



UNICAMP

TÓPICOS EM TERMODINÂMICA ESTATÍSTICA DE PROCESSOS DISSIPATIVOS

Segunda Parte: A teoria da Função Resposta

Roberto Luzzi

*Departamento de Física de Estado Sólido
e Ciência de Materiais*

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

UNICAMP

UNICAMP, Campinas, São Paulo, Brasil, 1996.

11

notas de física ifgw

TÓPICOS EM TERMODINÂMICA E MECÂNICA ESTATÍSTICA DE PROCESSOS DISSIPATIVOS

Segunda Parte: Teoria da Função Resposta

Roberto Luzzi

**Departamento de Física do Estado Sólido e Ciência dos Materiais
Instituto de Física — UNICAMP
Campinas, São Paulo, Brasil**

"En la lección anterior insinuaba yo que toda ciencia de realidad, sea ésta material o espiritual, tiene que ser una construcción y no un mero espejo de los hechos. Porque la física en tiempos de Galileo se resolvió a ser esto, quedó constituida en ciencia ejemplar y norma de conocimiento durante toda la Edad Moderna".

*Jose Ortega y Gasset: En Torno a Galileo
Revista de Occidente, Madrid, 1956).*

Prólogo

*Has the Universe any unity or purpose?
Is it evolving towards some goal?
Are there really laws of nature, or do we believe in them only because our innate love of order?*
Bertrand Russell: *History of Western Philosophy*
(Simon and Schuster, New York, 1966).

Esta monografia constitui a segunda parte da série, a ser publicada em NOTAS DE FÍSICA do Instituto de Física "Gleb Wataghin" da UNICAMP, Tópicos em Termodinâmica e Mecânica Estatística de Processos Dissipativos, cuja primeira parte tinha o subtítulo "Aspectos Gerais". Nesta continuação, trataremos da questão da Teoria da Função Resposta, estando organizada como segue: no primeiro capítulo, é apresentada uma revisão breve dos conceitos fundamentais da mecânica estatística de equilíbrio, que é básica ao tratamento que faremos; no segundo capítulo é introduzida a noção de função resposta e tratada ao nível fenomenológico clássico um sistema modelado de osciladores; o terceiro capítulo apresenta a derivação da teoria formal e rigorosa; e, finalmente, o quarto capítulo trata da teoria geral de espalhamento. Aplicações à teoria do estado sólido, com especial ênfase nas propriedades óticas de semicondutores será o objetivo de futura monografia na série.

Esta Monografia é o resultado da consolidação de parte das Notas de Aula preparadas para a disciplina FI-005 no curso de pós graduação de IFGW-UNICAMP.

A participação,...e paciência..., dos estudantes ao longo das apresentações, assim como a colaboração de alguns em apontar erros ou necessidade de modificação é agradecida.

Segue em continuação um Apêndice a este Prólogo com uma cronologia histórica de eventos relevantes associados à Mecânica Estatística.

Roberto Luzzi

Campus Universitário "Zeferino Vaz"

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Universidade Estadual de Campinas

Campinas, São Paulo, Agosto de 1996

Appendix: Chronology of relevant events in the history of Thermodynamics and Statistical Mechanics

- 400BC : **Leucippus of Miletos and Democritus of Abdera** seem to have been the first to suggest that matter is composed of diminute particles - they are the first atomists.
- 100BC : **Lucretius**, the Roman poet, retake the atomistic idea (incorporated, in the V century BC to the IV century BC, by the philosopher Epicurus in a materialistic philosophy of life) in his book *De Rerum Natura*.
- Medieval Times: **Atomism** is practically ignored in the Occidental world, and receiving scarce attention in the Muslim world.
- ~ 1592 : **Galileo Galilei** develops a thermoscope.
- 1620 : **Francis Bacon, Baron Verulam**, publishes *Instauratio Magna*, presenting a proposal for a comprehensive reorganization of the sciences, an important contribution to the so-called Scientific Revolution of the XVII century.
- ~ 1632 : **Jean Ray** develops a thermometer based on the expansion of liquids (open capillar) [There seems to be a precursor in **Sanctorius Sanctorius** (1611), a colleague of Galileo].
- 1634 : **Galileo** completes his most valuable work on mechanics, *Discorsi e dimostrazioni matematiche intorno a due nove scienze attenenti alla meccanica* (usually reffered to as *Dialogue Concerning Two New Sciences*), printed in Leiden in 1638.
- ~ 1640 : **Duke Ferdinand II of Tuscany** develops an alcohol thermometer (of close capillar).
- ~ 1640 : **Bacon** advances the idea that it is not temperature that is transmitted from hot to cold bodies.
- ~ 1661 : **Robert Boyle** ponders the idea of chemical element.
- ~ 1660 : **Robert Hooke** considers concepts that are close to what later on will be kinetic theory.

- 1687 : **Isaac Newton** publishes his monumental *Philosophiae Naturalis Principia Mathematica*.
- 1716 : **L. Hermann** suggests that heat is due to the movement of particles.
- 1727 : **Leonard Euler** initiates kinetic theory: he propounds that air consists of particles, develops a theory of humidity, and notes that pressure and temperature are macroscopic manifestations of molecular (particle) action.
- 1738 : **Daniel Bernouilli** replicates Euler's results in an extended form, and suggests the use of kinetic energy as a scale of temperature. Also, he forebodes the principle of energy conservation including heat, with the latter being a manifestation of atomic movement.
- ~ 1759 : **Thomas Bayes** writes the "chain rule" for probability theory (The paper was published posthumously in 1763) He is the first to use probability inductively and to establish a mathematical basis for probability inference, giving rise to what is now called Bayesian Statistics.
- 1770 : **Joseph Black** reinforces the distinction between temperature and heat and gives rise to the science of calorimetry, leading to the caloric theory.
- ~ 1770 : **Ruggero Boscovich** suggests the atoms as being not only simply diminute particles but centers of forces.
- 1782 : **Leonard Euler** extends Bernouilli's ideas, attempting the first serious efforts to replace phenomenological temperature with definitions based on atomic movement.
- 1798 : **Benjamin Thompson, Count Rumford**, suggests the equivalence of heat and work, reinforcing the idea that the former is a manifestation of the movement of particles. He criticizes severely the caloric theory, whose end is in sight.
- 1807 : **Jean-Baptiste-Joseph Fourier** establishes the theory of transmission of heat.

- 1808 : **John Dalton** proposes on strong grounds the atomistic theory in his book *A New System of Chemical Philosophy*.
- 1811 : **Amedeo Avogadro** introduces the concept of molecules (as bonded aggregates of atoms), and enunciates Avogadro's principle.
- 1814 : **Pierre S. Laplace** introduces the concepts of probability theory in Physics.
- 1816 : **Laplace** gives a correct adiabatic treatment of the propagation of sound.
- 1821 : **J. Herapath** provides a rudimentary kinetic theory, in a tentative explanation of changes of state, diffusion, and sound propagation.
- 1824 : **Nicolas Leonard Sadi-Carnot** perceives what will be the second law: any thermal engine cannot be more efficient than a reversible one. He introduces the concept of thermodynamic cycles, what permits a clear distinction between interactions in a system and its changes of state.
- 1825 : **M. Seguin** presents a careful discussion on the relation between heat and molecular movement.
- 1840 : **James Prescott Joule** establishes the fundamentals of the first law.
- 1842 : **Julius Robert von Mayer** reinforces the relevance of the conservation of energy in all its forms.
- 1843 : **J.J. Waterston** provides a complete kinetic theory, deriving that $p = n\langle v^2 \rangle / 3$, and noticing that temperature is proportional to some kind of average of the square of the velocity. He hinted an equipartition law. This is the first viable kinetic theory.
- 1844 : **Mayer** asserts that the heat introduced in a cycle exceeds the work done.
- 1845 : **Joule**, in the period 1840-1849, performs a series of experiments that determine the mechanical equivalent of heat.
- 1847 : **Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz** enunciates the equivalent of the first law of thermodynamics.
- 1848 : **William Thompson, Lord Kelvin**, introduces the thermometric scale that bears his name.

- 1850 : **Rudolf Julius Clausius** makes explicit the first and second laws of Thermodynamics, which then arises as a well defined science.
- 1851 : **Joule** rederives Waterston's work, but without mentioning average values, and reobtains the expression for the pressure.
- 1853 : **Kelvin** expands and improves upon the work of Joule of 1851, as well as on that of Waterston and firmly establishes $p = n\langle v^2 \rangle / 3$.
- 1856 : **A.K. Krönig** reviews and summarizes the state of the art, at that time, of kinetic theory. Although he does not add any new idea, his prestige at the time lends a good support to the theory.
- 1857 : **Clausius** publishes work initiated around 1850 making more specific the ideas that give ground to thermodynamics, and distinguishes the three different states of matter in terms of its molecular properties. At this stage caloric theory is fading away, and kinetic theory acquires relevance, however it is not universally accepted.
- 1858 : **Clausius** introduces for the first time the explicit notion of probability in kinetic theory, defining what needs be understood by average value. He defines the mean free path, making clear the difference between it and the average intermolecular spacing $n^{-1/3}$. He perceives the necessity of some type of Stosszahlansatz, that is, the assumption of molecular chaos referring to the statistical independence of the molecules prior to a collision, but does not formulate it.
- 1859 : **Gustav R. Kirchhoff** and **Robert W. Bunsen** establish the principles of spectroscopy.
- 1860 : **James Clerk Maxwell** develops the modern vision of kinetic theory. He derives the velocity distribution for point particles, and finds an expression for the mean free path in terms of the temperature, the mass and the radius of the "sphere of influence" of the molecule. He predicts that the viscosity in a gas is independent of the density, the first prediction of a property using a molecular model.

