3) Teoria da resposta linear

3.1) Teoria clássica

Vimos anteriormente que dado um sistema descrito por

$$\rho_B = \frac{1}{Z} e^{\sum_i \lambda_i A_i} \qquad \text{onde} \quad Z = \mathrm{Tr}\, e^{\sum_i \lambda_i A_i}$$

Temos $\displaystyle \langle A_i \rangle = \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \ln Z[\lambda_j]$

$$\frac{S_B}{k_B} = -\mathrm{Tr}\, \rho_B \ln \rho_B = \ln Z - \sum_i \lambda_i \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_i}$$

$$d \ln Z = \sum_i \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda_i} d\lambda_i = \sum_i \langle A_i \rangle d\lambda_i$$

$$dS_B = k_B\, d\ln Z - k_B \sum_i d\lambda_i \langle A_i \rangle - k_B \sum_i \lambda_i\, d\langle A_i \rangle$$

$$= -k_B \sum_i \lambda_i\, d\langle A_i \rangle$$

$\dfrac{S_B}{k_B}$ é Transformada de Legendre do $\ln Z$.

Se A_i e A_j comutam

$$\frac{\partial^2 Z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \mathrm{Tr}\, A_i A_j \exp \sum_k \lambda_k A_k = Z \langle A_i A_j \rangle$$

$$\Rightarrow \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} - \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_i} \right) \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda_j} \right) = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial \lambda_i \partial \lambda_j} = \frac{\partial \langle A_j \rangle}{\partial \lambda_i} = \frac{\partial \langle A_i \rangle}{\partial \lambda_j}$$

$$= \langle (A_i - \langle A_i \rangle)(A_j - \langle A_j \rangle) \rangle = \langle A_i A_j \rangle - \langle A_i \rangle \langle A_j \rangle$$

$$H = H(\vec{q},\vec{p}) \Rightarrow Z[H] = \int dq\, dp\, e^{-\beta H(\vec{q},\vec{p})}$$

$$\rho_B = \frac{1}{Z} e^{-\beta H(\vec{q},\vec{p})} \Rightarrow \langle\ \rangle = \langle\ \rangle_{eq}$$

3.1.1) Teorema de flutuação-resposta.

Vamos supor que atue no sistema $V = -\sum_j f_j A_j$

$$\Rightarrow H \Rightarrow H_1 = H + V = H - \sum_j f_j A_j$$ f_j - Termo forçante.

$\Rightarrow \beta f_j$ faz o papel de λ_j

$$\Rightarrow \frac{\partial \overline{A_i}}{\partial f_j} = \beta\, \overline{(A_i - \overline{A_i})(A_j - \overline{A_j})}$$

$$\overline{(*)} = \mathrm{tr}\, \frac{1}{Z_1} e^{-\beta H_1} (*) \qquad \text{p. ex. } \overline{A_i} = \frac{\partial}{\partial \lambda_i} \ln Z_1$$

Quando $f_k \to 0$ temos

$$\left.\frac{\partial \overline{A_i}}{\partial f_j}\right|_{f_k=0} = \beta \langle (A_i - \langle A_i\rangle)(A_j - \langle A_j\rangle)\rangle = \frac{\partial^2 \ln Z_1}{\partial\lambda_i \partial\lambda_j}$$

$$= \beta \langle \delta A_i\, \delta A_j\rangle = \beta \langle A_i A_j\rangle_c$$

$\delta A_i = A_i - \langle A_i\rangle \Rightarrow$ em equilíbrio $\langle \delta A_i\rangle = 0$

$$\Rightarrow \overline{A_i} = \langle A_i\rangle + \beta \sum \langle \delta A_i\, \delta A_j\rangle f_j = \langle A_i\rangle - \beta \langle A_i V\rangle_c$$

3.1.2) Susceptibilidade dinâmica e fórmula de Kubo.

Suponhamos agora que $H = H_1$ se $t < 0$

$\Rightarrow$ equilíbrio com $\rho_1 = \frac{1}{Z_1} e^{-\beta H_1}$ e V é

subitamente desligado em $t = 0$

$$\Rightarrow H_1(t) = H - \Theta(-t) e^{\eta t} \sum_j f_j A_j \qquad \eta \to 0^+$$

Em $t \leq 0$ $\overline{A_i}$ é independente do tempo. Em $T = 0$

$$\overline{\delta A_i}(t=0) = \overline{A_i}(t=0) - \langle A_i \rangle = \beta \sum_j f_j \langle A_i(t=0) A_j \rangle_c$$

$$= \beta \sum_j f_j \langle \delta A_i(t=0) \delta A_j \rangle.$$

$$\overline{(*)} = \iint dq\, dp\, \rho_1(q,p)\, (*)$$

$A_i(t > 0) = A_i(p_0, q_0, t)$ é dependente do tempo

pois p/ $t > 0$ $\frac{\partial A_i}{\partial t} = \{A_i, H\}$

$$\Rightarrow \overline{A_i}(t) = \iint dp_0\, dq_0\, \rho_1(p_0 q_0)\, A_i(t; p_0 q_0)$$

$$\Rightarrow \overline{\delta A_i(t)} = \overline{A_i}(t) - \langle A_i \rangle = \beta \sum_j f_j \langle A_i(t) A_j(0) \rangle_c$$

$$= \beta \sum_j f_j \langle \delta A_i(t) \delta A_j(0) \rangle.$$

Definição: função de Kubo (função de relaxação)

$$C_{ij}(t) = \langle A_i(t) A_j(0) \rangle_c = \langle \delta A_i(t) \delta A_j(0) \rangle$$

$$\Rightarrow \overline{\delta A_i}(t) = \overline{A_i}(t) - \langle A_i \rangle = \beta \sum_j C_{ij}(t) f_j$$

