0) \rho U^{-1}(t, t_0)$$

onde

$$i\hbar \frac{dU(t, t_0)}{dt} = (\mathcal{H} + \mathcal{H}_{ext}) U(t, t_0) \tag{21}$$

com as condições

$$U(t_0, t_0) = 1$$

$$U(t, t_0) U^{-1}(t, t_0) = 1$$

O traço tem a propriedade cíclica de invariância. Podemos escrever então

$$\langle \phi_i(\vec{r}, t) \rangle_h = \text{Tr} [\rho U^{-1}(t, t_0) \phi_i(\vec{r}, t_0) U(t, t_0)]$$

Dessa forma, a variação temporal está no operador de campo, que fica expresso na representação de Heisenberg, e não mais na matriz densidade.

Vamos introduzir agora a representação de interação para  $U(t, t_0)$ . Para isso, escrevemos

$$U(t, t_0) = U_0(t, t_0) U'(t, t_0)$$

com

$$U'(t_0, t_0) = 1$$

e

$$i\hbar \frac{dU_0}{dt} = \mathcal{H}U_0$$

ou seja,  $U_0$  é o operador relativo ao hamiltoniano na ausência de campo externo.

Temos então, da eq. 21,

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{d(U_0 U')}{dt} &= i\hbar \left[ \frac{dU_0}{dt} U' + U_0 \frac{dU'}{dt} \right] = \mathcal{H}U_0 U' + i\hbar U_0 \frac{dU'}{dt} \\ &= (\mathcal{H} + \mathcal{H}_{ext}) U_0 U' \\ \Rightarrow i\hbar \frac{dU'}{dt} &= [U_0^{-1} \mathcal{H}_{ext} U_0] U' \equiv \mathcal{H}_{ext}^I U' \end{aligned} \quad (22)$$

onde o índice “ $I$ ” indica a representação de interação, onde a evolução temporal é determinada por  $\mathcal{H}$ .

Vamos expandir a eq. 22 perturbativamente, de forma recorrente, expressando em uma série

de potências de  $\mathcal{H}_{ext}^I$ :

$$\begin{aligned}
U'(t, t_0) &= 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \mathcal{H}_{ext}^I(t') + \\
&+ \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \mathcal{H}_{ext}^I(t'') + \dots \\
&\equiv \left[ \exp \left( \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \mathcal{H}_{ext}^I(t') \right) \right]_+
\end{aligned}$$

onde  $\llbracket_+$  indica que os operadores no bracket estão ordenados no tempo da direita para a esquerda aumentando o tempo  $t$ . Vamos definir o operador de campo na representação de interação como

$$\phi_i^I(\vec{r}, t) = U_0^{-1}(t, t_0) \phi_i(t, t_0) U_0(t, t_0)$$

Então, podemos escrever

$$\begin{aligned}
\langle \phi_i(\vec{r}, t) \rangle_h &= \text{Tr} \rho U'^{-1}(t, t_0) \phi_i^I(\vec{r}, t) U'(t, t_0) \\
&\approx \text{Tr} \rho \left[ \left( 1 - \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \mathcal{H}_{ext}^I(t') \right) \phi_i^I(\vec{r}, t) \left( 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \mathcal{H}_{ext}^I(t') \right) \right] \\
&\approx \text{Tr} \rho \phi_i^I(\vec{r}, t) + \text{Tr} \rho \left( \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' [\phi_i^I(\vec{r}, t), \mathcal{H}_{ext}^I(t')] \right)
\end{aligned}$$

onde

$$[\phi_i^I(\vec{r}, t), \mathcal{H}_{ext}^I(t')] = \phi_i^I(\vec{r}, t) \mathcal{H}_{ext}^I(t') - \mathcal{H}_{ext}^I(t') \phi_i^I(\vec{r}, t)$$

O primeiro termo nada mais é que o valor esperado em equilíbrio,  $\langle \phi_i(\vec{r}, t) \rangle$  na ausência do campo externo. O segundo termo reflete a presença do potencial na ordem mais baixa em  $h_j(\vec{r}, t)$ , isto é, na ordem linear. Podemos fazer agora  $t_0 \rightarrow -\infty$ , e escrever

$$\begin{aligned}
\delta \langle \phi_i(\vec{r}, t) \rangle &= \langle \phi_i(\vec{r}, t) \rangle_h - \langle \phi_i(\vec{r}, t) \rangle \\
&= - \int_{-\infty}^t dt' \frac{1}{i\hbar} \int d^d r' \langle [\phi_i(\vec{r}, t), \phi_j(\vec{r}', t')] \rangle h_j(\vec{r}', t') \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} dt' \int d^d r \frac{i}{\hbar} \eta(t-t') \langle [\phi_i(\vec{r}, t), \phi_j(\vec{r}', t')] \rangle h_j(\vec{r}', t') \tag{23}
\end{aligned}$$

onde suprimimos o índice  $I$  que não é mais relevante e  $\langle \dots \rangle$  significa a média em equilíbrio, isto é, com a matriz densidade  $\rho$ . O operador de campo  $\phi_i(\vec{r}, t)$  é um operador de Heisenberg que evolue no tempo com o hamiltoniano  $\mathcal{H}$ .

Vamos comparar a equação 23 com as equações

$$\begin{aligned}
\delta \langle \phi_i(\vec{r}, t) \rangle &= \int d^d r' dt' \chi_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \delta h_j(\vec{r}', t') \\
\chi_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') &= 2i\eta(t-t') \chi_{\phi_i \phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', t, t')
\end{aligned}$$

Podemos escrever então,

$$\begin{aligned}
\chi_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', t-t') &= \eta(t-t') \frac{i}{\hbar} \langle [\phi_i(\vec{r}, t), \phi_j(\vec{r}', t')] \rangle \\
\chi_{\phi_i \phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', t, t') &= \frac{1}{2\hbar} \langle [\phi_i(\vec{r}, t), \phi_j(\vec{r}', t')] \rangle
\end{aligned}$$

onde explicitamos a dependência com a diferença dos tempos,  $t-t'$ .

O limite clássico é obtido utilizando os parêntesis de Poisson:

$$\begin{aligned}
\chi_{\phi_i \phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', t, t') &= -\frac{i}{2} \langle \{ \phi_i(\vec{r}, t), \phi_j(\vec{r}', t') \} \rangle \\
&\equiv \frac{i}{2} \sum_{\alpha} \left\langle \left( \frac{\partial \phi_i(\vec{r}, t)}{\partial q^{\alpha}(t)} \frac{\partial \phi_j(\vec{r}', t')}{\partial p^{\alpha}(t')} - \frac{\partial \phi_i(\vec{r}, t)}{\partial p^{\alpha}(t)} \frac{\partial \phi_j(\vec{r}', t')}{\partial q^{\alpha}(t')} \right) \right\rangle
\end{aligned}$$

onde  $(q^\alpha, p^\alpha)$  é um conjunto completo de variáveis canonicamente conjugadas.

## 6.2 Simetrias

Ver Chaikin&Lubenski.

## 6.3 Dissipação

A taxa  $dW/dt$  na qual o campo externo produz trabalho no sistema é igual a taxa de variação da energia tota do sistema:

$$\frac{dW}{dt} = -\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \text{Tr} \rho(t) \mathcal{H}_T = \text{Tr} \phi(t) \frac{d\mathcal{H}_T}{dt} + \text{Tr} \frac{d\rho(t)}{dt} \mathcal{H}_T$$

Na representação de Schroedinger os campos  $\phi_i(\vec{r})$  são independentes do tempo. Temos então

$$\frac{d\mathcal{H}_T}{dt} = \frac{d\mathcal{H}_{ext}}{dt}$$

e

$$\text{Tr} \left( \frac{d\rho}{dt} \right) \mathcal{H}_T = \frac{1}{i\hbar} [\mathcal{H}_T, \rho] \mathcal{H}_T = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \rho [\mathcal{H}_T, \mathcal{H}_T] = 0$$

Logo,

$$\begin{aligned} \frac{dW}{dt} &= \text{Tr} \rho(t) \frac{d\mathcal{H}_{ext}}{dt} \\ &= -\sum_i \int d^d r \langle \phi_i(\vec{r}, t) \rangle_h \dot{h}_i(\vec{r}, t) \\ &= -\sum_i \int d^d r \langle \phi_i(\vec{r}, t) \rangle_0 \dot{h}_i(\vec{r}, t) \\ &\quad - \sum_{ij} \int d^d r d^d r' \int_{-\infty}^t dt' [\dot{h}_i(\vec{r}, t') 2i\eta(t-t') \chi''_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', t-t') h_j(\vec{r}', t')] + 0(h_j^3) \end{aligned}$$



Consideremos um campo externo oscilante com uma frequência  $\omega$

$$h_i(\vec{r}, t) = \Re[h_i(\vec{r})e^{-i\omega t}] = \frac{1}{2} [h_i(\vec{r})e^{-i\omega t} + h_i^*(\vec{r})e^{i\omega t}]$$

Temos então,

$$\frac{dW}{dt} = - \sum_{ij} \int d^d r d^d r' \frac{1}{4} \left\{ \int dt' i\omega [h_i^*(\vec{r})e^{i\omega t} - h_i(\vec{r})e^{-i\omega t}] 2i\chi_{\phi_i\phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', t - t') [h_j^*(\vec{r}')e^{i\omega t'} + h_j(\vec{r}')e^{-i\omega t'}] \right\}$$

onde o primeiro termo anula-se em um ciclo do potencial externo. Calculando a média, temos

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{W}}{dt} = & -\frac{1}{4}i\omega \sum_{ij} \int_{-\infty}^t dt' \int d^d r d^d r' [2ih_i^*(\vec{r})\chi_{\phi_i\phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', t - t')h_j(\vec{r}')e^{i\omega(t-t')} \\ & - 2ih_i(\vec{r})\chi_{\phi_i\phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', t - t')h_j^*(\vec{r}')e^{-i\omega(t-t')}] \end{aligned}$$

onde os termos em  $e^{\pm i\omega(t+t')}$  desaparecem na média. Reescrevendo  $t_1 = t - t'$ ,