- 1856 : **Maxwell** publishes his famous treatise *A Dynamical Theory of Electromagnetic Field*.
- 1865 : **Clausius** defines, and names, the concept of entropy. He publishes his book on the Theory of Heat pointing out to the probabilistic nature of the second law.
- 1865 : **Joseph Loschmidt** uses kinetic theory to estimate that the radius of the "sphere of influence" of molecules is of the order of 10^{-8} cm.
- 1866 : **Ludwig Boltzmann** publishes his first article on statistical mechanics, and states his objective to derive the first and second law of Thermodynamics on purely mechanical concepts.
- 1867 : **Maxwell** publishes a new version of kinetic theory: he resolves certain difficulties inherent to the previous approach, and founds a well structured physico-mathematical kinetic theory. In the same year introduces the concept of the, presently named, "Maxwell's Demon", and emphasizes the probabilistic character of the second law.
- 1867 : **Maxwell**, in the theory on viscosity, argues that in a viscous media the state of strain would tend to disappear at a rate that depends on the state of stress and the nature of the body. (This idea will be, in the second half of 20th century, carried ahead by Extended Irreversible Thermodynamics).
- 1868 : **Boltzmann** extends kinetic theory so as to include Maxwell-Boltzmann distribution, and also allowing for the cases of molecules and external fields.
- 1869 : **Dimitri Mendeleiev** builds the periodic table of the elements.
- 1870 : **Kelvin** initiates a discussion on the size of atoms.
- 1870 : **Clausius** develops the virial theorem.
- 1872 : **Boltzmann** introduces his famous equation, incorporating the Stosszahlansatz, and the $\mathcal{H}$ -theorem is born.

- 1877 : **Boltzmann** emphasizes the probabilistic nature of the second law, in accord with Maxwell, and introduces the method of the most probable values. He expresses the idea of the famous relation $S = k \ln W$, but does not write it explicitly, what is done by Planck later on.
- 1878 : **Josiah Willard Gibbs** publishes his notable work *On the Equilibrium of Heterogeneous Systems*.
- 1879 : **William Crookes** finds indications of the existence of negatively charged particles in experiments on cathodic rays.
- 1887 : **Heinrich Hertz** produces and detects electromagnetic waves in laboratory.
- 1896 : **Boltzmann** publishes his famous book *Vorlesungen über Gastheorie*.
- 1897 : **Joseph John Thompson** establishes the existence of the electron.
- 1900 : **Max Planck** derives the distribution function that bears his name, to solve the enigmatic question of the spectral distribution of the energy irradiated by the black body, in a scheme that implies the introduction of the quantum of radiation, and makes to appear the famous Planck constant.
- 1902 : **Gibbs** publishes the fundamental book *Elementary Principles in Statistical Mechanics*, defining and given the foundations for this emergent science.
- 1905 : **Albert Einstein** proposes a quantitative theory of the Brownian motion.
- 1906 : **Planck** gives form to Boltzmann's idea that $S = k \ln W$, where k is Boltzmann constant and W is the number of microscopic mechanical states (or volume in phase space in the classical case) compatible with the macroscopic state of the system.
- 1908 : **Jean-Baptiste Perrin** verifies Einstein theory, and reinforces the atomistic view, with his experiments on Brownian motion.
- 1909 : **Constantin Caratheodory** presents an alternative logical structure to Thermodynamics, trying to avoid the concept of heat.
- 1910 : **Lord Rutherford** proposes the nuclear model of the atom.

- 1911 : **Paul and Tatiana Ehrenfest** publish their influential article on the foundations of Statistical Mechanics.
- 1913 : **Niels Bohr** presents the stationary planetary model of the atom.
- 1918 : **Walther Nernst** establishes the third law of Thermodynamics.
- ≥ 1920 : Beginning and development of **Quantum Mechanics**: Louis de Broglie (1923); Niels Bohr, Werner Heisenberg, Max Born, Pascual Jordan and others in the The Copenhagen School (from nearly 1920 on); Erwin Schroedinger (1926); Paul Dirac (1929), etc.
- 1922 : **Otto Stern and Walter Gerlach** perform an experiment on the deflection of atomic beams in magnetic fields.
- 1925 : **George Uhlenbeck and Samuel Goudsmit** incorporate the idea of intrinsic angular momentum, or spin, and derive its consequences.
- 1926 : **Satyendra Nath Bose and Albert Einstein** develop the distribution that bears their names.
- 1927 : **Enrico Fermi and Paul M. Dirac** develop the distribution that bears their names.
- 1929 : **Wolfgang Pauli** publishes the first quantum mechanical version of the master equation.
- 1930 : **Johannes von Newmann and Paul M. Dirac** introduce the density matrix in quantum mechanics, which is of later relevance in statistical mechanics.
- 1931 : **Lars Onsager** establishes the Foundations of **Classical Irreversible Thermodynamics**.
- 1931: **Harold Jeffreys** collects in a book a series of previous papers on the question of logic and scientific inference in science and knowledge in general. The points of view there expressed are to give a framework for later developments in informational statistical mechanics and thermodynamics.
- 1935 : **J. Yvon** gives a first systematic treatment of the reduced distribution functions, origin of the so called BBGKY hierarchy of equations.

- 1939 : **Jeffreys** publishes his book *Theory of Probability*, dealing with the question of inference in sciences and the role of Bayesian Statistics.
- 1941 : **J. Meixner** provides a general and comprehensive treatment of Classical Irreversible Thermodynamics.
- 1945 : **H.B.G. Casimir** publishes a comprehensive review article on Onsager's principle of microscopic reversibility.
- 1945 : **Ilya Prigogine** generalizes Classical Irreversible Thermodynamics, and introduces the theorem of minimum entropy production.
- 1946 : **Nicolai N. Bogoliubov** presents a systematic introduction of the functional methods in statistical mechanics, and gives the most rigorous form of the BBGKY hierarchy.
- 1946 : **John G. Kirkwood** introduces a mechano-statistical approach in transport theory.
- 1948 : **Claude Shannon** introduces Information Theory, which seems to generalize the concept of entropy.
- 1951 : **Herbert B. Callen and T.A. Welton** derive the general form of the fluctuation-dissipation theorem.
- 1951 : **Sveig R. de Groot** publishes *Thermodynamic of Irreversible Processes*, a compendium and critique of applications of the Onsager reciprocity theorem.
- 1952 : **Melvin S. Green** introduces an statistical approach to irreversible processes, one of the first attempts to create a nonequilibrium ensemble theory.
- 1954 : **Leon van Hove** introduces, in linear response theory, the relation between the time correlation and the inelastic scattering cross section.
- 1957 : **Ryogo Kubo** develops a complete theory of dynamical response and transport phenomena.
- 1957 : **Edwin T. Jaynes** elaborates an in depth analysis of Gibbs' approach in a Statistical Mechanics related to the point of view of Information

- Theory. He introduces the Principle of Maximization of (statistical/informational) Entropy, or MaxEnt, retrieving Laplace's ideas in probability theory, and Jeffreys' Scientific inference point of view.
- 1958 : **Bogoliubov and Sergei V. Tyablikov** complete the formalism of the double-time thermodynamic Green functions [see in Bibliography, Zubarev (1961)].
- 1961 : **Robert Zwanzig** introduces the use of projection operators in Statistical Mechanics.
- 1962 : **Bogoliubov** states the principle of correlation weakening and the hierarchy of relaxation times.
- 1962 : **de Groot and P. Mazur** publish their, nowadays classical, book on linear irreversible thermodynamics.
- 1963 : **Prigogine** introduces the idea of dynamics of correlations, rather than that of distribution functions of the BBGKY hierarchy, for dealing with nonequilibrium statistical mechanics of systems far from equilibrium.
- 1963 : Beginning of **Chaos Theory**, starting from the motivation of the articles by E.N. Lorenz (The concept goes back to the studies of Henry Poincaré (~ 1890-99) on stability problems in celestial mechanics).
- 1965 : **Hazime Mori** develops a theory of generalized statistical Newton-Langevin equations.
- ~ 1965 : The development of **Extended Irreversible Thermodynamics** begins [at the hands of several authors [among others: R. Nettleton (1960); I. Müller (1967); G. Lebon (1973); I. Gyarmati (1977); J. Casas-Vazquez and D. Jou (1979,1988)].
- 1966 : **A. Hobson** advances the, apparently, first attempt to build a statistical thermodynamics on the foundations of the 1957-Jaynes' first approach to statistical mechanics on the basis of information theory: this appears to be the origin of **Informational Statistical Thermodynamics**.
- 1966 : **Leo P. Kadanoff** advances the hypothesis of scaling in the theory of critical phenomena.

- 1969 : **C. Truesdell** publishes his book on **Rational Thermodynamics**.
- 1969 : **Prigogine** establishes the possible connection between **dissipative structures** (i.e. complex behavior in open systems far from equilibrium, that he evidenced) and the emergence, functioning and evolution of life.
- 1971 : **Dimitri N. Zubarev** presents his formulation of an approach to the nonequilibrium statistical operator method.
- 1971 : **P. Glansdorff and I. Prigogine** publish their book on **Generalized Irreversible Thermodynamics** extended to the nonlinear domain. It includes the thermodynamic principles of evolution and (in)stability in systems under arbitrary nonequilibrium conditions.
- 1971 : **Kenneth Wilson** gives a compact form to the theory of critical phenomena in terms of the Renormalization Group.
- 1972 : **Philip W. Anderson** publishes what is considered one of the first "manifestos" referring to the new paradigm in sciences consisting in the so called **Theory of Complexity**.
- 1975 : **Benoit Mandelbrot** introduces fractal geometry, which has relevant role in the theory of dynamic systems.
- 1979 : **Prigogine**, in collaboration with **Isabelle Stengers**, publish *La Nouvelle Alliance: Metamorphose de la Science*, with philosophical considerations on the emergence of order (self-organization) in dynamical systems, a new paradigm in natural sciences.
- 1980 : **Prigogine** publishes his book *From Being to Becoming* on time (irreversibility) and complexity (self-organization) in physical sciences.
- ~ 1983: **Jaynes** reinforces his proposal of **Predictive Statistical Mechanics**, containing MaxEnt, and based on Bayesian methods of probability.
- 1990 : Several authors are proceeding to extend Hobson's original pioneering work on **Informational Statistical Thermodynamics**, a discipline that appears to relate Jaynes' Predictive Statistical Mechanics and phenomenological Irreversible Thermodynamics.

Bibliography to the Appendix (the names cited in the chronology above are listed in alphabetical order; those cited in the chronology and not listed below is due to the fact that we have not been able to trace the reference of the original work).

Anderson, P.A. (1972) 'More is different'. *Science* 177, 393.

Bayes, T. (1763) 'Essay Towards Solving a Problem in the Doctrine of Chances', published post humously in *Phil. Trans. Roy. Soc. (London)* pp. 330-418.

Bernoulli, D. (1738) *Hydrodynamica*. Argentorati.

Bogoliubov, N.N. (1962), in *Studies in Statistical Mechanics I*, J. Boer and G.E. Uhlenbeck, Eds. North Holland, Amsterdam.