Lei de regressão de Onsager: para pequenos desvios do equilíbrio a relaxação p/ o estado de equilíbrio é governado por flutuações em torno do equilíbrio.

Conexão com a susceptibilidade dinâmica em resposta linear:

$$\overline{\delta A_i}(t) = \sum_j \int_{-\infty}^{t} dt' \, \chi_{ij}(t-t') f_j(t')$$

$$\overline{\delta A_i}(\omega) = \sum_j \chi_{ij}(\omega) f_j(\omega)$$ (Teorema da convolução)

Qdo a perturbação externa é desligada em $t=0$

$$\overline{\delta A_i}(t) = \sum_j f_j \int_{-\infty}^{0} dt' \, \chi_{ij}(t-t') = \sum_j f_j \int_{t}^{\infty} \chi_{ij}(\tau) d\tau$$

$$\frac{d}{dt} \overline{\delta A_i}(t) = -\sum_j f_j \chi_{ij}(t) = \beta \sum_j \theta(t) f_j \dot{C}_{ij}(t)$$

$$\Rightarrow \chi_{ij}(t) = -\beta \theta(t) \dot{C}_{ij}(t)$$

Exemplo: Teorema de Nyquist.

Relaciona σ com flutuações da corrente elétrica

$A_i = B$ e $A_j = A$

$$\dot{C}_{BA}(t) = \langle \dot{B}(t) A(0) \rangle_c = -\langle B(t) \dot{A}(0) \rangle_c$$

$$\Rightarrow \overline{\delta B}(\omega) = \chi_{BA}(\omega) f_A(\omega)$$

$$\chi_{BA}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \chi_{BA}(t) e^{+i\omega t} dt = \int_{-\infty}^{\infty} -\beta \theta(t) \dot{C}_{BA}(t) dt$$

6

$$\chi_{BA}(\omega) = \int_0^\infty \beta \, \langle B(t)\dot{A}(0)\rangle_c \, f_A(\omega)$$

$\omega \Rightarrow \lim_{\eta \to 0^+} (\omega + i\eta)$ para assegurar convergência

carga e massa m e $A = e\sum_i x_i$ $\quad B = \dot{A} = e\sum_i \dot{x}_i$

$$\vec{J}_{el}(\vec{r}) = e\dot{\vec{r}} \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{x}_i) = \rho\vec{v}(\vec{r})$$

$$\Rightarrow \int d^3r \, \vec{J}_{el}(\vec{r}) = \sum_i e\dot{\vec{x}}_i \Rightarrow \vec{J}_{el}(\vec{r},t) = \vec{J}_{el}(t) \Rightarrow \sum_i e\dot{\vec{x}}_i = V\vec{J}_{el}(t)$$

Potencial externo: $V(t) = -eE(t)\sum_i x_i = -E(t)A$

$$\Rightarrow \overline{\delta B}(\omega) = VJ_{el}(\omega) = \beta V^2 E(\omega)\int_0^\infty dt\, e^{i\omega t}\langle J_{el}(t)J_{el}(0)\rangle_c\Big|_{E=0}$$

$$= \beta e^2 E(\omega)\int_0^\infty dt\, e^{i\omega t}\sum_{ik}\langle \dot{x}_i(t)\dot{x}_k(0)\rangle\Big|_{E=0}$$

onde usamos que $J_{el} = \delta J_{el}$ porque $\langle J_{el}\rangle_{eq} = 0$

$\Rightarrow J_{el}(\omega) = \sigma_{el}(\omega)E(\omega)$ onde

$$\sigma_{el}(\omega) = \beta V\int_0^\infty dt\, e^{i\omega t}\langle J_{el}(t)J_{el}(0)\rangle\Big|_{E=0}$$

se $\omega = 0$ $\quad \sigma_{el} = \beta V\int_0^\infty dt\, \langle J_{el}(t)J_{el}(0)\rangle\Big|_{E=0}$ $\quad (e^{-\eta t}$ p/ conv$)$

Assumindo $\langle \dot{x}_i(t)\dot{x}_j(0)\rangle = \delta_{ij}\langle \dot{x}(t)\dot{x}(0)\rangle = \delta_{ij}\frac{k_BT}{m}e^{-|t|/\tau^*}$

$\tau^* \sim 10^{-14}$ s nos leva a $\sigma_{el}(\omega) = \dfrac{ne^2\tau^*}{m(1 - i\omega\tau^*)}$