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{W}}{dt} = & \frac{\omega}{2} \sum_{ij} \int_{-\infty}^t dt_1 \int d^d r d^d r' [h_i^*(\vec{r})\chi_{\phi_i\phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', t_1)h_j(\vec{r}')e^{i\omega t_1} \\ & - h_i(\vec{r})\chi_{\phi_i\phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', t_1)h_j^*(\vec{r}')e^{-i\omega t_1}] \end{aligned}$$

Manipulando as variáveis mudas e utilizando a relação de simetria

$$\begin{aligned} \chi_{\phi_i\phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', t - t') &= -\chi_{\phi_j\phi_i}(\vec{r}', \vec{r}, t' - t) \\ \chi_{\phi_i\phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= -\chi_{\phi_j\phi_i}(\vec{r}', \vec{r}, -\omega) \end{aligned}$$

temos,

$$\frac{d\bar{W}}{dt} = \frac{\omega}{2} \sum_{ij} \int d^d r d^d r' h_i^*(\vec{r}) \chi_{\phi_i \phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', \omega) h_j(\vec{r})$$

Em sistemas em equilíbrio, potência é absorvida pelas fontes externas e  $d\bar{W}/dt$  deve ser definida positivamente. Nesse caso,  $\omega \chi_{\phi_i \phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$  deve ser uma matriz definida positivamente.

Temos para  $\chi'_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$ ,

$$\begin{aligned} \chi'_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi_{\phi_i \phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', \omega')}{\omega' - \omega} \\ &= \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\omega' \chi_{\phi_i \phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', \omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \\ &\rightarrow \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{1}{\omega'^2} \omega' \chi_{\phi_i \phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', \omega') > 0, \quad \omega \rightarrow 0 \\ &\rightarrow -\frac{1}{\omega^2} \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \omega' \chi_{\phi_i \phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', \omega') < 0, \quad \omega \rightarrow \infty \end{aligned}$$

resultado que já tínhamos obtido no caso simples do oscilador harmônico.

## 6.4 Representação espectral

Vamos expressar  $\chi_{\phi_i \phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$  em termos dos elementos de matriz de  $\phi_i(\vec{r}, t)$  na base dos autoestados de energia. Para isso, escrevemos

$$\mathcal{H}|n\rangle = \hbar\omega_n|n\rangle$$

e assumimos que

$$\langle n|\rho|m\rangle = \rho_n \delta_{nm}$$

Temos então,

$$\begin{aligned}
\langle [\phi_i(\vec{r}, t), \phi_j(\vec{r}', 0)] \rangle &= \text{Tr} \rho [e^{i\mathcal{H}t/\hbar} \phi_i(\vec{r}, 0) e^{-i\mathcal{H}t/\hbar}, \phi_j(\vec{r}', 0)] \\
&= \sum_{nm} \rho_n [e^{i(\omega_n - \omega_m)t} \langle n | \phi_i(\vec{r}, 0) | m \rangle \langle m | \phi_j(\vec{r}', 0) | n \rangle \\
&\quad - e^{-i(\omega_n - \omega_m)t} \langle n | \phi_j(\vec{r}', 0) | m \rangle \langle m | \phi_i(\vec{r}, 0) | n \rangle]
\end{aligned}$$

de onde escrevemos

$$\begin{aligned}
\chi_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \frac{\pi}{\hbar} \sum_{nm} \rho_n \{ \langle n | \phi_i(\vec{r}, 0) | m \rangle \langle m | \phi_j(\vec{r}', 0) | n \rangle \delta(\omega + \omega_n - \omega_m) \\
&\quad - \langle n | \phi_j(\vec{r}', 0) | m \rangle \langle m | \phi_i(\vec{r}, 0) | n \rangle \delta(\omega - \omega_n + \omega_m) \}
\end{aligned}$$

Se aproximarmos  $\phi_i(\vec{r}, 0) = \phi(t)$ , isto é, independente de  $i$  e  $\vec{r}$ , e utilizarmos o ensemble canônico, temos

$$\chi''(t) = \frac{\pi}{\hbar} \sum_{nm} \frac{e^{-\beta \hbar \omega_n}}{Z} |\langle n | \phi | m \rangle|^2 [\delta(\omega + \omega_n - \omega_m) - \delta(\omega - \omega_n + \omega_m)]$$

onde

$$Z = \sum_n e^{-\beta \hbar \omega_n}$$

$\chi''$  é composta de uma série de picos (funções delta) com pesos determinados pela matriz densidade em equilíbrio e pelo elemento de matriz do operador de campo. Ou seja, a função resposta complexa tem polos no eixo real com frequências  $\pm(\omega_n - \omega_m)$ , as quais correspondem a excitações do sistema. Da equação

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}', z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - z}$$

podemos escrever,

$$\chi_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', z) = \frac{1}{\hbar} \sum_{nm} \rho_n \left\{ \frac{\langle n | \phi_i(\vec{r}, 0) | m \rangle \langle m | \phi_j(\vec{r}', 0) | n \rangle}{\omega_m - \omega_n - z} - \frac{\langle n | \phi_j(\vec{r}', 0) | m \rangle \langle m | \phi_i(\vec{r}, 0) | n \rangle}{\omega_n - \omega_m - z} \right\}$$

Para um sistema finito, há uma distância mínima entre os polos. Na medida que o sistema torna-se infinito, a distância tende a zero com  $L^{-2}$ . Os polos aproximam-se e no limite  $L \rightarrow \infty$  eles tornam-se um *ramo finito* (*branch cut*). A representação espectral é uma função analítica em  $z$  no semi-plano inferior ou superior. No entanto, ela tem valores diferentes em lados opostos do corte do ramo,

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \chi(\omega + i\epsilon) \neq \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \chi(\omega - i\epsilon)$$

A função  $\chi''(\omega)$  é formada por uma série de picos que são substituídos no limite por uma curva com forma Lorentziana.

## 6.5 Teorema de flutuação-dissipação

Vamos agora generalizar o teorema de flutuação-dissipação. Consideremos o caso de uma matriz densidade canônica:

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{Z} e^{-\beta \mathcal{H}} \\ Z &= \text{Tr} e^{-\beta \mathcal{H}} \end{aligned}$$

$e^{-\beta \mathcal{H}}$  pode ser visto como um operador de translação no tempo imaginário. Temos então,

$$\begin{aligned}
\text{Tre}^{-\beta\mathcal{H}}\phi_i(\vec{r}, t)\phi_j(\vec{r}', t') &= \text{Tre}^{-\beta\mathcal{H}}\phi_i(\vec{r}, t)e^{\beta\mathcal{H}}e^{-\beta\mathcal{H}}\phi_j(\vec{r}', t') \\
&= \text{Tr}\phi_i(\vec{r}, t + i\beta\hbar)e^{-\beta\mathcal{H}}\phi_j(\vec{r}', t') \\
&= \text{Tre}^{-\beta\mathcal{H}}\phi_j(\vec{r}', t')\phi_i(\vec{r}, t + i\beta\hbar)
\end{aligned}$$

onde utilizamos a propriedade cíclica do traço. Podemos calcular agora

$$\begin{aligned}
S_{\phi_i\phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} S_{\phi_i\phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', t, 0) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} S_{\phi_j\phi_i}(\vec{r}', \vec{r}, -t - i\beta\hbar, 0) \\
&= e^{i\beta\hbar\omega} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} S_{\phi_j\phi_i}(\vec{r}', \vec{r}, t, 0)
\end{aligned}$$

de onde temos que

$$S_{\phi_i\phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = e^{\beta\hbar\omega} S_{\phi_j\phi_i}(\vec{r}', \vec{r}, -\omega)$$

Da definição da função resposta,

$$\begin{aligned}
\chi_{\phi_i\phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \frac{1}{2\hbar} [S_{\phi_i\phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) - S_{\phi_j\phi_i}(\vec{r}', \vec{r}, -\omega)] \\
\Rightarrow \chi_{\phi_i\phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \frac{1}{2\hbar} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) S_{\phi_i\phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)
\end{aligned}$$

Esse resultado reduz-se ao resultado do oscilador harmônico se fizermos o limite  $\hbar \rightarrow 0$ :

$$\lim_{\hbar \rightarrow 0} \chi_{\phi_i\phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \frac{1}{2} \beta\omega S_{\phi_i\phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', \omega)$$

## 6.6 Regras de soma e expansão de momentos

Por último, vamos completar a discussão quântica da função resposta fazendo a expansão em potências de  $1/z$ .

$$\begin{aligned}
 \chi_{\phi_i \phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', z) &= \int \frac{d\omega}{\pi} \frac{\chi_{\phi_i \phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', \omega)}{\omega - z} \\
 &= - \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{z^p} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \omega^p \frac{\chi_{\phi_i \phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', \omega)}{\omega} \\
 &= - \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{z^p} [\omega_{ij}^p(\vec{r}, \vec{r}')] \chi_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', 0)
 \end{aligned}$$

onde definimos

$$[\omega_{ij}^p(\vec{r}, \vec{r}')] \chi_{\phi_i \phi_j}(\vec{r}, \vec{r}', 0) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \omega^p \frac{\chi_{\phi_i \phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', \omega)}{\omega}$$

Essa definição é feita de forma que o momento de ordem zero é um.

Podemos calcular os momentos em termos dos comutadores das derivada no tempo do operador de campo:

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{\hbar} \left\langle \left[ \left( \frac{id}{dt} \right)^n \phi_i(\vec{r}, t), \phi_j(\vec{r}', 0) \right] \right\rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \omega^n \chi_{\phi_i \phi_j}''(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \\
 &= \frac{1}{\hbar} \langle [ \dots [ \phi_i(\vec{r}, t), \mathcal{H}/\hbar ], \mathcal{H}/\hbar ] \dots, \phi_j(\vec{r}', t) \rangle
 \end{aligned}$$

Como o termo do lado esquerdo é limitado, então os momentos de  $\chi''$  devem decair mais rápido do que qualquer potência de  $\omega$  para  $\omega$  grande.

