Mas $\frac{1}{2T}\iint dt\, dt'\, f_i^*(t)\, \langle A_i^*(t)\, A_j(t')\rangle\, f_j(t')$

$= \langle A^* A\rangle \geq 0$

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{2T}}\int_{-T}^{T}\left[\hat{A}_i(t) - \langle A_i\rangle\right] f_i(t)\, dt$$

$$\Rightarrow \int d\omega\, f_i^*(\omega)\, S_{ij}(\omega)\, f_j(\omega) \geq 0$$

$\Rightarrow \left\langle \frac{dW}{dt}\right\rangle_T \geq 0$ o que é fisicamente plausível.

<u>Regras de soma:</u>

Como vimos: $\chi''_{ij}(t,t')\ \frac{1}{2\hbar}\left\langle\left[\hat{A}_i(t), \hat{A}_j(t')\right]\right\rangle$

$$\Rightarrow \left(i\frac{\partial}{\partial t}\right)^n \chi''_{ij}(t,t') = \frac{1}{2\hbar}\left\langle\left[\left(i\frac{\partial}{\partial t}\right)^n \hat{A}_i(t), \hat{A}_j(t')\right]\right\rangle$$

mas $i\hbar\frac{d\hat{A}}{dt} = [\hat{A}, \hat{H}] \Rightarrow i\frac{\partial}{\partial t}\hat{A} = \frac{1}{\hbar}[\hat{A}, \hat{H}]$

$$\left(i\frac{\partial}{\partial t}\right)^n \hat{A}\ \frac{1}{\hbar^n}\underbrace{[\ldots[\hat{A}, \hat{H}], \hat{H}], \hat{H}]\ldots\hat{H}]}_{n} = \hat{A}^{(n)}$$

$$\Rightarrow \left(i\frac{\partial}{\partial t}\right)^n \chi''_{ij}(t) = \frac{1}{2\hbar}\left\langle\left[\hat{A}_i^{(n)}(t), \hat{A}_j(t')\right]\right\rangle$$

Como $\chi''_{ij}(t,t') = \frac{1}{2\pi}\int \chi''_{ij}(\omega)\, e^{-i\omega(t-t')}$

$$\left(i\frac{\partial}{\partial t}\right)^n \chi''_{ij}(t,t') = \frac{1}{2\pi}\int (-i\omega)^n \chi''_{ij}(\omega)\, e^{-i\omega(t-t')} d\omega$$

$\Rightarrow$ se $t=t'$

$$\frac{1}{\pi}\int \omega^n \chi''_{ij}(\omega)\, d\omega = \frac{1}{\hbar}\left\langle \left[i^n \hat{A}_i^{(n)}(t), \hat{A}_j(t)\right]\right\rangle$$

$$\chi''_{ij}(\omega) \to \chi''_{ij}(\vec{r}-\vec{r}\,', \omega)$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\pi}\int \omega^n \chi''_{ij}(\vec{r}-\vec{r}\,',\omega)\, d\omega = \frac{1}{\hbar}\left\langle \left[i^n \hat{A}_i^{(n)}(\vec{r},t), \hat{A}_j(\vec{r}\,',t)\right]\right\rangle$$

$$\int d(\vec{r}-\vec{r}\,')\, e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}\,')} \quad (*)$$

$$\frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \omega^n \chi''_{ij}(\vec{k},\omega)\, d\omega = \int_V d(\vec{r}-\vec{r}\,')\, e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}\,')} \left\langle \frac{1}{\hbar}\left[i^n \hat{A}_i^{(n)}(\vec{r},t), \hat{A}_j(\vec{r}\,',t)\right]\right\rangle$$