Boltzmann, L. (1866) 'Über die mechanischen Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie', *Wien. Ber.* 53, 195.

Boltzmann, L. (1868) 'Studien über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten', *Wien. Ber.* 58, 517.

Boltzmann, L. (1871) 'Wärmetheorie aus den Sätzen über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft', *Wien. Ber. B*, 712.

Boltzmann, L. (1872) 'Weitere studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekulen', *Wien. Ber.* 66, 275.

Boltzmann, L. (1877a) 'Bemerkungen über einige Probleme der mechanischen Wärmetheorie', *Wien. Ber.* 75, 62.

Boltzmann, L. (1877b) 'Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung respektive den Sätzen über das Wärmegleichgewicht', *Wien. Ber.* 76, 373.

Boltzmann, L. (1887) 'Über die mechanischen Analogien des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik', *J. r. ang. Math.* 100, 201.

Boltzmann, L. (1895) 'On Certain Questions of the Theory of Gases', *Nature* 51, 413, 581.

Boltzmann, L. (1896) 'Entgegnung auf der Wärme theoretischen Betrachtungen des Hrn. E. Zermelo', *Wied. Ann.* 57, 773.

- Boltzmann, L. (1896) *Vorlesungen über Gastheorie*. Barth, Leipzig (Part I, 1896; Part II, 1898).
- Bogoliubov, N.N. (1946) *Problemy Dinamicheskoi Teorii Statisticheskoi Fiziki*. Gostekhizdat, Moscow.
- Callen, H.B., Welton, T.A. (1951) 'Irreversibility and General Noise', *Phys. Rev.* **83**, 34.
- Carnot, S. (1824) *Reflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*. Bachelier, Paris.
- Casimir, H.B.G. (1945) 'On Onsager's Principle of Microscopic Reversibility', *Rev. Mod. Phys.* **17**, 343.
- Clausius, R. (1857) 'Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen', *Pogg. Ann.* **100**, 253.
- Clausius, R. (1859) 'Über die mittlere Länge der Wege, welche bei der Molekularbewegung gasförmiger Körper von der einzelnen Moleculen zurückgelegt werden, nebst einigen anderen Bemerkungen über die mechanischen Wärmetheorie', *Pogg. Ann.* **105**, 239.
- Clausius, R. (1865) 'Über verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie', *Ann. d. Phys.* [2] **125**, 390.
- Clausius, R. (1870) 'Über einen auf die Wärme anwendbaren mechanischen Satz', *Ann. d. Phys.* [2] **141**, 124.
- De Groot, S.R. (1951) *Thermodynamics of Irreversible Processes*. North Holland, Amsterdam.
- De Groot, S.R., Mazur, P. (1962) *Non-Equilibrium Thermodynamics*. North Holland, Amsterdam.
- Ehrenfest, P. and Ehrenfest, T. (1911) 'Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik', Vol. IV, Part 32, *Encyklopädie der Mathematischen Wissenschaften*. Teubner, Leipzig [English version (1959): *The Conceptual Foundations of the Statistical Approach in Mechanics*. Cornell Univ. Press, Ithaca, N.Y.].
- Einstein, A. (1905) 'Zur Theorie der Brownschen Bewegung', *Ann. d. Phys.* **19**, 371.

- Euler, L. (1727) 'Tentamen explicationis phaenomenorum aeris', *Comm. Acad. Sci. Petrop.* 2, 347.
- Euler, L. (1782) *Acta Acad. Sci. Petrop.* 1, 162.
- Fourier, J.B.J. (1807) *Memoire sur la Propagation de la Chaleur* (a summary was read in the session of the Institute de Paris in December 21, 1907).
- Gibbs, J.W. (1876) 'On the Equilibrium of Heterogeneous Substances', *Trans. Conn. Acad.* 3, 108, 343.
- Gibbs, J.W. (1902) *Elementary Principles in Statistical Mechanics*. Yale Univ. Press, New Haven.
- Glansdorff, P., Prigogine, I. (1971) *Thermodynamic Theory of Structure, Stability, and Fluctuations*. Wiley-Interscience, New York.
- Green, M.S. (1952) 'Markoff Random Processes and the Statistical Mechanics of Time-Dependent Phenomena', *J. Chem. Phys.* 20, 1281 (1952); *ibid.* 22, 398 (1954).
- Gyarmati, I. (1977) 'On the Wave Approach of Thermodynamics and Some Problems of Non-Linear Theories', *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 2, 233.
- von Helmholtz, H. (1847) *Über die Erhaltung der Kraft*. G. Reimer, Berlin.
- Herapath, J. (1821) 'A Mathematical Inquiry into the Causes, Laws and Principal Phenomena of Heat, Gases, Gravitation, etc.', *Ann. Phil.* 1, 273, 340, 401.
- Hermann, J. (1716) *Phoronomia sive de viribus et motibus corporum soidorum et fluidorum libri duo*. Amsterdam.
- Hobson, A. (1966) 'Irreversibility and information in mechanical systems', *J. Chem. Phys.* 45, 1352.
- van Hove, L. (1954) 'Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles', *Phys. Rev.* 95, 249.
- Jaynes, E.T. (1957) 'Information Theory and Statistical Mechanics', *Phys. Rev.* 106, 620.
- Jaynes, E.T. (1983) *E.T. Jaynes' Papers on Probability, Statistics, and Statistical Physics*, R.D. Rosenkrantz, Ed. Reidel. Dordrecht-Holland.
- Jaynes, E.T. (1985) 'Macroscopic Prediction', in *Complex Systems: Operational Approaches*, H. Haken, Ed. Springer, Berlin.

- Jaynes, E.T. (1986) 'Predictive Statistical Physics', in *Frontiers of Nonequilibrium Statistical Physics*, G.T. Moore e M.O. Scully, Eds. Plenum, New York.
- Jaynes, E.T. (1986) 'Bayesian Methods: General Background', in *Maximum Entropy and Bayesian Methods*, J.H. Justice, Ed. Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- Jaynes, E.T. (1989) 'Clearing up Mysteries: The Original Goal', in *Maximum Entropy and Bayesian Methods*, J. Skilling, Ed. Kluwer, Dordrecht-Holland.
- Jaynes, E.T. (1991) 'Notes on Present Status and Future Prospects', in *Maximum Entropy and Bayesian Methods*, W.T. Grandy e L.H. Schick, Eds. Kluwer, Dordrecht-Holland.
- Jeffreys, H. (1931) *Scientific Inference*. Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- Jeffreys, H. (1939) *Theory of Probability*. Oxford Univ. Press, Oxford.
- Jou, D., Casas-Vazquez, J., Lebon, G. (1979) 'A dynamical interpretation of second-order constitutive equations of hydrodynamics', *J. Non-Equilib. Thermodyn.* 4, 349.
- Jou, D., Casas-Vazquez, J., Lebon, G. (1988) 'Extended Irreversible Thermodynamics', *Rep. Prog. Phys.* 51, 1105.
- Joule, J.P. (1845) *Phil. Mag.* 27, 205.
- Joule, J.P. (1851) 'Some Remarks on Heat and the Constitution of Elastic Fluids', *Mem. Manchester Lit. Phil. Soc.* 9, 107.
- Kadanoff, L.P., et al. (1967) 'Static Phenomenon Near Critical Points', *Rev. Mod. Phys.* 39, 395; also (1966) *Physics* 2, 263.
- Kirkwood, J.G. (1946) 'The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes', *J. Chem. Phys.* 14, 180.
- Krönig, A.K. (1856) 'Grundzüge einer Theorie der Gase', *Pogg. Ann.* 99, 315.
- Kubo, R. (1957) 'Statistical Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems', *J. Phys. Soc. Japan* 12, 570.
- Lambermont, J., Lebon, G. (1973) 'On a generalization of Gibbs equation for heat conduction', *Phys. Lett. A* 42, 499.
- Laplace, P.S. (1816) *Ann. Phys. Chim.* 3, 288.

- Laplace, P.S. (1825) *Essai philosophique sur les probabilités*, 5th ed., Bachelier, Paris.
- Mandelbrot, B. (1983) *The fractal geometry of nature*, Freeman, New York.
- Maxwell, J.C. (1859) 'Letter to G.G. Stokes on 30 May', in *Memoir and Scientific Correspondence of the late George Gabriel Stokes*, Vol. 2, J. Larmor, Ed., Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- Maxwell, J.C. (1860) 'Illustrations of the Dynamical Theory of Gases', *Phil. Mag.* 19, 19, *ibid.* 20, 21; *ibid.* 20, 33.
- Maxwell, J.C. (1867) 'On the Dynamical Theory of Gases', *Phil. Trans. Roy. Soc. London* 157, 49.
- Maxwell, J.C. (1867) 'Letter to P.G. Tait on 11 December', in *Life and Scientific Work of Peter Guthrie Tait*, C.G. Knott, Ed. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1911.
- Maxwell, J.C. (1870) 'Letter to J.W. Strutt on 6 December', in *Life of John William Strutt, Third Baron Rayleigh*, Univ. Wisconsin Press, Madison 1968.
- Mayer, J.R. (1842) 'Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur', *Ann. Chemie und Pharmacie* 42, 233.
- Mori, H. (1965) 'Transport, Collective Motion, and Brownian Motion', *Prog. Theor. Phys. (Japan)* 33, 423.
- Müller, I. (1967) 'Zum Paradox der Warmerleitungs theorie', *Zeit. Phys.* 198, 329.
- Müller, I. (1985) *Thermodynamics*. Pitman, London.
- Nernst, W. (1918) *Die teoretischen und experimentellen Grundlagen des Neuen Wärmetheorems*. Knappe, Halle.
- Nettleton, R. (1960) 'Relaxation Thermal Theory of Conduction in Liquids', *Phys. Fluids* 3, 216.
- Nettleton, R. (1990) 'Generalized Grad-type foundations for nonlinear extended thermodynamics', *Phys. Rev. A* 42, 4622.
- von Newmann, J. (1932) *Mathematische Grundalen der Quantenmechanik*. Berlin.
- Onsager, L. (1931) 'Reciprocal Relations in Irreversible Processes I', *Phys. Rev.* 37, 405; II, *ibid.* 38, 2265.