Vamos examinar o caso particular da regra de soma- $f$ . Para isso, observamos que

$$\begin{aligned} \int \frac{d\omega}{\pi} \omega \chi_{nn}''(\vec{r}, \vec{r}', \omega) &= \frac{1}{\hbar} \left\langle \left[ \frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t}, n(\vec{r}', t) \right] \right\rangle \\ &= \frac{1}{\hbar} \nabla_i \langle [j_i(\vec{r}, t), n(\vec{r}', t)] \rangle \end{aligned}$$

onde

$$n(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}(t))$$

e

$$\vec{j}_i(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha} \frac{p_i^{\alpha}}{m} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}(t))$$

De onde podemos escrever

$$\int \frac{d\omega}{\pi} \omega \chi_{nn}''(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = \frac{1}{m} \nabla \cdot \nabla' \langle n(\vec{r}) \rangle \delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

A transformada de Fourier é

$$\int \frac{d\omega}{\pi} \omega^2 \frac{\chi''(\vec{q}, \omega)}{\omega} = \frac{nq^2}{m}$$

## 7 Espalhamento inelástico

No início do curso I examinamos o espalhamento quase-elástico fornece informação sobre a função de correlação densidade densidade estática. No espalhamento inelástico, a energia das partículas espalhadas não se conserva e obtemos informação sobre a função de correlação dinâmica. Vamos discutir aqui esse caso, inicialmente apresentando a teoria geral e depois considerando o caso de espalhamento por fótons e por neutrons. A seguir, discutiremos alguns exemplos.

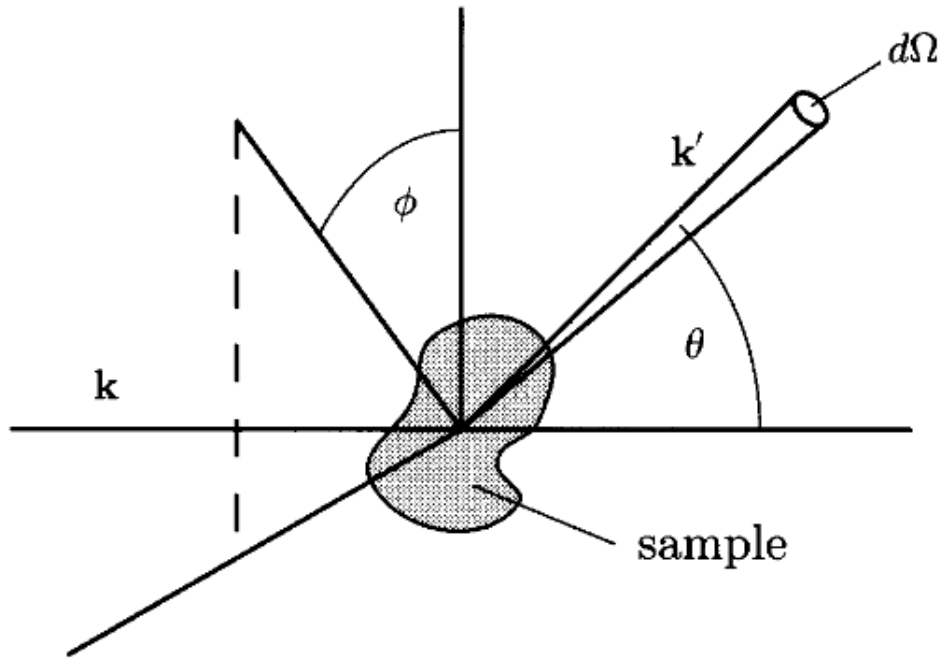


Figure 5: Geometria para um experimento de espalhamento. Feixe de partículas incidentes com momento  $\hbar\vec{k}$  e energia  $E$  é espalhado no alvo para o estado com momento  $\hbar\vec{k}'$  e energia  $E'$ . As partículas espalhadas são contadas no detector localizado ao longo de um raio do alvo paralelo ao vetor unitário  $\hat{\Omega} = \vec{k}/k$ , com coordenadas polares  $(\theta, \phi)$  relativas ao feixe incidente. Extraído de CL.

## 7.1 Teoria básica: geometria de espalhamento, seção de choque parcial e regra de ouro de Fermi

A geometria do experimento está esquematizada na fig. . Um feixe incidente de partículas com momento  $\vec{p} = \hbar\vec{k}$  e energia  $E$  espalha em um alvo e emerge com momento  $\vec{p}' = \hbar\vec{k}'$  e energia  $E'$ . O fluxo de partículas incidentes é a corrente de partículas

$$\Phi = \frac{\text{no. partículas}}{\text{área} \times \text{tempo}} = \frac{\text{no. partículas}}{\text{volume}} \times \text{velocidade}$$

As partículas são detectadas por um detector colocado ao longo da direção definida pelo vetor unitário  $\vec{\Omega} = \vec{k}'/k' \equiv \hat{k}'$ , especificado pelas coordenadas polares  $(\theta', \phi')$  relativas a direção de incidência (ver fig. ). O detector coleta as partículas dentro de um ângulo sólido  $d\Omega$  em torno de  $\hat{k}'$ (ou  $\vec{\Omega}$ ) em um intervalo de energia  $dE'$  de  $E'$ . A seção de choque parcial diferencial é simplesmente



a taxa de contagem em  $\vec{\Omega}$  por unidade de ângulo sólido por intervalo de energia normalizado pelo fluxo incidente:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{\text{no. de partículas/seg. em } \vec{\Omega} \text{ entre } E' \text{ e } E' + dE'}{\Phi d\Omega dE'}$$

$\sigma$  tem unidade de área. A seção de choque diferencial que especifica toda a contagem em  $\vec{\Omega}$  é

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega} = \int dE' \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}$$

que é proporcional a intensidade espalhada  $I(\vec{q})$  discutida no espalhamento quase-elástico. A seção de choque total é

$$\sigma_T = \int dE' d\Omega \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'}$$

que determina o espalhamento total do feixe incidente.

Vamos considerar o estado inicial das partículas como sendo normalizado em uma caixa de volume  $V$ ,

$$\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

onde não explicitamos os demais números quânticos que representam a partícula do feixe incidente, a qual será designada de forma geral por  $|\vec{k}, s\rangle$ , onde  $s$  representa o conjunto de números quânticos da partícula. A partícula emergente será designada por  $|\vec{k}', s'\rangle$ . Vamos designar por  $|\lambda\rangle$  e  $|\lambda'\rangle$  os estados antes e depois da colisão do sistema condensado alvo do espalhamento. A taxa de transição do espalhamento é aproximada pela regra de ouro de Fermi

$$W_{\vec{k}s, \lambda \rightarrow \vec{k}'s', \lambda'} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \vec{k}s, \lambda | H_{int} | \vec{k}'s', \lambda' \rangle \right|^2 \delta(E + E_\lambda - E' - E_{\lambda'})$$

onde  $E_\lambda$  e  $E_{\lambda'}$  são as energias do sistema condensado antes e depois do espalhamento e  $H_{int}$  é

o hamiltoniano de interação entre a partícula emergente e o sistema condensado alvo. Para obter a taxa de transição entre o estado inicial e final das partículas temos de somar sobre os estados iniciais e finais do alvo:

$$W_{\vec{k}s \rightarrow \vec{k}'s'} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\lambda, \lambda'} p_{\lambda} W_{\vec{k}s\lambda \rightarrow \vec{k}'s'\lambda'}$$

onde

$$p_{\lambda} = \frac{e^{-\beta E_{\lambda}}}{Z}$$

e

$$Z = \sum_{\lambda} e^{-\beta E_{\lambda}}$$

onde utilizamos o ensemble canônico. Se utilizássemos o ensemble grand-canônico, teríamos apenas que modificar  $e^{-\beta E_{\lambda}} \rightarrow e^{-\beta(E_{\lambda} - \mu N_{\lambda})}$ . Aqui, não estamos considerando nenhuma probabilidade de ocupação associada aos números quânticos representados por  $s(s')$ . Isso pode ser introduzido posteriormente.

O número total de partículas espalhadas do estado  $|\vec{k}s\rangle$  para o estado  $|\vec{k}'s'\rangle$  é simplesmente  $NW_{\vec{k}s \rightarrow \vec{k}'s'}$ . O número total de partículas espalhadas em todos os estados finais possíveis (com estado  $s'$ ) é o fluxo incidente  $\Phi$  vezes a seção de choque total do espalhamento das partículas no estado  $s$  para o estado  $s'$ , ou seja,

$$\begin{aligned} \Phi \sigma_T &= N \sum_{\vec{k}'} W_{\vec{k}s \rightarrow \vec{k}'s'} = NV \int \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3} W_{\vec{k}s \rightarrow \vec{k}'s'} \\ \sigma_T &= \frac{NV}{\Phi} \int \frac{d\vec{k}'}{(2\pi)^3} W_{\vec{k}s \rightarrow \vec{k}'s'} \end{aligned}$$

onde  $\Phi V/N$  é a velocidade da partícula incidente e, portanto,  $NV/\Phi$  é  $V^2/v$  onde  $v$  é a velocidade

da partícula incidente.

Para continuarmos, é conveniente precisarmos o tipo de partícula incidente. Consideraremos dois casos, neutrons e fótons.