Essas relações nos dão os coeficientes da expansão de

$$\chi_{ij}(\vec{k},z) = \int \frac{d\omega}{\pi} \frac{\chi''_{ij}(\vec{k},\omega)}{\omega - z}$$

para $|z| \to \infty$ (altas frequências)

$$\chi_{ij}(\vec{k},z) = -\frac{1}{z}\int \frac{d\omega}{\pi} \frac{\chi''_{ij}(\vec{k},\omega)}{1-\frac{\omega}{z}}$$

$$= -\frac{1}{z}\int \frac{d\omega}{\pi} \chi''_{ij}(\vec{k},\omega) \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\omega}{z}\right)^n$$

$$= -\int \frac{d\omega}{\pi} \frac{\chi''_{ij}(\vec{k},\omega)}{\omega} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{\omega}{z}\right)^{n+1}$$

$$= -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{z^n} \int \frac{\omega^n}{\chi_{ij}(\vec{k})} \frac{\chi''_{ij}(\vec{k},\omega)}{\omega} \chi_{ij}(\vec{k})\, d\omega$$

$$\chi_{ij}(\vec{k}) = \chi_{ij}(\vec{k}, z=0) = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''_{ij}(\vec{k},\omega)}{\omega}\, d\omega$$

que é a chamada regra de soma Termodinâmica por relacionar a integral de χ''/ω com a susceptibilidade estática.

$$\Rightarrow \chi_{ij}(\vec{k},z) = -\sum_{n=1}^{\infty} \frac{\langle \omega^{(n)}_{ij}(\vec{k})\rangle}{z^n} \chi_{ij}(\vec{k})$$

onde $$\langle \omega^{(n)}_{ij}(\vec{k})\rangle = \frac{\int \frac{d\omega}{\pi}\, \omega^n \frac{\chi''_{ij}(\vec{k},\omega)}{\omega}}{\int \frac{d\omega}{\pi} \frac{\chi''(\vec{k},\omega)}{\omega}}$$

$\langle \omega^{(n)}_{ij}(\vec{k})\rangle \rightarrow$ n-ésimo momento da distribuição de freqüências.

Expansão acima é útil para a identificação imediata dos coeficientes através de

$$\delta A(\vec{k},z) = \underbrace{\frac{1}{iz}\left(\frac{\chi(\vec{k},z)}{\chi(\vec{k})} - 1\right)}_{} \delta A(\vec{k},0)$$

expressão geral a ser comparada com o modelo fenomenológico utilizado!

Exemplo: "f-sum rule" para sistemas magnéticos. f-sum rule também conhecida como a regra de soma de Nozières-Pines. $(\chi''_{MM} \to \chi'')$

Seja $n=1$

$$\Rightarrow i\frac{\partial}{\partial t}\chi''(\vec{r}-\vec{r}\,',t-t') = \frac{i}{2\hbar}\left\langle\left[\frac{\partial M(\vec{r},t)}{\partial t}, M(\vec{r}\,',t')\right]\right\rangle$$

$$= -\frac{i}{2\hbar}\vec{\nabla}\cdot\left\langle\left[\vec{J}_M(\vec{r},t), M(\vec{r}\,',t')\right]\right\rangle$$

$$M(\vec{r},t) = \sum_i \mu\,\delta(\vec{r}-\vec{r}_i(t)) \quad \text{e} \quad \vec{J}_M(\vec{r},t) = \sum_j \frac{\mu}{2m}\left\{\vec{p}_j(t), \delta(\vec{r}-\vec{r}_j(t))\right\}$$

$$\left[\vec{J}_M(\vec{r},t), M(\vec{r}\,',t)\right] = \frac{\mu^2}{m}\, i\hbar\, \vec{\nabla}'\left[n(\vec{r})\,\delta(\vec{r}-\vec{r}\,')\right]$$

$$n(\vec{r},t) = \sum_j \delta(\vec{r}-\vec{r}_j(t))$$

$$\Rightarrow \vec{\nabla}\cdot\langle\ \rangle = (\vec{\nabla}\cdot\vec{\nabla}')\left[n(\vec{r})\,\delta(\vec{r}-\vec{r}\,')\right]$$