- Perrin, J. (1916) *Atoms*. Van Nostrand, Princeton.
- Planck, M. (1906) *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung*. J.A. Barth, Leipzig.
- Prigogine, I. (1945) in *Bull. Classe Sci. Acad. Roy. Belg.* **31**, 600; in detail in the treatise (1947) *Etude Thermodynamique des Phenomenes Irreversibles*. Desoer, Liège [also (1955) *Introduction to the Thermodynamics of Irreversible Processes*. Thomas, New York).
- Prigogine, I. (1963) *Non-Equilibrium Statistical Mechanics*. Wiley-Interscience, New York.
- Prigogine, I. (1969) 'Structure, Dissipation, and Life', in *From Theoretical Physics to Biology*, M. Marois, Ed. North Holland, Amsterdam.
- Prigogine, I., Stengers, I. (1979) *La Nouvelle Alliance: Metamorphose de la Science*. Gallimard, Paris [extended English version with a Preface by A. Toffler (1984) *Order Out of Chaos: Man's New Dialogue with Nature*. Bantam Books, New York].
- Prigogine, I. (1980) *From Being to Becoming*. Freeman, San Francisco.
- Seguin, M. (1825) 'Letter to Dr. Brewster on the Effects of Heat and Motion', *Edinburgh J. Sci.* **3**, 276.
- Shannon, C.E. (1948) 'A mathematical Theory of Communication', *Bell. System Tech. J.* **27**, 379, 623.
- Thompson, B. (Count Rumford) (1798) *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **80**.
- Thomson, W. (Lord Kelvin) (1853) 'On the Mechanical Action of Heat, and the Specific Heats of Air', *Cambridge and Dublin Math. J.* **96**, 270.
- Thomson, W. (1870) 'The Size of Atoms', *Nature* **1**, 551.
- Truesdell, C. (1969) *Rational Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York..
- Waterston, J.J. (1893) 'On the Physics of Media that are Composed of Free and Perfectly Elastic Molecules in a State of Motion', *Phil. Trans. Roy. Soc. London* **183A**, 79. [Published posthumously; first submitted in 1843; abstract published in *Proc. Roy. Soc. (London)* **5**, 604 (1846)].

- Wilson, K. (1971) 'Renormalization Group and Critical Phenomena', *Phys. Rev. B* **4**, 3174; *ibid.* **4**, 3184.
- Yvon, J. (1935) *La Théorie Statistique des Fluides et l'Equation d'Etat*. Hermann, Paris.
- Zubarev, D.N. (1960) 'Double-Time Green Functions in Statistical Physics', *Usp. Fiz. Nauk* **71**, 71 [Soviet Phys. - Uspekhi **3**, 320].
- Zubarev, D.N. (1971) *Neravnovesnaia Statisticheskaya Termodinamika*, Izd. Nauka, Moscow [In English: (1974) *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics*, Plenum-Consultants Bureau, New York].
- Zwanzig, R. (1961) 'Statistical Mechanics of Irreversibility', in *Lectures in Theoretical Physics*, Vol. 3, W.E. Brittin, B.W. Downs, Eds. Wiley-Interscience, New York.

Capítulo I: Revisão breve dos conceitos básicos da Mecânica Estatística de Equilíbrio

"El vago azar o las preciosas leyes que rigen este sueño, el Universo".

Jorge Luis Borges: *El Hacedor*
(Emecé, Buenos Aires, 1960).

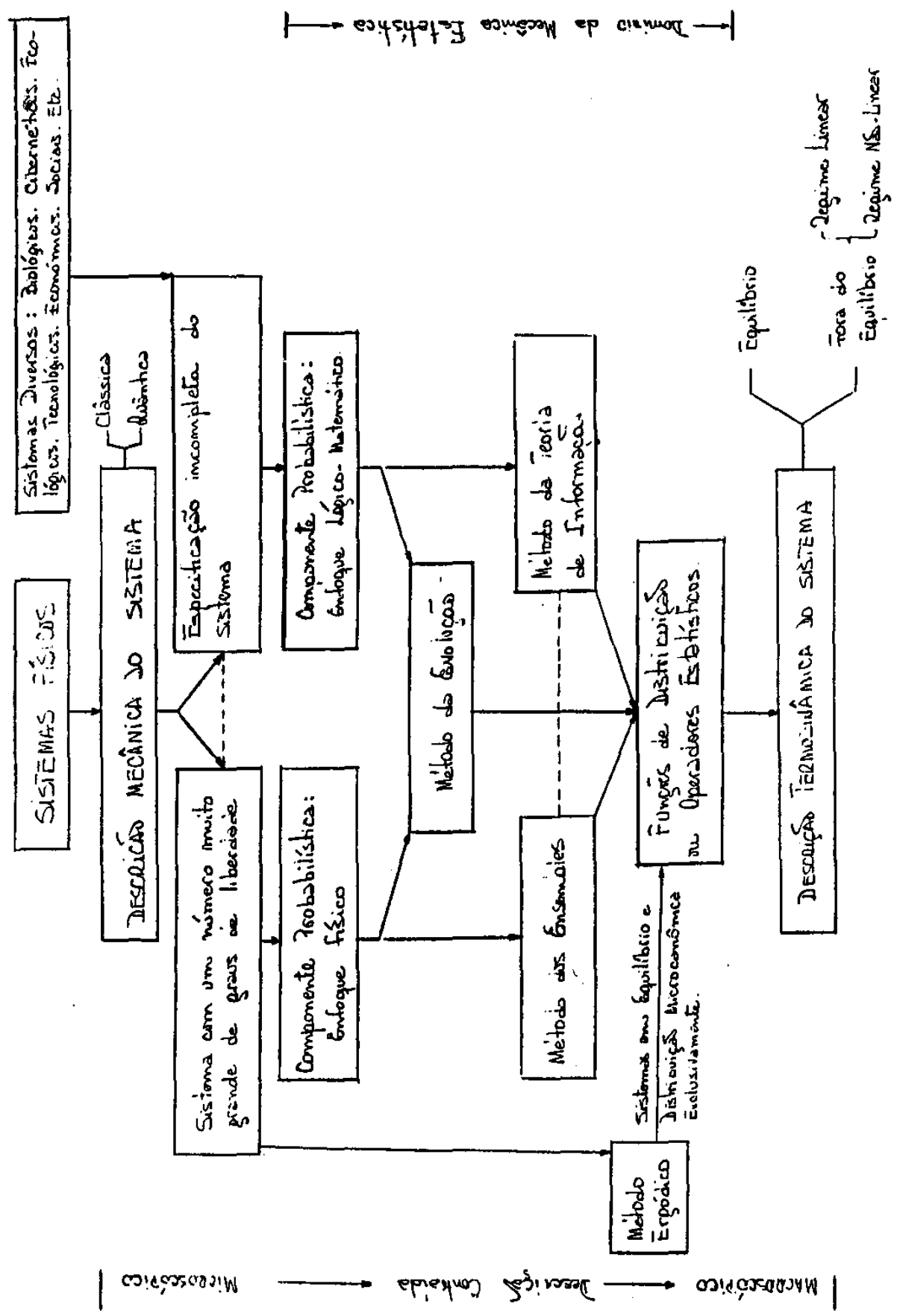
I. Revisão dos aspectos básicos da Mecânica Estatística de Equilíbrio.

A Mecânica Estatística consiste basicamente no estudo e elucidação da relação entre a descrição macroscópica dos fenômenos físicos e a teoria atômica que apoia sua descrição mecânica.

Dado um sistema físico, dele podemos dar uma *descrição mecânica* e uma *descrição termodinâmica*. A primeira é a caracterizada pelo estado mecânico que evolue no tempo de acordo com as leis macroscópicas da dinâmica: as equações Lagrangianas ou Hamiltonianas no caso clássico ou a equação de Schroedinger no caso quântico. A descrição completa dá-se em termos da configuração completa dos seus graus de liberdade ou conjunto completo de funções de estado. A descrição termodinâmica é caracterizada por um estado termodinâmico expressado por um pequeno número de variáveis (extensivas e/ou intensivas) num nível de descrição macroscópico do sistema. A interpretação destas variáveis e sua relações, é feita por meio da Mecânica Estatística em termos das propriedades mecânicas, auxiliada por argumentos de caráter probabilístico.

Notemos aqui que a distinção entre descrição macroscópica e microscópica é difusa. Depende do número de graus de liberdades no sistema e, extremamente importante, da forma de realização de cada experimento. Em diferentes circunstâncias, é possível distinguir vários níveis de descrição macroscópica, e isto percebe-se em conexão com fenômenos físicos e químicos, e mais particularmente quando trata-se de fenômenos biológicos.

A figura 1 descreve os esquemas existentes para processar o programa de como ligar as descrições microscópicas e macroscópicas, às quais nos referimos. Dele podemos fazer vários comentários. O enfoque puramente físico está intimamente ligado a tratar com problemas de muitos corpos, mais precisamente, com sistemas com um número muito grande de graus de liberdade. Por outro lado, o enfoque lógico-matemático mantém que a Mecânica Estatística não está limitada a sistemas grandes, porém pode aplicar-se a sistemas com qualquer número de graus de liberdade cujas condições não estejam suficientemente especificadas, i.e., não temos conhecimento ou controle suficientemente detalhado do sistema. Por isto, o esquema teórico associado é chamado de método da ignorância (que não tem nenhum sentido pejorativo!) indicando que há uma *especificação incompleta* das condições do sistema trazendo a necessidades de desenvolver um formalismo inteligente que faça o melhor uso possível dos poucos dados existentes.



Uma vez adotado o tratamento com componente probabilística, a maior dificuldade radica na escolha e desenvolvimento de um formalismo que permita uma *descrição contraída* que ligue a Mecânica à Termodinâmica. As dificuldades são menores quando tratamos com *sistemas em equilíbrio*: as propriedades e relações termodinâmicas estão bem estabelecidas. Por outro lado, a análise de *sistemas fora do equilíbrio* apresenta dificuldades consideravelmente maiores devido à necessidade de uma discussão mais detalhada que requer a determinação da dependência temporal das propriedades mensuráveis e o cálculo dos coeficientes de transporte associados com os processos irreversíveis que se desenvolvem no sistema ao longo da sua evolução.