## Neutrons

Nesse caso dos neutrons, temos

$$\frac{NV}{\Phi} = \frac{V^2 m_n}{\hbar k}$$

e podemos reescrever a integral na forma

$$d^3 k' = k'^2 dk' d\Omega = \frac{m_n}{\hbar^2} k' dE' d\Omega$$

e temos então,

$$\begin{aligned} \sigma_T &= \frac{NV}{\Phi} \frac{1}{(2\pi)^3} \int \left( \frac{m_n}{\hbar^2} \right) k' dE' d\Omega W_{\vec{k}s \rightarrow \vec{k}'s'} \\ &= \frac{V^2 m_n}{\hbar^3 (2\pi)^3} \left( \frac{k'}{k} \right) \int dE' d\Omega W_{\vec{k}s \rightarrow \vec{k}'s'} = \int dE' d\Omega \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} \end{aligned}$$

De onde temos

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE'} = \frac{m_n V^2}{\hbar^3 (2\pi)^3} \left( \frac{k'}{k} \right) W_{\vec{k}s \rightarrow \vec{k}'s'}$$

O fator  $V^2$  tem origem na normalização na caixa. Esse fator será cancelado pelo termo da regra de ouro de Fermi, onde temos o produto de quatro funções das partículas e, portanto, proporcional a  $V^{-2}$ , cancelando-se. Esse cancelamento é esperado uma vez que não devemos ter nenhuma dependência com o tamanho da caixa da normalização. Podemos, portanto, normalizar a função de onda das partículas na forma

$$\langle \vec{r} | \vec{k} \rangle = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

Com isso, podemos escrever finalmente,

$$\frac{d^2\sigma}{dE'd\Omega} \Big|_{s \rightarrow s'} = \frac{m_n^2}{(2\pi\hbar)^2} \left(\frac{k'}{k}\right) \sum_{\lambda, \lambda'} p_\lambda \left| \langle \vec{k}s, \lambda | H_{int} | \vec{k}'s', \lambda' \rangle \right|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + \hbar\omega)$$

onde

$$\hbar\omega = E - E'$$

é a energia transferida pelos neutrons para o sistema. Para os neutrons,  $s(s')$  referem-se ao spin das partículas.

## Fótons

Para os fótons, temos

$$\frac{NV}{\Phi} = \frac{V^2}{c}$$

e

$$d^3k' = k'^2 dk' d\Omega = \frac{k'^2}{\hbar c} dE' d\Omega$$

de forma que

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{V^2}{\hbar c^2 (2\pi)^3} \left(\frac{k'^2}{k}\right) W_{\vec{k}s \rightarrow \vec{k}'s'}$$

e, seguindo os mesmos passos referente a normalização,

$$\frac{d^2\sigma}{dE'd\Omega}\Big|_{s\rightarrow s'} = \frac{1}{(2\pi\hbar c)^2} \left(\frac{k'^2}{k}\right) \sum_{\lambda,\lambda'} p_\lambda \left| \langle \vec{k}s, \lambda | H_{int} | \vec{k}'s', \lambda' \rangle \right|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + \hbar\omega)$$

## 7.2 Interação

### Neutrons

Vamos considerar agora o potencial de interação entre os neutrons e o sistema condensado alvo. No caso dos neutrons, a interação ocorre com o núcleo dos átomos por meio da força forte. O comprimento de onda dos neutrons térmicos utilizado nesses experimentos é da ordem de  $10^{-8} \text{ cm}$ . O alcance das forças nucleares é da ordem de  $10^{-13} \text{ cm}$ . O potencial pode ser representado como pontual, atuando no átomo individual, isotrópico. Podemos considerar o átomo na origem e escrever

$$H_{int} = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b\delta(\vec{r}) \equiv a\delta(\vec{r})$$

onde  $b$  é o comprimento de espalhamento. Ele depende do núcleo e também dos isótopos. Por enquanto estamos desprezando o spin. Se o núcleo tem um spin  $b$  deve ser um operador. O espalhamento com o núcleo é elástico no sentido que não esperamos nenhuma mudança de estado do núcleo. Isso é razoável uma vez que as energias de excitação interna do núcleo são da ordem de  $MeV$  enquanto que os neutrons térmicos têm energia da ordem de  $meV$ . Podemos agora calcular a seção de choque de espalhamento:

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}, \lambda_N | \delta(\vec{r}) | \vec{k}', \lambda'_N \rangle &= \langle \lambda_N | \lambda'_N \rangle \langle \vec{k} | \delta(\vec{r}) | \vec{k}' \rangle \\ &= \delta_{\lambda_N \lambda'_N} \int d^d r \langle \vec{k} | \vec{r} \rangle \delta(\vec{r}) \langle \vec{r} | \vec{k}' \rangle = \delta_{\lambda\lambda'} \end{aligned}$$

A seção de choque diferencial para um único núcleo tem a forma

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega} = b^2$$

Vamos considerar agora o sistema como sendo composto por vários núcleos, indexados por  $\alpha$ . O potencial de interação, de forma geral, pode se escrever na forma

$$H_{int} = \sum_{\alpha} H_{int}^{\alpha}(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) = \sum_{\alpha} a_{\alpha} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha})$$

O elemento de matriz na taxa de transição de Fermi tem a forma

$$\begin{aligned} \langle \vec{k}s, \lambda | H_{int}^{\alpha} | \vec{k}'s', \lambda' \rangle &= \delta_{ss'} \int d^d r \langle \vec{k} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \vec{k}' \rangle \left\langle \lambda \left| \sum_{\alpha} a_{\alpha} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) \right| \lambda' \right\rangle \\ &= \delta_{ss'} \int d^d r e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} \left\langle \lambda \left| \sum_{\alpha} a_{\alpha} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{\alpha}) \right| \lambda' \right\rangle \\ &= \delta_{ss'} \sum_{\alpha} \langle \lambda | a_{\alpha} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_{\alpha}} | \lambda' \rangle \end{aligned}$$

onde

$$\hbar\vec{q} = \hbar(\vec{k} - \vec{k}')$$

é o momento transferido no espalhamento. Vamos reescrever os operadores na representação de Heisenberg:

$$\delta(E_{\lambda} - E_{\lambda'} + \hbar\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d(t-t')}{2\pi\hbar} e^{(i/\hbar)(E_{\lambda} - E_{\lambda'} + \hbar\omega)(t-t')}$$

mas,

$$\langle \lambda | f(\vec{r}_{\alpha}) | \lambda' \rangle e^{i(i/\hbar)(E_{\lambda} - E_{\lambda'} + \hbar\omega)t} = \langle \lambda | f(\vec{r}_{\alpha}(t)) | \lambda' \rangle$$

qualquer que seja  $f(\vec{r}_\alpha)$ , podemos escreve a seção de choque diferencial parcial na forma

$$\frac{d^2\sigma}{dE'd\Omega} = \frac{k'}{2\pi\hbar k} \sum_{\lambda,\lambda'} \int dt e^{i\omega(t-t')} \left[ p_\lambda \sum_{\alpha,\alpha'} \langle \lambda | b_\alpha e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_\alpha(t)} | \lambda' \rangle \langle \lambda' | b_\alpha e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_\alpha(t')} | \lambda \rangle \right]$$

Como os estados  $|\lambda\rangle$  formam um conjunto completo, temos

$$\sum_{\lambda'} |\lambda'\rangle \langle \lambda'| = 1$$

e,

$$\langle A \rangle = \sum_{\lambda} p_\lambda \langle \lambda | A | \lambda \rangle$$

para qualquer operador  $A$ . Temos então,

$$\frac{d^2\sigma}{dE'd\Omega} = \frac{k'}{2\pi\hbar k} \sum_{\lambda,\lambda'} \int dt e^{i\omega(t-t')} \left\langle \sum_{\alpha,\alpha'} b_\alpha b_{\alpha'} e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_\alpha(t)} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_{\alpha'}(t')} \right\rangle$$

que é a fórmula fundamental para o espalhamento de neutrons.

**Espalhamento coerente e incoerente** Os estados do núcleo não são correlacionados com a posição  $\alpha$  desses núcleos. Portanto, podemos escrever a média termodinâmica de forma desacoplada,

$$S = \sum_{\alpha,\alpha'} \overline{b_\alpha b_{\alpha'}} \langle \alpha, \alpha' \rangle$$

onde  $\langle \alpha, \alpha' \rangle$  representa a média sobre as coordenadas  $\vec{r}_\alpha(t)$  e  $\vec{r}_{\alpha'}(t')$ . A probabilidade do estado (isótopo) do núcleo em  $\alpha$  é completamente independente do núcleo em  $\alpha'$  para  $\alpha \neq \alpha'$ . Logo,

$$\overline{b_\alpha b_{\alpha'}} = \overline{b^2} \delta_{\alpha\alpha'} + |\overline{b}|^2 \delta(1 - \delta_{\alpha\alpha'})$$

e

$$S = \overline{|b|^2} \sum_{\alpha, \alpha'} \langle \alpha, \alpha' \rangle + \left[ \overline{b^2} - \overline{|b|^2} \right] \sum_{\alpha} \langle \alpha, \alpha \rangle$$

onde  $\overline{b}$  é o valor médio e  $\overline{|b|^2}$  o valor médio quadrático do comprimento de espalhamento.

Podemos agora separar o espalhamento em uma *seção de choque coerente*, proporcional a  $|\overline{b}|^2$  e outra *seção de choque incoerente*, proporcional a  $[\overline{b^2} - \overline{|b|^2}]$ :

$$\left. \frac{d^2\sigma}{dE'd\Omega} \right|_{coe} = \frac{\sigma_{coe}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\alpha, \alpha'} \int dt e^{i\omega(t-t')} \langle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_{\alpha}(t)} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_{\alpha'}(t')} \rangle$$

e

$$\left. \frac{d^2\sigma}{dE'd\Omega} \right|_{incoe} = \frac{\sigma_{incoe}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} \sum_{\alpha} \int dt e^{i\omega(t-t')} \langle e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_{\alpha}(t)} e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_{\alpha}(t')} \rangle$$

onde

$$\begin{aligned} \sigma_{coe} &= 4\pi |\overline{b}|^2 \\ \sigma_{incoe} &= 4\pi \left[ \overline{b^2} - \overline{|b|^2} \right] \end{aligned}$$

A tabela lista alguns valores para a seção de choque coerente e incoerente. Os valores grandes para alguns espalhamentos incoerentes têm sua origem nos graus de liberdade do spin nuclear de alguns elementos.