$$\Rightarrow \frac{1}{\pi}\int \chi''(\vec{k},\omega)\,\omega\, d\omega = \int d(\vec{r}-\vec{r}\,')\, e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}-\vec{r}\,')}\frac{\mu^2}{m}(i\hbar) \ *$$

$$*\ (\vec{\nabla}\cdot\vec{\nabla}')\left[n(\vec{r})\,\delta(\vec{r}-\vec{r}\,')\right] = \frac{n}{m}\mu^2 k^2$$

$$\Rightarrow \int\frac{d\omega}{\pi}\,\omega\,\chi''(\vec{k},\omega) = \frac{n}{m}\mu^2 k^2$$

Portanto, dada uma determinada abordagem fenomenológica ela só fará sentido em escalas de tempo e comprimento nas quais as regras de soma sejam obedecidas.

Aproximação do Tempo de relaxação (difusão de spin)

Como $A^{(n)}(\vec{r},t)$ deve existir p/ qq $n \Rightarrow \chi''(\vec{k},\omega)$ deve decrescer de forma suficientemente rápida para que todos os momentos $\langle \omega^{(n)} \rangle$ existam.

P. ex. na aproximação hidrodinâmica isso não ocorre.

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

exaure a regra de soma Termodinâmica, mas falha de já na "f-sum rule".

Assim, ao invés da aproximação instantânea $\vec{J}_M = -D \vec{\nabla} M(\vec{r},t)$, vamos assumir

$$\vec{J}_M(\vec{r},t) = -\int_0^t dt' \, D(t-t') \, \vec{\nabla} M(\vec{r},t')$$

com $D(t-t') = \frac{D}{\tau} e^{-(t-t')/\tau}$

que levada em $\frac{\partial M}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}_M = 0$

nos dá

$$M(\vec{k},z) = \frac{i}{z + \frac{iDk^2}{1 - iz\tau}} M(\vec{k},0)$$

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

(ver página 68)

$$\Rightarrow \chi''(\vec{k},\omega) = \frac{\omega D k^2}{\omega^2 + D^2\left(k^2 - \frac{\omega^2 \tau}{D}\right)^2} \chi$$

Note que com $D(t-t')$ definido acima a corrente pode ser obtida de

$$\left(\tau \frac{\partial}{\partial t} + 1\right) \vec{J}^{M} = -D \vec{\nabla} M(\vec{r},t)$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} + \frac{1}{\tau}\frac{\partial}{\partial t} - D\nabla^2\right) M(\vec{r},t) = 0$$

Note a eq. de onda acrescida de $\tau^{-1}\partial_t$.
Agora, para baixas frequências (tempos longos) $\left(\frac{\omega}{Dk^2}\right)$ $\omega\tau \ll 1$ pode-se recuperar a aproximação hidrodinâmica, mas para altas frequências a função decai mais rapidamente e

$$\langle \omega^{(2)}(k) \rangle = \frac{1}{\chi}\int \frac{d\omega}{\pi}\, \omega\, \chi''(\vec{k},\omega) = \frac{k^2 D}{\tau}.$$

Então, usando a "f-sum rule": $D = \frac{n\mu^2}{m\chi}\tau$.

$\Rightarrow D \Leftrightarrow \tau$ que é de origem microscópica assim como o tempo de colisão.

Comentários:

i) Em ^3He a baixas temperaturas $\tau \sim 1/T^2$ e χ é a suscetibilidade de Pauli $\chi \neq \chi(T) \Rightarrow$ $D \sim 1/T^2$ o que é observado experimentalmente

ii) "Critical slowing down". Perto da transição ferro-paramagnética nossas considerações se aplicam. Como $\chi(T)$ diverge e $\tau = $ const. (não há porque não ser) $D \to 0$. $(M(k,t) = e^{-iDk^2t} M(\vec{k},0))$

$\to$ opalescência crítica na transição líquido-gás.