A doutrina teórica de maior sucesso em Mecânica Estatística tem sido o *Método dos ensembles de Gibbs*. De acordo com Gibbs consideramos, não o sistema dado, mas um conjunto enormemente grande (infinito) de réplicas dele, apresentando todos idênticas condições macroscópicas: este é o ensemble representativo do estado macroscópico do sistema. Idênticas condições macroscópicas quer dizer que todos os elementos no ensemble estão caracterizados pelos mesmos valores dos parâmetros macroscópicos que impunham limitações sobre os possíveis valores de coordenadas e momentos das partículas (ou seus possíveis estados mecânico-quânticos), que seriam de outro modo completamente arbitrários. Noutras palavras, especificar o mesmo tipo de contatos com reservatórios de energia, partículas, pressão, momento angular, etc. para todos. O problema fundamental associado com o método é especificar a *função de distribuição de probabilidade*, ρ , associada com cada ensemble. Uma propriedade fundamental de ρ é que satisfaz a chamada equação de Liouville, (sistema isolados)

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + i\mathcal{L}\rho(t) = 0 \quad (I.1)$$

onde $\mathcal{L}$ é o operador Liouvillian

$$i\mathcal{L}\rho = \begin{cases} \{\rho, H\}, & \text{no caso clássico,} \\ \frac{1}{i\hbar}[\rho, H], & \text{no caso quântico,} \end{cases} \quad (I.2)$$

com H sendo a função Hamiltoniana ou o operador Hamiltoniano do sistema, respectivamente.

Se o sistema estiver em *equilíbrio*, quando então H e ρ não dependem explicitamente do tempo, a Eq.(I.1) se reduz a que $i\mathcal{L}\rho=0$, i.e. o operador estatístico ρ deve ser uma funcional das constantes de movimento do sistema.

Os diferentes ensembles de Gibbs, que resultam equivalentes no limite termodinâmico, são construídos a partir do chamado ensemble microcanônico. Este aplica-se ao caso de um sistema isolado com um número N de partículas num volume V e com energia no intervalo $(E, E+\Delta E)$, sendo $\Delta E \ll E$ (podendo ΔE ser zero no caso clássico). De acordo com essa informação e incorporando o princípio de *iguais probabilidades a priori* (ou princípio da indiferença, J.M. Keynes (1922)), a função de distribuição é

$$\left. \begin{matrix} \rho(\Gamma) \\ \langle n|\rho|n \rangle \end{matrix} \right\} = \Omega^{-1}(E, V, N), \quad \begin{cases} \forall \Gamma | E \leq H(\Gamma) \leq E + \Delta E & (\text{classico}) \\ \forall n | E \leq E_n \leq E + \Delta E & (\text{quântico}) \end{cases} \quad (I.3)$$

uma constante que depende dos três parâmetros extensivos E , V e N para todos os estados mecânicos com energia no intervalo de energia dada, e nula para todos os outros, (observemos que na Eq. (I.3) Γ representa um ponto no espaço de fases clássico, e n o conjunto de números quânticos que caracterizam os autoestados do sistema na representação de energia, $\rho(\Gamma)$ é nulo fora da hipercamada indicada no espaço de fases, e os elementos de matriz de ρ no caso quântico são nulos para autoestados com energia fora do intervalo considerado).

A quantidade $\Omega(E, V, N)$ é determinada pela condição de normalização da distribuição de probabilidades, i.e.

$$\int d\Gamma \rho(\Gamma) = 1 \quad (I.4a)$$

$$\text{Tr}\{\rho\} = \sum_n \langle n | \rho | n \rangle = 1 \quad (I.4b)$$

nas descrições clássica e quântica respectivamente.

A função

$$k_B \ln \Omega(E, V, N) \quad (I.5)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann corresponde à função entropia termodinâmica, $S(E, V, N)$, do sistema.

A Eq. (I.5) é a famosa expressão intuída por Boltzmann (está gravada na lápide do seu túmulo no cemitério de Viena), e escrita explicitamente por Planck. Sendo, como dito, que a Eq. (I.5) é a expressão a nível mecano-estatístico da entropia termodinâmica. Como esta é uma *função de estado*, toda a informação termodinâmica está contida nela. Usualmente, é mais conveniente introduzir a função energia $E=E(S, V, N)$ como função de S , V e N . Seus coeficientes diferenciais:

$$T = \frac{\partial E(S, V, N)}{\partial S} = T(S, V, N), \quad (I.6a)$$

$$p = -\frac{\partial E(S, V, N)}{\partial V} = p(S, V, N), \quad (I.6b)$$

$$\mu = \frac{\partial E(S, V, N)}{\partial N} = \mu(S, V, N), \quad (I.6c)$$

definem os parâmetros termodinâmicos temperatura, pressão e potencial químico. Estes parâmetros intensivos são função das variáveis extensivas e as expressões acima são as equações de estado do sistema. Nelas, as variáveis termodinâmicas extensivas são matematicamente independentes; enquanto que os parâmetros intensivos são conceitos derivados. Na prática, a conveniência no laboratório exige que sejam os parâmetros intensivos os que possam ser medidos e/ou controlados. Resulta então conveniente modificar o formalismo para que os parâmetros intensivos substituam as variáveis extensivas, como variáveis matematicamente independentes. Para este fim, usando-se as chamadas *transformações de Legendre*, são introduzidos os diferentes potenciais termodinâmicos em cada uma destas situações, i.e. a cada condição de contato com diferentes tipos de reservatórios, corresponde um ensemble de Gibbs característico definido pela apropriada função de distribuição (operador estatístico no caso quântico). A tabela seguinte mostra as situações mais usuais.

Variáveis Independentes	Potencial Termodinâmico	Coefficientes Diferenciais	Ensemble	Operador Estatístico
U, N, V	Entropia, $S(U, N, V)$	$\beta, \beta\mu, \beta p$	Microcanônico	$g^{-1}\delta(U - H)$
S, N, V	Energia Interna, $U(S, N, V)$	T, μ, p	_____	_____
T, N, V	Energia Livre, $F=U-TS$	S, μ, p	Canônico	$Z^{-1} \exp\{-\beta H\}$
T, N, p	Potencial de Gibbs, $G=U+pV-TS$	S, μ, V	Petit-Canônico	$Z^{-1} \exp\{-\beta(H + pV)\}$
S, N, p	Entalpia, $H=U+pV$	T, μ, V	_____	_____
T, μ, V	Potencial, $\psi = U - TS - \mu N$	S, N, p	Grand-Canônico	$Z^{-1} \exp\{-\beta(H - \mu N)\}$
T, μ, p	Potencial, $\phi = \psi + pV$	S, N, V	Massieu-Planck	$Z^{-1} \exp\{-\beta(H - \mu N + pV)\}$

A condição de equilíbrio termodinâmico corresponde à situação que maximiza a Entropia ou minimiza os diferentes potenciais termodinâmicos.

A função que normaliza as funções de distribuição, a *função de partição*, está relacionada aos potenciais termodinâmicos na forma

$S(U, N, V) = k_B \ln \Omega(U, N, V)$ (microcanônico) (I.7a)

$F(U, N, V) = -k_B T \ln Z(T, N, V)$ (canônico) (I.7b)

$\Psi(U, \mu, V) = -k_B T \ln Z(T, \mu, V)$ (grand-canônico) (I.7c)

$G(T, N, p) = -k_B T \ln Z(T, N, p)$ (petit-canônico) (I.7d)

onde S é a entropia, F a função energia livre de Helmholtz, ψ a energia livre grand-canônica e G a energia livre de Gibbs, e Z a função de partição.

Em todos os casos a entropia do sistema é dada por
 $S = -k_B \text{Tr} \{ \rho \ln \rho \}$ (I.8)

e a partir deste resultado é possível enunciar um *princípio variacional* para construir as funções de distribuição para os diferentes ensembles de Gibbs, o assim chamado MaxEnt, sobre o que comentaremos ao final deste capítulo.

Um outro resultado importante da Mecânica Estatística de equilíbrio é o *teorema de Nernst*. Ele se refere às propriedades termodinâmicas no limite de temperatura tendendo ao zero absoluto, e é um indicador da necessidade de introdução de características mecânico-quânticas no tratamento.

O teorema estabelece que a medida que a temperatura do sistema tende para zero, para todas as substâncias, a diferença das suas entropias tende para zero, assim como também as derivadas em relação aos parâmetros termodinâmicos. O cálculo mecânico quântico, i.e. Eq. (I.4b), nos diz que Ω representa o número de estados estacionários de energia no intervalo dado $(E, E+\Delta E)$, e assim, a $T=0K$, a entropia é igual ao logaritmo da degenerescência do estado fundamental do sistema, zero quando, em geral, o estado não é degenerado.

No caso quântico, sabemos que para sistemas de partículas indistinguíveis, a função de onda pode ser ou completamente simétrica, ou completamente antisimétrica, por intercâmbio de partículas. Isto nos leva a dois tipos de estatísticas para os *gases ideais quânticos*:

a.) *Estatística de Bose-Einstein* para sistemas de bosons (partículas com spin inteiro, i.e. função de onda simétrica) que estabelece as relações básicas no limite termodinâmico:

$$Z(T, \mu, V) = \int d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) \ln \left[1 - e^{-\beta(\varepsilon - \mu)} \right] \quad (I.9a)$$

$$U(T, \mu, V) = \int d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) \varepsilon v(\varepsilon), \quad (I.9b)$$

$$N(T, \mu, V) = \int d\varepsilon \mathcal{D}(\varepsilon) v(\varepsilon), \quad (I.9c)$$

$$v(\varepsilon) = \left[e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1 \right]^{-1}. \quad (I.9d)$$

Aqui, $\mathcal{D}(\varepsilon)$ é a densidade de estados $\beta = 1/k_B T$ e $v(\varepsilon)$ o número de ocupação do estado de energia ε . Obtém-se também a *equação de estado*

$$pV = \frac{2}{3}U \quad (I.10)$$

Notemos aqui que (I.9a) é a expressão para a função de partição no ensemble grand-canônico, e que

i.) para T e μ dados, i.e., contatos com reservatórios de energia e partículas, (I.9d) proporciona o número de ocupação dos estados de partículas individuais, e com ele, e a informação mecânico-quântica contida em $\mathcal{D}(\varepsilon)$, (I.9b) e (I.9c) dão a energia e o número médio de partículas no sistema;

ii.) quando T e N são dados — ensemble canônico — então μ segue da Eq. (I.9c), e em continuação podem ser calculados (I.9b) e (I.9d);

iii.) quando U e N estão dados — ensemble microcanônico — T e μ estão determinados pelo sistema de equações (I.9b) e (I.9c).

b.) *Estatística de Fermi-Dirac* para sistemas de fermions (partículas com spin seminteiro, i.e. função de onda antisimétrica). No limite termodinâmico, temos as fórmulas básicas:

$$Z(T, \mu, V) = \int d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon) \ln[1 + e^{-\beta(\epsilon - \mu)}]^{-1}, \quad (I.11a)$$

$$U(T, \mu, V) = \int d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon) \epsilon f(\epsilon), \quad (I.11b)$$

$$N(T, \mu, V) = \int d\epsilon \mathcal{D}(\epsilon) f(\epsilon), \quad (I.11c)$$

$$f(\epsilon) = [e^{\beta(\epsilon - \mu)} + 1]^{-1}. \quad (I.11d)$$

Aqui $\mathcal{D}(\epsilon)$ é a correspondente densidade de estados, $f(\epsilon)$ a função número de ocupação e Z em (I.11a) é a função de partição no ensemble grand-canônico. A passagem para descrições nos outros ensembles se realiza como descrito no item (a).