Table 7.7.1. *Coherent and incoherent scattering amplitudes.*

Element	Z	$\sigma_{\text{coh}}(10^{-22}\text{cm}^2)$	$\sigma_{\text{inc}}(10^{-22}\text{cm}^2)$
$^1\text{H}$	1	1.8	80.2
$^2\text{H}$	1	5.6	2.0
C	6	5.6	0
Al	13	1.5	0
V	23	0.02	5.0

Table 1: Seções de choque coerente e incoerente para alguns casos. Extraído de CL.

**Seções de choque e funções de correlação** Podemos expressar a seção de choque coerente em termos da função de correlação densidade-densidade. Para isso, observamos que

$$\begin{aligned} C_{nn}(\vec{q}, \omega) &= \int dt e^{i\omega(t-t')} C_{nn}(\vec{q}, t-t') \\ &= \frac{1}{V} \int d^3r \int d^3r' e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{r}-\vec{r}')} \int dt e^{i\omega(t-t')} C_{nn}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') \end{aligned}$$

Logo,

$$\left. \frac{d^2\sigma}{dE'd\Omega} \right|_{\text{coe}} = \frac{\sigma_{\text{coe}}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{V}{2\pi\hbar} C_{nn}(\vec{q}, \omega)$$

Podemos ainda escrever,

$$\left. \frac{d^2\sigma}{dE'd\Omega} \right|_{\text{coe}} = \frac{\sigma_{\text{coe}}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} [V S_{nn}(\vec{q}, \omega) + |\langle n_{\vec{q}} \rangle|^2 2\pi\delta(\omega)]$$

A seção de choque de espalhamento incoerente pode ser escrita na forma

$$\left. \frac{d^2\sigma}{dE'd\Omega} \right|_{\text{incoe}} = \frac{\sigma_{\text{incoe}}}{4\pi} \frac{k'}{k} \frac{1}{2\pi\hbar} S_{\text{auto}}(\vec{q}, \omega)$$

onde  $S_{\text{auto}}(\vec{q}, \omega)$  é a transformada de Fourier da função de correlação da partícula individual.

## Fótons

Vamos considerar agora a interação com fótons. O que está descrito aqui é baseado na ref. 4. Nesse caso, a interação ocorre com os elétrons que formam os átomos. O hamiltoniano de um sistema de elétrons não-relativísticos interagindo com um campo magnético é

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m} \sum_i \left( \vec{p}_i - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right) \cdot \sum_i \left( \vec{p}_i - \frac{e}{c} \vec{A}(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \right) + \sum_i V(r_i) + V_{int}^{e-e}$$

onde  $\vec{p}_i$  e  $\vec{r}_i$  referem-se ao momento e posição do  $i$ -ésimo elétron. Foram desprezadas as interações com spin que, em geral, são pequenas. Podemos expandir esse hamiltoniano na forma

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{el} + \mathcal{H}_{int}^{(1)} + \mathcal{H}_{int}^{(2)}$$

onde

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{el} &= \sum_i \left\{ \frac{p_i^2}{2m} + V(r_i) \right\} \\ \mathcal{H}_{int}^{(1)} &= -\frac{e}{2mc} \sum_i \left\{ \vec{p}_i \cdot \vec{A}(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) + \vec{A}(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \cdot \vec{p}_i \right\} \\ \mathcal{H}_{int}^{(2)} &= \frac{e^2}{2mc^2} \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) A(\vec{r}) \cdot \vec{A}(\vec{r}) \end{aligned}$$

O vetor potencial será escrito em segunda quantização,

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}\alpha} \left( \frac{\hbar}{\omega_k} \right)^{1/2} c \left\{ \varepsilon_\alpha a_{\vec{k}\alpha}^\dagger e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} + \varepsilon_\alpha a_{\vec{k}\alpha} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \right\}$$

onde  $\vec{k}$  e  $\alpha$  referem-se ao vetor de onda do fóton e sua polarização,  $\omega_k$  é a frequência angular do fóton e  $a_{\vec{k}\alpha}^\dagger$  e  $a_{\vec{k}\alpha}$  são os operadores de criação e aniquilação de um fóton  $(\vec{k}, \alpha)$ . O espalhamento com cada um dos termos de interação está representado na fig até a primeira ordem.  $\mathcal{H}_{int}^{(1)}$  em primeira ordem é responsável pela absorção e emissão de um fóton. O espalhamento inelástico

está representado em primeira ordem em  $\mathcal{H}_{int}^{(2)}$ . Ele aparecerá também em segunda ordem em  $\mathcal{H}_{int}^{(1)}$ . Vamos nos concentrar inicialmente no termo de primeira ordem.

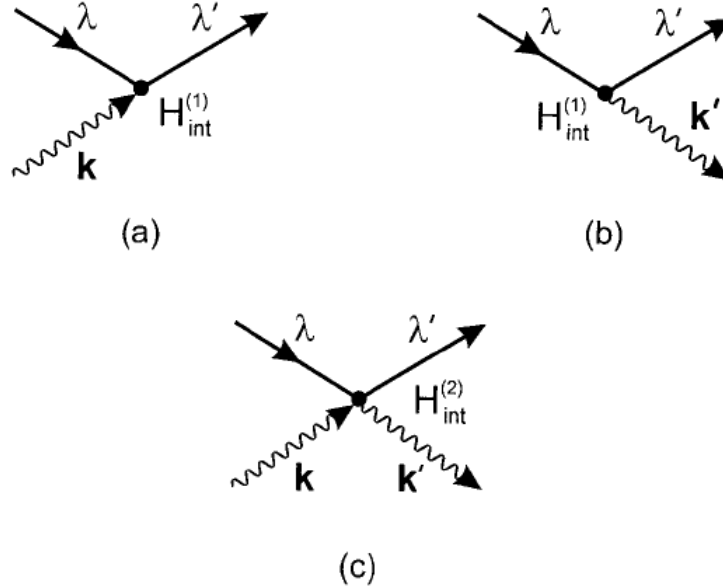


Figure 6: Diagrama de espalhamento para processo com um único fóton (a) e (b) e com dois fótons (c) induzido por  $H_{int}$ . Extraído da ref. .

O resultado para a seção de choque diferencial parcial é

$$\frac{d^2\sigma}{dE'd\Omega} \Big|_{\vec{k}\alpha \rightarrow \vec{k}'\alpha'} = \left( \frac{e^2}{2mc^2} \right)^2 \left( \frac{k'}{k} \right) |\varepsilon_\alpha \cdot \varepsilon_{\alpha'}| S(\vec{q}, \omega)$$

onde

$$S(\vec{q}, \omega) = \sum_{\lambda, \lambda'} p_\lambda \langle \lambda | e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} | \lambda' \rangle \langle \lambda' | e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} | \lambda \rangle \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + \hbar\omega)$$

Podemos prosseguir como no caso dos neutrons com a representação de Heisenberg.

**Espalhamento de raios-X resonante** Desprezando os termos dependentes de spin e trabalhando em teoria de perturbação de segunda ordem, temos para o termo  $\mathcal{H}_{int}^{(1)}$  a seguinte seção de choque diferencial parcial:

$$\frac{d^2\sigma}{dE'd\Omega}|_{\vec{k}\alpha\rightarrow\vec{k}'\alpha'} = \left(\frac{k'}{k}\right) \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \sum_{\lambda,\lambda'} p_\lambda |\langle\lambda|M|\lambda'\rangle|^2 \delta(E_\lambda - E_{\lambda'} + \hbar\omega)$$

onde

$$\begin{aligned} \langle\lambda|M|\lambda'\rangle = & \sum_{\lambda''} \sum_{v,v'} \left\{ \frac{\langle\lambda|\sum_i p_v(i)e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_i}|\lambda''\rangle \langle\lambda''|\sum_j p_{v'}(j)e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j}|\lambda'\rangle}{E_\lambda - E_{\lambda''} + \hbar\omega_0 - i\Gamma/2} \right. \\ & \left. + \frac{\langle\lambda|\sum_j p_{v'}(j)e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j}|\lambda''\rangle \langle\lambda''|\sum_i p_v(i)e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_i}|\lambda'\rangle}{E_\lambda - E_{\lambda''} + \hbar\omega_0 - i\Gamma/2} \right\} \varepsilon_{\alpha v}^* \varepsilon_{\beta v'} \end{aligned}$$

onde  $\lambda''$  representam os estados intermediários (virtuais),  $\omega_0$  é a energia do fóton incidente, as somas sobre  $i, j$  inclui todos os elétrons do sistema e  $\Gamma$  representa os efeitos do tempo de vida do buraco do caroço nos estados intermediários.  $v, v'$  são coordenadas cartesianas.

Esse termo é significativo quando em ressonância. Quando a parte real do denominador anula-se (ressonância), o elemento de matriz fica significativamente grande, dando uma contribuição importante para o espalhamento. Essa configuração permite o estudo de espalhamentos magnéticos com raios X no caso do espalhamento elástico.

A figura ilustra esquematicamente a forma de  $S(\vec{q}, \omega)$  para um sólido.