A equação de estado é

$$pV = \frac{2}{3}U \quad (I.12)$$

Os efeitos quânticos sobre o resultado clássico manifestam-se de duas formas:

1) Aquelas devidas à simetria da função de onda e que estão presentes ainda no caso do gás ideal (sem interações), e

2) aquelas associadas com as interações no sistema, e resultantes da manifestação do princípio de incerteza.

Uma forma mais detalhada do *princípio de Nernst*, na forma de teorema, nos diz que: a baixas temperaturas ou altas densidades, a condição para desprezar os efeitos quânticos não é verificada, e as formas clássicas e quânticas da função de partição diferem grandemente.

Numericamente a condição para validade do limite clássico é

$$\bar{d} \gg \lambda_T, \quad (I.13a)$$

$$|\nabla V|^2 \ll \frac{m}{\hbar^2} (k_B T)^3 \equiv \left(\frac{k_B T}{\lambda_T} \right)^2 \quad (I.13b)$$

onde $\bar{d}$ é a distância média entre partículas, ∇V o gradiente do potencial de interação entre pares de partículas, e

$$\lambda_T = \hbar / \sqrt{mkT}$$

é o comprimento de onda de de Broglie correspondente a uma energia cinética $k_B T$.

No caso de um gás de fermions livres podemos colocar em forma alternativa

$$a.) \lambda_T n^{\frac{1}{3}} \ll 1 \text{ ou } T \gg T_F = \mu_0 / k_B, \quad (I.14a)$$

onde T_F é a chamada temperatura de Fermi e μ_0 é o potencial químico a $T=0K$. No caso de bosons com uma energia característica $\hbar\omega_0$

b.) $T \gg \hbar\omega_0/k_B \equiv \Theta$ (I.14b)

Comportamentos típicos para energia e calor específico são

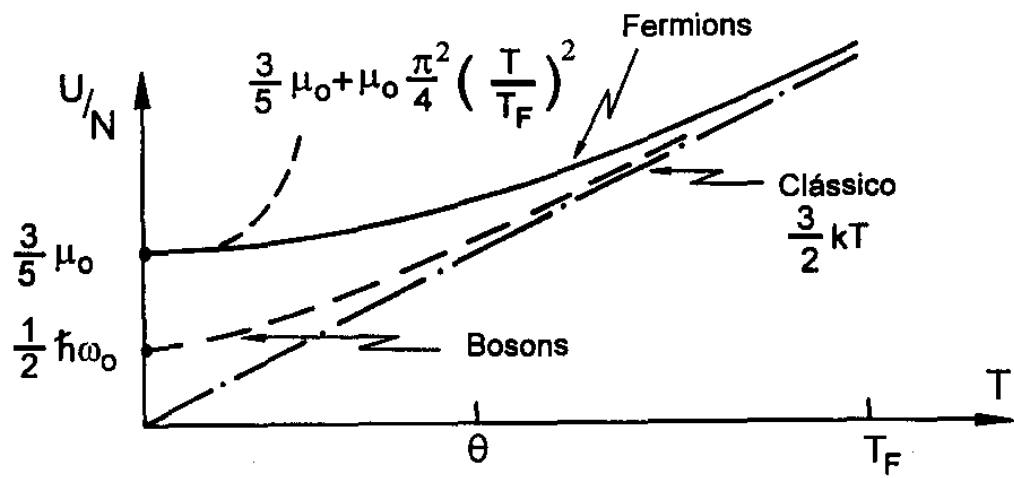


Figura (1.2): Energia por partículas vs temperatura.

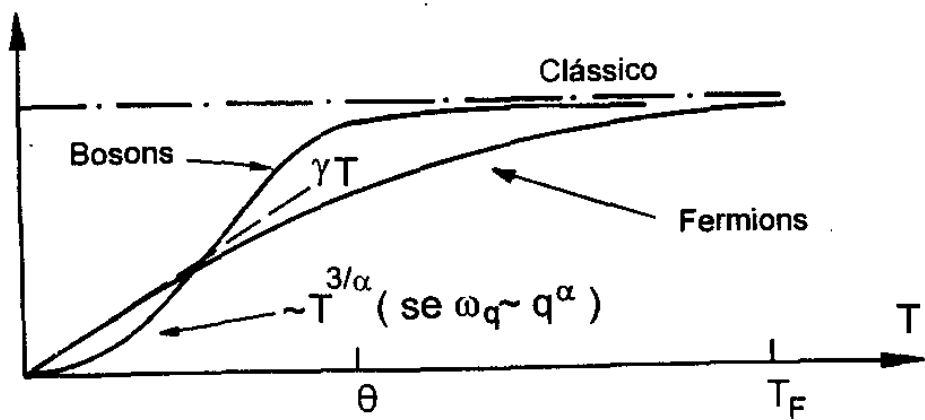


Figura (1.3): O calor específico vs temperatura.

Ib) Breve discussão do Método MaxEnt

Consideramos nesta secção uma breve revisão do modelo do MaxEnt, a ser tratado em detalhe em futuras Notas de Física, referentes ao seu uso nos fundamentos da Mecânica Estatística de não-equilíbrio.

Como é bem sabido, os princípios variacionais têm um status preferencial em vários ramos da Física Teórica, e.g. os de Maupertuis e Hamilton em Mecânica, os de Fermat e Huyghens em Óptica.

Observemos que a componente probabilística que a Mecânica Estatística incorpora requer o importante passo de obter uma densidade de probabilidade para poder realizar cálculos de propriedades termodinâmicas. Acabamos de revisar uma forma de ataque da questão

via o método dos ensembles de Gibbs. Procuraremos em continuação mostrar que existe um algoritmo, baseado numa propriedade extrema, que nos permite obter rapidamente qualquer uma das distribuições dos diferentes ensembles uma vez dadas as condições de vínculo macroscópicas a que o sistema físico está sujeito, i.e. a especificação dos reservatórios.

Basicamente, o que precisamos é um critério para a *determinação da função de distribuição (f.d.) que corresponde à melhor escolha compatível com a informação disponível*. Para poder estabelecer tal critério começaremos por mostrar algumas propriedades extremas associadas às f.d. já apresentadas.

Na secção anterior, tínhamos introduzido o conceito de entropia estatística (informacional)

$$\mathcal{S} = - \int d\Gamma \rho(\Gamma) \ln \rho(\Gamma) \quad (I.15)$$

que em todos os casos considerados, sempre em equilíbrio, coincide em valor com a entropia termodinâmica dividida pela constante de Boltzmann k_B .

Supúnhamos que os valores de ρ sejam um conjunto discreto $p_1, p_2, \dots, p_N$.

Então

$$\mathcal{S} = - \sum_{i=1}^N p_i \ln p_i, \text{ com } \sum_{i=1}^N p_i = 1. \quad (I.16)$$

Se algum dos p_i é igual a um e o resto é zero, então $\mathcal{S}=0$, i.e., o resultado de qualquer experimento pode ser predito com certeza e não temos indeterminação nenhuma na informação. Por sua vez, $\mathcal{S}$ assume o máximo valor quando todos os p_i são constantes e iguais a $1/N$, i.e. a entropia estatística é máxima no caso em que se tem a menor quantidade possível de informação. Podemos verificar isto: os valores de p_i que fazem $\mathcal{S}$ máxima sujeita à condição de normalização de ρ podem ser obtidos pelo método dos multiplicadores de Lagrange, i.e. devemos fazer nula a variação arbitrária da funcional $\mathcal{S} + \lambda \sum p_i$, consequentemente,

$$\delta \left(\mathcal{S} + \lambda \sum_{i=1}^N p_i \right) = - \sum_{i=1}^N \{ \ln p_i - 1 + \lambda \} \delta p_i = 0 \quad (I.17)$$

o que implica $p_i = e^{\lambda-1}$, que é uma constante cujo valor é determinado pela condição

$$\sum_{i=1}^N p_i = \sum_{i=1}^N e^{\lambda-1} = N e^{\lambda-1} = 1 \quad (I.18)$$

ou seja

$$p_i = e^{\lambda-1} = 1/N \quad (I.19)$$

Esta situação se corresponde com o caso do sistema isolado, quando temos fixado o volume, o número de partículas, e a energia tem valores no intervalo $(E, E+\Delta E)$. Nesse caso, a distribuição microcanônica maximiza a entropia estatística, que, como vimos, se corresponde com a entropia termodinâmica.

Neste caso, o valor constante para a distribuição de probabilidades é $\Omega^{-1}(E, V, N)$, ou seja, no caso clássico, a inversa da medida do volume no espaço de fases ocupado pelos pontos que correspondem aos estados do sistema compatíveis com vínculos macroscópicos

impostos. No caso mecânico-quântico, esse número é diretamente o número de estados correspondentes aos autovalores de energia contidos no intervalo $(E, E+\Delta E)$.

Verificação da condição extrema para todos os outros ensembles, pode ser feita de forma única. Consideremos o conjunto de variáveis extensivas $Q_1, Q_2, \dots, Q_s$ (e.g. energia, número de partículas, momento, etc.), que são valores estatísticos médios das quantidades $P_1(\Gamma), \dots, P_s(\Gamma)$, i.e.

$$Q_i = \int d\Gamma P_i(\Gamma) \rho(\Gamma). \quad (I.20)$$

A f.d. que faz extrema a entropia estatística sujeita à normalização e a satisfazer estas condições de vínculo é

$$\rho(\Gamma) = Z^{-1}(F_1, \dots, F_s) \exp \left\{ - \sum_{j=1}^s F_j P_j(\Gamma) \right\} \quad (I.21)$$

onde

$$Z(F_1, \dots, F_s) = \int d\Gamma \exp \left\{ - \sum_{j=1}^s F_j P_j(\Gamma) \right\} \quad (I.22)$$

De fato, usando o método dos multiplicadores de Lagrange, procuramos a anulação da variação

$$\delta \left(\mathcal{O} + (\Phi - 1) + \sum_j F_j P_j(\Gamma) \right) = \int d\Gamma \left\{ -\ln \rho - 1 - (\Phi - 1) - \sum_j F_j P_j(\Gamma) \right\} \delta \rho = 0 \quad (I.23)$$

ou $\rho(\Gamma) = \exp \left\{ -\Phi - \sum_j F_j P_j \right\}$, que coincide com a expressão acima se $\Phi = \ln Z$. Obviamente, como

trata-se da situação de equilíbrio, as quantidades P_i devem ser integrais de movimento. Para os diferentes ensembles é somente fazer a identificação:

$$\text{canônico: } P_1=E, F_1=\beta, \quad (I.24a)$$

$$\text{grand-canônico: } P_1=E, P_2=N, F_1=\beta, F_2=-\beta\mu, \quad (I.24b)$$

$$\text{isotérmico-isobárico: } P_1=E, P_2=V, F_1=\beta, F_2=\beta p, \quad (I.24c)$$

Isto nos leva então a enunciar o seguinte "*Princípio de Maximização da Entropia Estatística (MaxEnt)*":

A mais apropriada função de distribuição é aquela que maximiza a Entropia Estatística sujeita aos vínculos impostos sobre o sistema (i.e. a informação disponível).

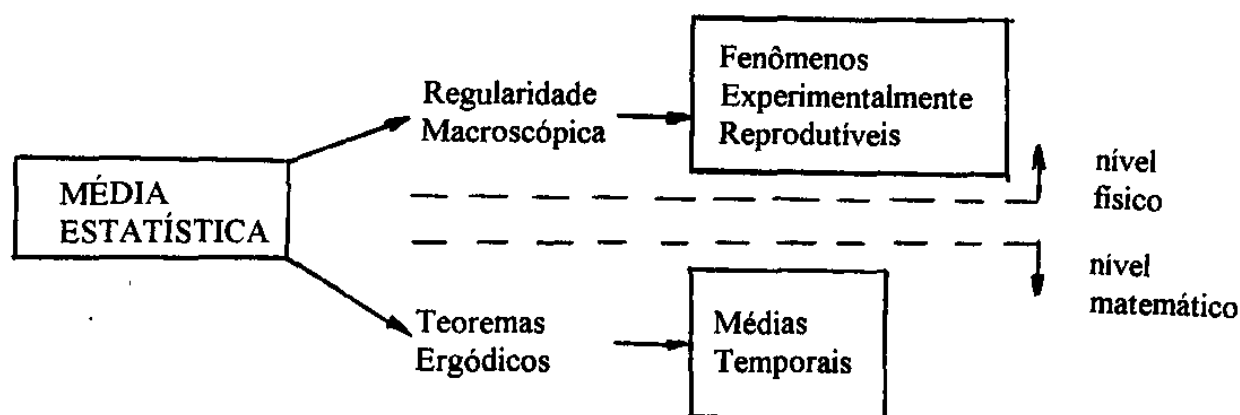
Enfatizamos que o MaxEnt deve, em princípio, ser considerado simplesmente como um *algoritmo capaz de codificar a informação* numa dada situação. Muito provavelmente é um dentre muitos outros a serem ainda descobertos, mas, por enquanto, este princípio de forma simples permite derivar todos os resultados da Mecânica Estatística de equilíbrio na forma conhecida. Assim, o MaxEnt proporciona uma premissa fundamental e de largo alcance, a

qual, por causa de sua clareza conceitual, pode ser rapidamente comprovada em formas diretas.

Observemos que a discussão precedente não depende de que o número de graus de liberdade seja grande, ou ainda a da aplicação do limite termodinâmico. Se o número N de componentes do sistema é pequeno, as razões entre os desvios quadráticos médios e os valores médios serão grandes. Os valores médios obtidos serão os valores medidos com as condições de vínculo especificadas; o limite termodinâmico tem a vantagem no caso de sistemas mecânicos, de fazer praticamente equivalentes os diferentes ensembles de Gibbs, mais precisamente, todos os ensembles resultam equivalentes ao microcanônico para o valor de energia, volume e número de partículas (e eventualmente outras constantes de movimento) sendo tomados como aqueles correspondentes ao valor médio no ensemble sendo considerado.

Que a Mecânica Estatística, baseada então somente numa reduzida informação macroscópica, possa proporcionar uma descrição bastante precisa das propriedades de sistemas mecânicos parece ser algo realmente notável. Certamente que resulta importante procurar uma compreensão detalhada do fato. Diversas tentativas vêm sendo feitas ao longo de várias avenidas. Por algum tempo admitiu-se que a Mecânica Estatística “funciona bem” por causa do uso do limite termodinâmico, que apartaria discrepâncias. Mas este é um ponto que poderíamos chamar de técnico e foge da questão central. Outros argumentos recorrem aos teoremas ergódicos para explicar o “mistério” da Mecânica Estatística. A teoria ergódica é importante *per se*, porém não está definido seu alcance (sua forma moderna passa por importantes desenvolvimentos) e a mais, não está claro como incorporar os fenômenos irreversíveis no seu contexto.

O enfoque que em certa forma procura aparecer no MaxEnt, é o de que a compreensão da questão da eficiência da Mecânica Estatística reside em entender a notável relação entre as médias estatísticas e as medidas de *fenômenos experimentalmente reprodutíveis*.



(Figura 1.4): Níveis de descrição da Mecânica Estatística

Esta eficiência da Mecânica Estatística parece depender da classe de problemas estudados. Tem sido argumentado que a Ciência em geral é possível pelo motivo de que existem na Natureza um largo número de *regularidades*, as que fazem possível o estudo dos fenômenos experimentalmente reprodutíveis. O fato de que podemos reproduzir o estado *macroscópico* inicial de um sistema pelo controle de uns poucos parâmetros termodinâmicos, implica que estas

propriedades macroscópicas devem ser características comuns a um número extraordinariamente grande de estados microscópicos do sistema. A explicação desta observação poderá talvez ser o núcleo da compreensão do amplo domínio de validade da Mecânica Estatística.

Bibliografia: Capítulo I

1. Reif, F. (1965) *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* McGraw-Hill, New York.
2. Tolman, R. (1938) *The Principles of Statistical Mechanics*. Oxford Univ. Press, London.
3. Landau, L.D., Lifshitz, E.M., (1969; Second revised and enlarged edition) *Statistical Physics*. Pergamon Press, Oxford.
4. Huang, K. (1963) *Statistical Mechanics*. Wiley, New York.
5. Zubarev, D.N. (1974) *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics* (capítulos 1 e 2). Plenum-Consultants Bureau, New York.
6. Grandy, W.T. (1987) *Foundations of Statistical Mechanics I: Equilibrium Theory*. Reidel, Dordrecht-Holland. (apresentação no espírito do MaxEnt).
7. Luzzi, R. (1993) *Mecânica Estatística*, Vol. 1, primeira e segunda parte. Notas de Aula-Biblioteca IFGW. Deverão aparecer futuramente como *Notas de Física-IFGW-UNICAMP*.

Capítulo II: Teoria da Função Resposta: Uma introdução

“Los hechos, los datos, aún siendo efectivos, no son la realidad, no tienen ellos por sí realidad, y como no la tienen, mal pueden entregarla a nuestra mente”.

*José Ortega y Gasset En torno a Galileo,
(Revista de Occidente, Madrid, 1956)*

II.1 — Aspectos Gerais

A resposta de um sistema a uma perturbação externa pode sempre, como mostraremos, ser expressada em termos de funções de correlações dependentes do tempo do sistema não perturbado, enquanto a perturbação seja suficientemente fraca. Em particular, a resposta linear de um sistema ligeiramente afastado do equilíbrio, está caracterizada pelo valor médio no ensemble de equilíbrio de um produto de operadores variando no espaço e no tempo. Esta descrição em termos destas funções de correlação está intimamente ligada, no regime da resposta linear, ao teorema da flutuação-dissipação, ao formalismo de Kubo e ao poderoso método das funções de Green termodinâmicas de tempo duplo, introduzidas por Bogoliubov e Tyablikov. A análise também leva a estabelecer várias “regras de soma” que relacionam os coeficientes dissipativos com as derivadas termodinâmicas. Duas observações podem ser aqui introduzidas, porém, os tópicos associados não serão cobertos nesta primeira versão do assunto. A primeira é que no caso de perturbações com suave variação espacial e lenta evolução temporal, produzindo análogo comportamento em todas as quantidades físicas, a resposta do sistema pode ser alternativamente descrita pelas equações linearizadas da Hidrodinâmica. A segunda observação refere-se a sistemas fortemente afastados do equilíbrio termodinâmico: como antecipamos no primeiro parágrafo, a teoria usual, a ser tratada nestas notas, para calcular resposta a perturbações mecânicas está baseada em desenvolvimentos em termos de funções de correlação em equilíbrio. Como condição inicial é tomada aquela que corresponde ao equilíbrio com reservatórios, e, em continuação estuda-se a evolução do sistema como se estivesse isolado de toda influência externa aparte do campo de forças. Porém, em todo experimento, o sistema recebe energia das fontes externas, e a redistribui ao meio circundante a uma certa taxa. Assim, embora no instante inicial o sistema estava em equilíbrio com os reservatórios, este equilíbrio é destruído pela perturbação mecânica. Consequentemente, tal teoria da função resposta tem seu próprio domínio de aplicação, que é quando as perturbações térmicas que surgem no sistema como resultado da ação dos estímulos externos podem ser desprezadas, e também haverá de se excluir, em geral, as situações com mecanismos de realimentação. Além deste domínio de validade do tratamento, podemos distinguir duas situações típicas. Uma delas é quando uma perturbação externa é aplicada sobre um sistema

previamente muito afastado do equilíbrio. A segunda é quando uma forte perturbação mecânica age sobre um sistema inicialmente em equilíbrio; neste caso, segue-se um grande afastamento do equilíbrio e há importantes efeitos de interferência entre a perturbação mecânica e a concomitante variação do estado termodinâmico do sistema.

A figura seguinte proporciona uma visualização resumida do conjunto de situações experimentais a que nos referimos.