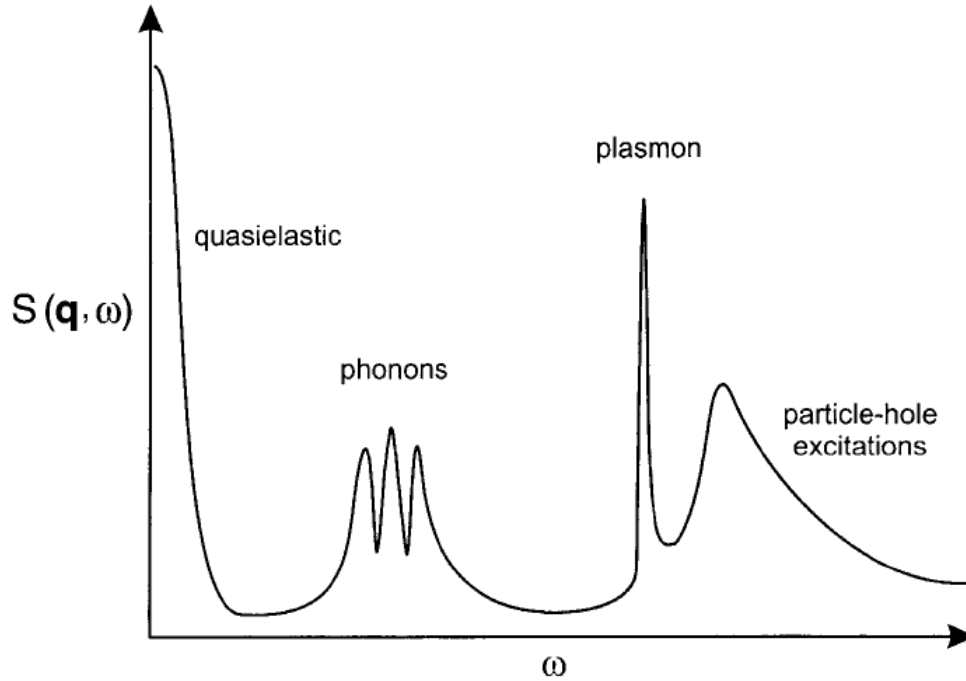


Figure 7: Diagrama esquemático de  $S(\vec{q}, \omega)$  ilustrando a existência de polos ou quase-polos na função resposta para várias excitações elementares. Extraído da ref. .

### 7.3 Exemplos

Vamos ilustrar o que discutimos aqui com alguns exemplos.

(a) Dinâmica em alta frequência em sistemas desordenados. Ref.: F. Sette et al., *Dynamics of Glasses and Glass-Forming Liquids Studied by Inelastic X-ray Scattering*, Science **280**, 1550 (1998).

Técnica: espalhamento inelástico de raios X. Medida realizada no European Synchrotron Radiation Facility (Grenoble, França), um dos três maiores síncrotrons do mundo. Linha de luz utiliza ondulador, o que aumenta o fluxo de raios-X em até 3 ordens de grandeza. A vantagem sobre o espalhamento de neutrons está na dificuldade desses últimos medirem transferências de momentos maiores que  $10 \text{ nm}^{-1}$ . Isso dificulta medir a dispersão de vibrações do tipo acústicas em materiais desordenados que possuem velocidade do som maiores que  $1500 \text{ m/s}$ . A resolução em energia é da ordem de  $10^7$  (fótons com energia na ordem de  $20 - 30 \text{ keV}$  com resolução de  $\Delta E = 1,5 \text{ meV}$ )

Objetivo: compreender a dinâmica das vibrações para comprimentos de onda que aproximam-

se da distância intramolecular  $a$  e do comprimento de correlação  $\xi$ , e entender a natureza das mesmas nos sistemas desordenados (e.g., o quanto diferem do caso cristalino). A elucidação do comportamento a altas frequências permite compreender a transição líquido-vidro e o fator de ergodicidade (discutiremos isso no final do curso).

Amostras: glycerol

Resultados:

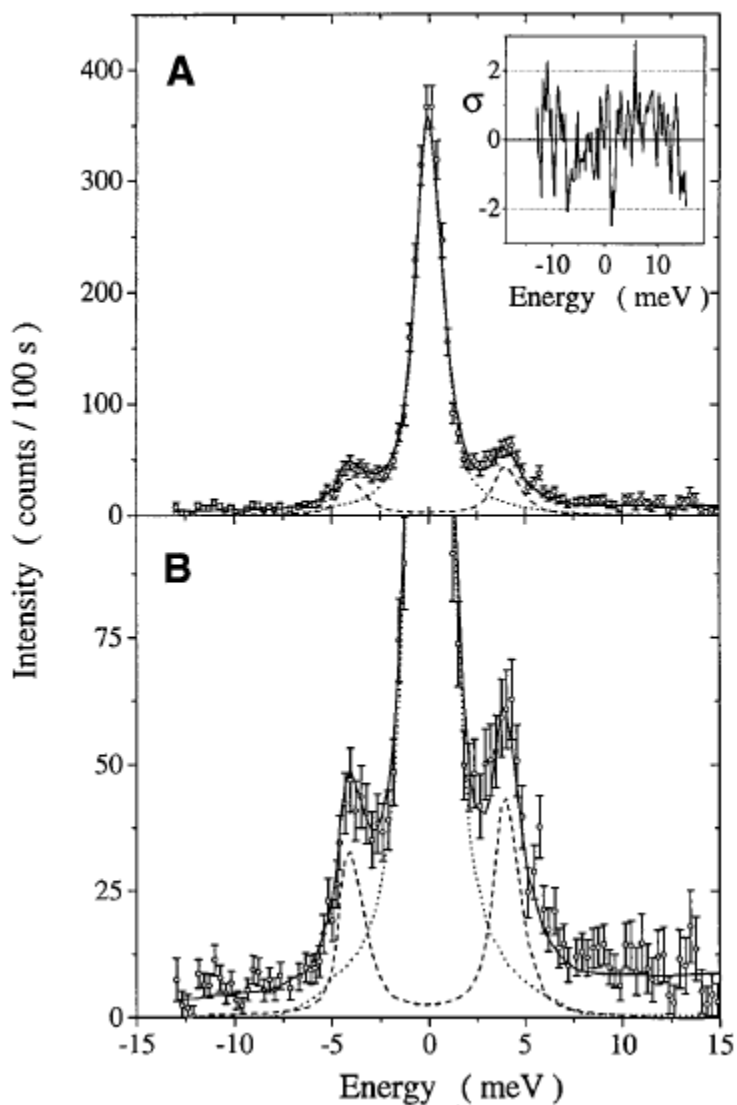


Figure 8: Espectro do glycerol a  $175 K$  e  $Q = 2 nm^{-1}$ , com resolução  $\Delta E = 1,5 meV$  e  $\Delta Q = 0,4 nm^{-1}$ .

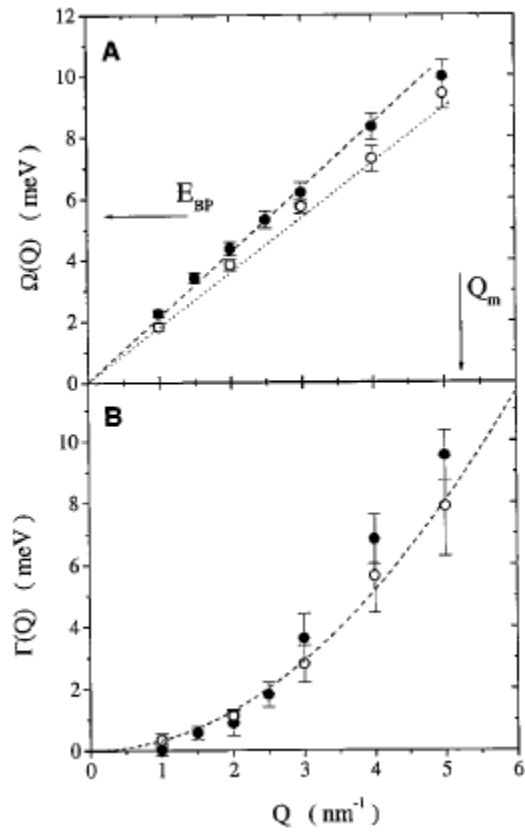


Figure 9: Dependência em  $Q$  de  $\Omega(Q)$  e  $\Gamma(Q)$  para o glycerol a  $T = 175 K$  (símbolos cheios) e  $T = 290 K$  (símbolos abertos).

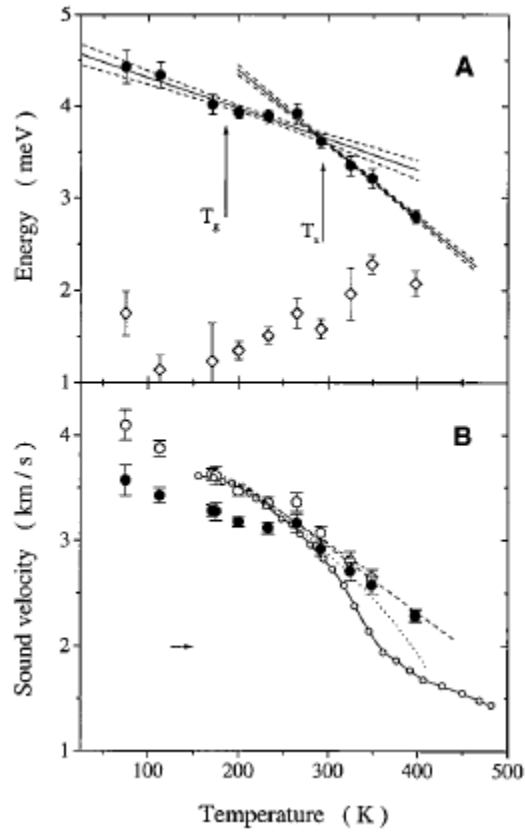


Figure 10: (A) Dependência com a temperatura para  $\Omega(Q)$  e  $\Gamma(Q)$ . (B) Velocidade do som em função da temperatura.

(b) Efeitos coletivos na água. Ref.: F. Sette et al., *Collective dynamics in Water by High Energy Resolution Inelastic X-Ray Scattering*, Phys. Rev. Lett. **75**, 850 (1995) e F. Sette et al., *Transition from Normal to Fast Sound in Liquid Water*, Phys. Rev. Lett. **77**, 83 (1996).

Experimento realizado no ESRF (linha de luz BL21-ID16). Resolução da ordem de  $10^7$  (fótons de  $17\text{ keV}$  e resolução de  $2\text{ meV}$ ).

Objetivo: foi observado em amostras de  $D_2O$  com espalhamento de neutrons uma velocidade do som chamada de *fast sound* por ser maior (da ordem de duas vezes) da velocidade ordinária do som na água. O atual experimento permite uma observação mais ampla no espectro  $q \times \omega$  que o espalhamento de neutrons.

Resultados: foi observada na água  $H_2O$  o *fast sound*. Com isso, uma das hipóteses que esse modo estivesse ligado a rede de hidrogênio foi descartada. A origem desse modo provavelmente



tem a ver com a interposição de diferentes contribuições do potencial intermolecular, i.e., as contribuições eletrostáticas e do tipo Lennard-Jones.

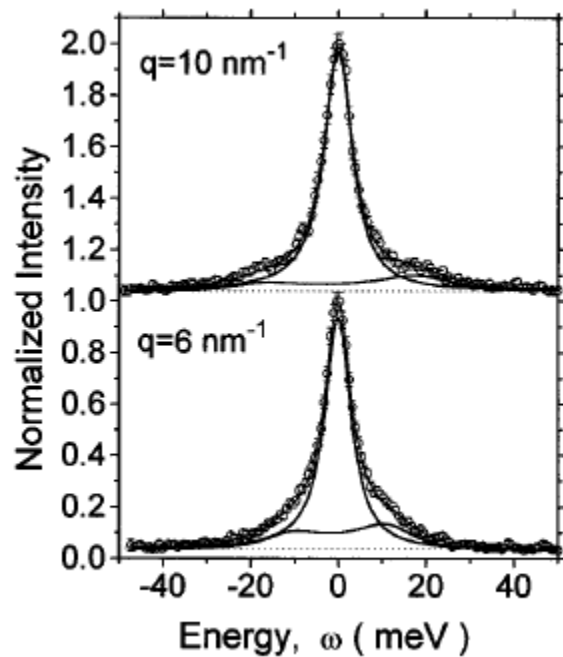


Figure 11: Resultado experimental (símbolos) e ajuste teórico (linhas) mostrando a contribuição do pico central e dos picos laterais.

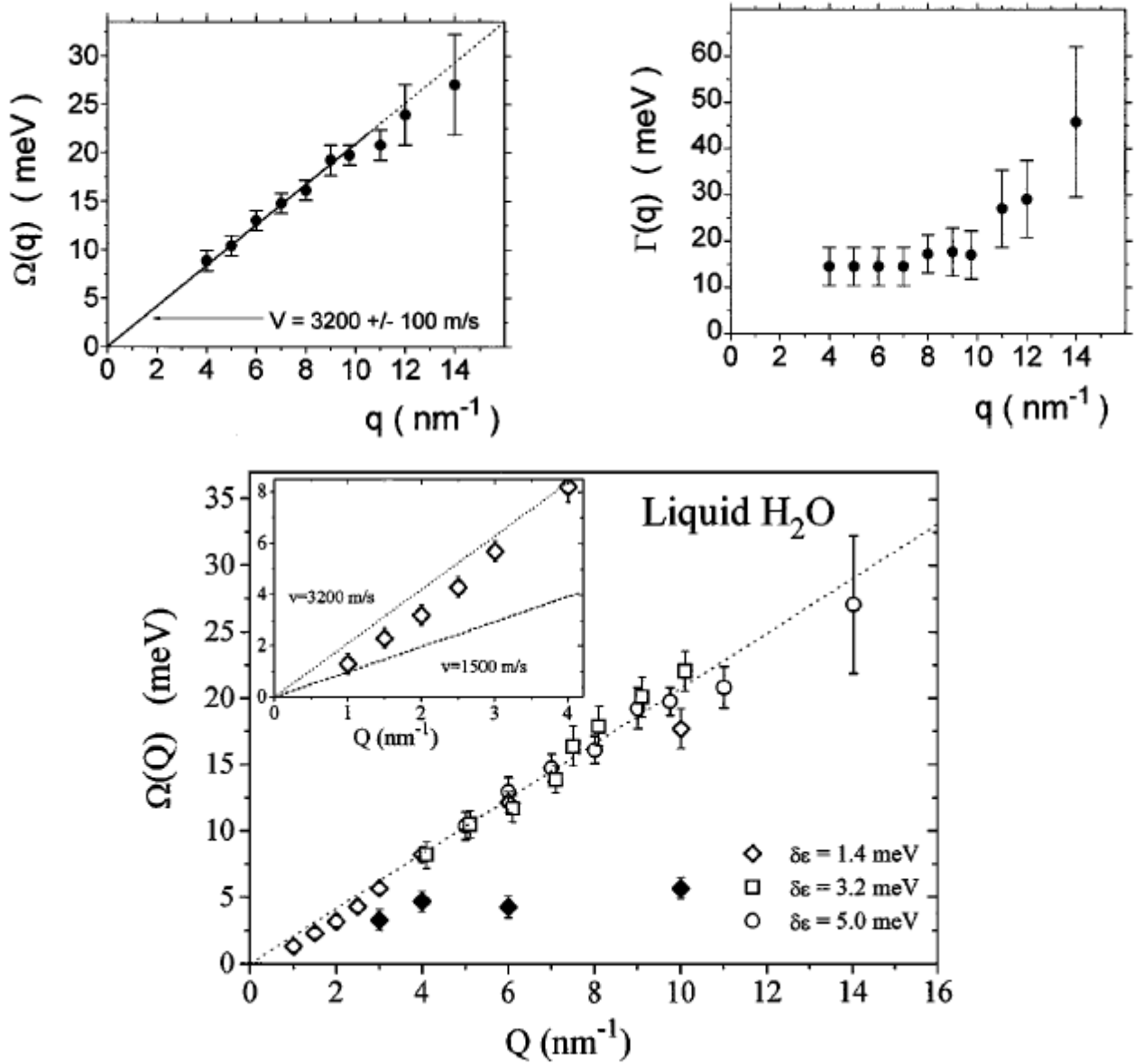


Figure 12: Relação de dispersão da água e parâmetro de amortecimento obtido do ajuste experimental.

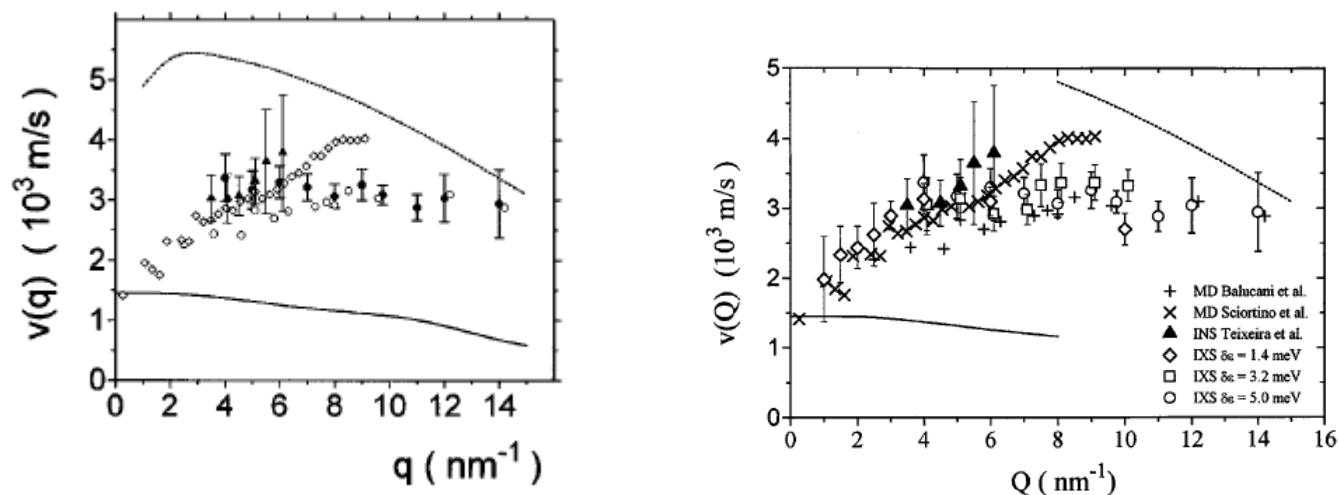


Figure 13: Dependência com o vetor de onda da velocidade do som na água obtido por diferentes experimentos e teoria. (Círculos cheios) a referência discutida, Triângulos cheios dados obtidos por neutrons em  $D_2O$  (Teixeira et al., Phys. Rev. Lett. **54**, 2681 (1985), círculo vazio modelo de dinâmica molecular para o  $D_2O$  (Balucani et al, Chem. Phys. Lett. **209**, 408 (1993), losango vazio modelo de dinâmica molecular para a  $H_2O$  (Sciortino et al., J. Chem. Phys. **100**, 3881 (1994) e linha sólida (tracejada) limite de frequência nula (infinita) para a  $H_2O$  (Balucani et al, Phys. Rev. E **47**, 1677 (1993).

(c) Estrutura eletrônica de isolantes de Mott. Ref.: M.Z. Hasan et al., *Electronic Structure of Mott Insulators Studied by Inelastic X-ray Scattering*, Science **288**, 1811 (2000).

Técnica: espalhamento ressonante inelástico de raios X realizado no NLSL-Brookhaven. Material: supercondutor de alta temperatura crítica  $Ca_2CuO_2Cl_2$ .

Objetivo: acessar os estados excitados do isolante de Mott.

Resultados: Indicam que as excitações podem ser descritas pelo modelo de Hubbard e demonstram forte anisotropia na dispersão.

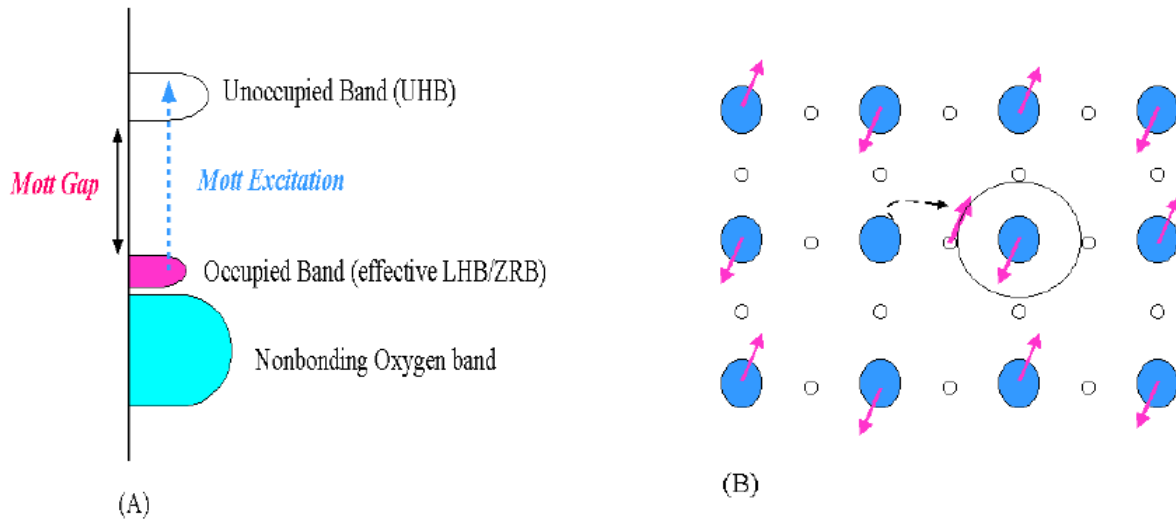


Figure 14: (A) Esquema da estrutura eletrônica de um isolante de óxido de cobre. (B) Esquema do par de excitação partícula-buraco no  $CuO_2$  com uma rede quadrada com correlação antiferromagnética de longo alcance. As flechas indicam o spin dos buracos. Os círculos preenchidos (vazios) indicam os sítios do  $Cu$  ( $O$ ).

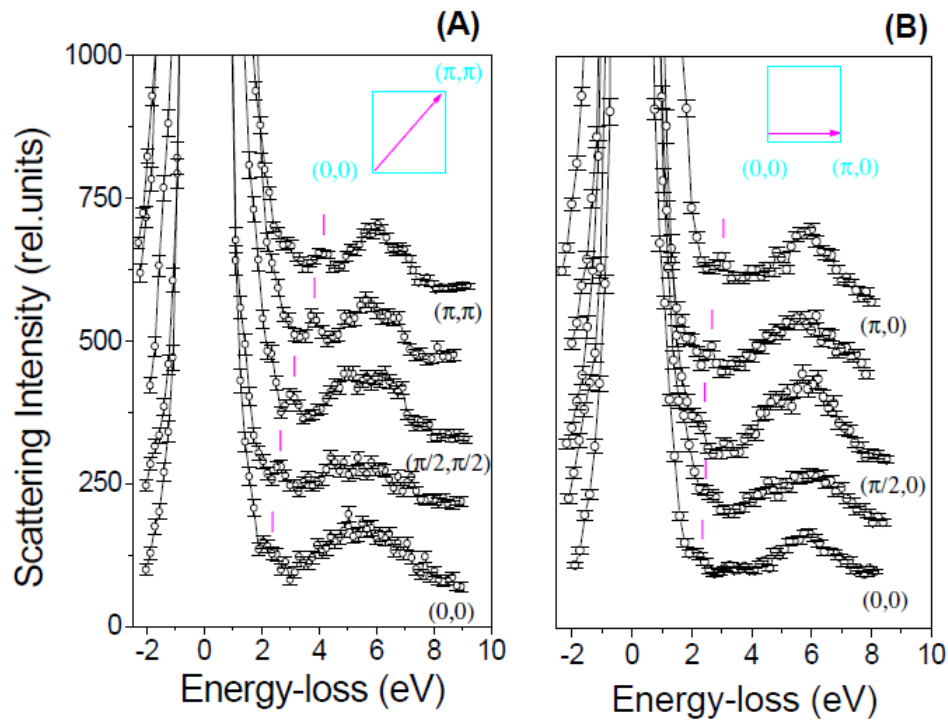


Figure 15: Espectro do espalhamento inelástico de raios X para diferentes valores de  $\vec{q}$  para duas direções de alta simetria no  $Ca_2CuO_2Cl_2$ : (A)  $\langle 110 \rangle$  e (B)  $\langle 100 \rangle$ . Fóton incidente  $E = 8,996 \text{ eV}$ .

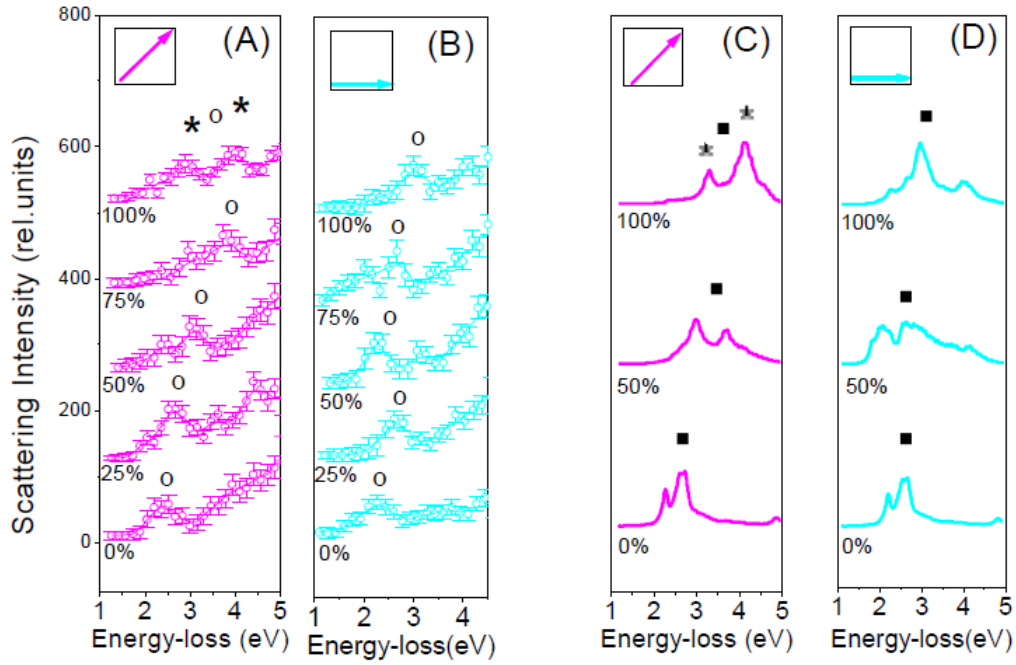


Figure 16: Comparação entre os resultados experimentais e teóricos (modelo de Hubbard). Os dados experimentais tiveram a contribuição do espalhamento elástico extraídas.

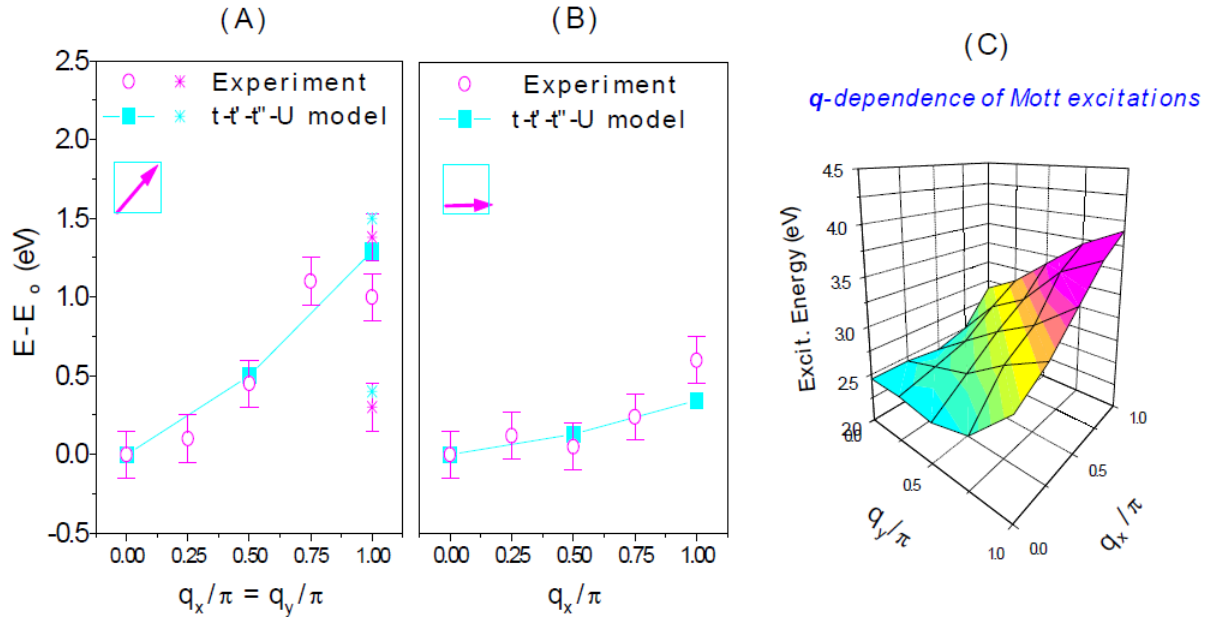


Figure 17: Resultados teóricos e experimentais da dependência com o momento do centro de gravidade da estrutura observada no espalhamento inelástico de raios X. Círculos cheios (vazios) são os dados experimentais (teóricos). (C) Mapa no espaço  $\vec{q}$  das excitações de carga no gap de Mott.

## References

- [1] Chaikin e Lubenski, **Condensed Matter Physics**, Oxford, 1995.
- [2] Dieter Forster, **Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry, and Correlation Functions**, Advanced Book Classics, Perseu Books, 1975 (1990).
- [3] David Chandler, **Introduction to Modern Statistical Mechanics**, Oxford University Press, 1987.
- [4] Sunil K. Sinha, *Theory of inelastic x-ray scattering from condensed matter*, J. Phys: Condensed Matter **13**, 7511 (2001).