Figura (II.1): Esquema das Situações Experimentais Típicas

ESTADO PERTURBAÇÃO	PERTO DO EQUILÍBRIO	LONGE DO EQUILÍBRIO
FRACA	Resposta Linear (Teorema da Flutuação- Dissipação, Teoria de Kubo, Funções de Green)	Resposta Linear de Sistemas Desequilibrados
FORTE	Respostas Não-Lineares (Desvios termodinâmicos pequenas e sistema passivo)	Interferência entre perturbação mecânica e térmica
MÉTODOS DE CÁLCULO	Funções Respostas em termos de flutuações em equilíbrio.	Funções respostas acopladas a equações de evolução macroscópica

Como já expressado, inicialmente nos ocuparemos da usual resposta linear, i.e., a situação do ângulo superior esquerdo no esquema da figura acima. Tipicamente, iremos nos basear na teoria de perturbação a partir de um estado inicial de equilíbrio. Assim sendo, lembremos, em primeiro lugar, que a Mecânica Estatística de equilíbrio tem adquirido uma formulação totalmente satisfatória dentro do formalismo iniciado por Gibbs. Ela proporciona uma interpretação sistemática do comportamento em equilíbrio de sistemas termodinâmico desde um ponto de vista microscópico.

O estado macroscópico de um sistema de muitas partículas, i.e., aquele acessível experimentalmente, é especificado por um número pequeno de macrovariáveis, por exemplo, temperatura, composição, pressão, volume e parâmetros associados a forças externas. Como o estado dinâmico, seja clássico ou quântico, resulta incompletamente definido a partir daquela informação, a Mecânica Estatística se faz necessária quando se quer ligar a descrição macroscópica com a microscópica, como bem conhecido.

Por outro lado, uma descrição fenomenológica do comportamento macroscópico, sem fazer referência à dinâmica microscópica subjacente, é possível, e é dado pela Termodinâmica, seja a de equilíbrio ou a irreversível (fora do equilíbrio). Sabemos também que, quando os valores das macrovariáveis são inconsistentes com os de equilíbrio,

acontecem processos de transporte, como, por exemplo, difusão de calor, difusão de matéria, fluxo de fluidos, etc. Os fenômenos de transporte mais comuns são da Hidrodinâmica, i.e., as equações de continuidade, movimento e transporte de energia, suplementadas por certas relações empíricas que ligam as correntes de massa e de calor e o tensor de tensões com os gradientes das macrovariáveis, ou de funções destas variáveis, como, respectivamente, potencial químico, temperatura e o tensor de deformações. Estas relações suplementares constituem, nas suas formas mais simples, as leis de difusão, condução do calor e fluxo de fluido viscosos, as quais contêm certas constantes características do material, como os coeficientes de difusão, condutividade térmica e viscosidades, que dependem do estado macroscópico do sistema. A chamada Termodinâmica Irreversível Estendida, de recente desenvolvimento, permite incorporar as equações suplementares da Termodinâmica Irreversível Generalizada, a que acabamos de referir-nos, como equações fundamentais e acrescidas de um termo de relaxação já previsto por J.C. Maxwell, em 1867. Este termo faz com que as equações fenomenológicas do tipo de equações diferenciais parciais parabólicas passem a ser hiperbólicas, eliminando assim a dificuldade de propagação com velocidade infinita que resulta das equações suplementares. Finalmente, dentro da teoria fenomenológica, são derivadas equações diferenciais de transporte, junto com a especificação das condições iniciais e de contorno, para as macrovariáveis, assim permitindo determinar o estado macroscópico como uma função do tempo e da posição no interior do sistema.

A Mecânica Estatística de não-equilíbrio tem dois objetivos principais:

1. A formulação das equações diferenciais macroscópicas de transporte, a determinação dos seus limites de validade, e a obtenção dos coeficientes de transporte, a partir da estrutura do sistema em escala microscópica e em termos das forças que agem sobre as partículas constituintes.

2. A derivação de uma teoria da função resposta, descrevendo os afastamentos do equilíbrio termodinâmico produzido por forças externas.

Nos dois casos, um passo preliminar e de grande importância, consiste na necessidade de examinar a operação a ser realizada para medir uma propriedade num sistema cujo estado macroscópico está variando no tempo. Como sabemos, o estado dinâmico de um sistema com muitos graus de liberdade está incompletamente definido pelo pequeno número de variáveis que caracterizam seu estado macroscópico. Assim,

- a primeira operação no estudo teórico de uma operação de medida consistirá em fazer a média do sistema, ao tempo t , sobre um ensemble representativo de todos seus possíveis estados microscópicos acessíveis.

Embora em geral esta distribuição inicial é arbitrária, como trataremos no que segue com sistemas poucos afastados do equilíbrio, o ensemble representativo será o microcanônico, ou, mais comumente, o canônico e o grand-canônico.

A segunda operação no tratamento consistirá em:

- a média temporal da propriedade em questão em cada réplica representativa no ensemble, com um estado dinâmico especificado ao tempo t , sobre um intervalo de tempo Δt , macroscopicamente curto, porém microscopicamente longo.

Se a flutuação da média temporal da propriedade no ensemble é pequena, a quantidade calculada pelo processo indicado terá valores com pouca dispersão. A quantidade Δt representa tipicamente a resolução temporal do instrumento de medida. Agora, se a resolução é suficientemente fina, digamos menos que os tempos característicos de relaxação de flutuações, será observada uma dispersão de valores medidos independentemente das características do instrumento; estaremos registrando o movimento Browniano generalizado das partículas do

sistema. Nestas condições poderíamos dizer que deixamos de ter uma propriedade macroscópica (no sentido da Termodinâmica), e tal categoria ficaria restringida à classe de situações em que a medida não depende sensivelmente de Δt . Um exemplo em que tal situação pode apresentar-se é na espectroscopia laser ultra-rápida ao se chegar à produção de pulsos e detecção de resposta óticas em intervalos de femtosegundos.

Finalmente, uma terceira operação de média é ocasionalmente necessária se a propriedade em questão é uma função de posição. Esta é

- a média sobre uma região no espaço, macroscopicamente pequena, $\Delta V(\vec{r})$, representativa da resolução espacial do instrumento de medida.

Assim, em geral teremos que a medida $a(\vec{r}, t)$ da grandeza física $\hat{A}(\vec{r})$ deve ser colocada em correspondência com o valor calculado

$$\langle \hat{A}(\vec{r}) \rangle_t = \frac{1}{\Delta V(\vec{r})} \int d^3r' \frac{1}{\Delta t} \int_0^{\Delta t} dt \text{Tr} \{ \hat{A}(\vec{r}) \rho(t+t') \}$$

Um exemplo particularmente interessante e instrutivo de aplicação destes conceitos é o caso das equações de Maxwell em meios materiais, que consideraremos em futuras Notas, e antes de deixar esta Introdução, podem ser desejáveis mais alguns comentários sobre a magnitude do intervalo Δt . Evidentemente, para obter uma descrição macroscópica adequada, é necessário selecionar Δt de modo que, por um lado, seja pequeno comparado com o tempo de variação secular dos observáveis do sistema, porém suficientemente grande para assegurar a regressão de flutuações microscópicas na distribuição das partículas. Num gás diluído, a equação de Boltzmann dará uma boa descrição enquanto Δt for maior que o tempo médio entre colisões. No caso de um gás de elétrons na descrição de campo médio (ou aproximação das fases aleatórias), Δt deverá ser maior que o tempo de uma colisão, tipicamente dado por $2\pi/\omega_{pi}$, onde ω_{pi} é a frequência de plasma, $\omega_{pi}^2 = 4\pi n e^2 / \epsilon_0 m^*$, com n a densidade, ϵ_0 a constante dielétrica estática do material e m^* a massa efetiva. Tipicamente $\epsilon_0 \approx 10$, $m^* = 0.1 m_0$, onde m_0 é a massa do elétron, e assim, para diferentes valores de n , temos os valores

n	$1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
$2\pi/\omega_p$	35ps	110fs	35fs

No caso de líquidos, a análise das colisões é muito complicada, e um critério para a validade da descrição macroscópica pode ser estabelecido, requerendo que Δt seja muito maior que o intervalo de tempo durante o qual exista uma apreciável correlação entre as forças intermoleculares.

Já mencionamos o fato, do qual trataremos aqui, de que está claramente estabelecido, que a maioria, senão a totalidade, dos experimentos que são realizados sobre sistemas físicos e físico-químicos, são muito convenientemente discutidos em termos de funções de correlação. Tal questão começou a ser elaborada na década de cinquenta, começando com o teorema da flutuação-dissipação de Callen e Welton (1956), a teoria de transporte de Kubo (1957) e o formalismo das funções de Green Termodinâmicas de tempo duplo de Bogoliubov-Tyblíkov (1957). Previamente dispunha-se essencialmente da teoria de transporte de Boltzmann,

com seus métodos associados como o variacional, a aproximação do tempo de relaxação, ou método de Hilbert-Chapman-Enskog; ou ainda alternativas, como as equações da Hidrodinâmica, com suas equações (leis) auxiliares; ou tratamentos fenomenológicos ou quase-fenomenológicos, como as equações de Bloch para a ressonância magnética, etc.

Pode-se dizer que não há praticamente uma área da física da matéria condensada que não tenha sido formulada em termos de funções de correlação. Toda vez que estejamos interessados na resposta de um sistema físico a alguma força externa, as funções de correlação têm se mostrado como uma linguagem extremamente apropriada para descrever e estudar um processo de observação e medida. Nos casos em que o sistema físico permanece em equilíbrio, elas proporcionam ampla informação sobre as flutuações estatísticas intrínsecas, e assim sobre as propriedades físicas do sistema. Em particular, fornecem uma forma conveniente e transparente para ligar a descrição microscópica reversível (i.e., a dinâmica seja clássica ou quântica), com o comportamento macroscópico e irreversível (i.e., termodinâmico) mostrado pelo experimento, e aqui entra a Mecânica Estatística.

Desnecessário dizer que existem enormes lacunas conceituais no reino da Mecânica Estatística, amplificadas por aquelas associadas à instabilidades de trajetórias no caso clássico, e a problemática carregada pela teoria quântica da medida. Diversas perguntas, que podemos catalogar de ambiciosas, porém muito interessantes, fundamentais e de enorme dificuldade, têm tido uma longa, controvertida e colorida história. Por exemplo: Como um sistema de muitas partículas com interação, cuja dinâmica microscópica é invariante no tempo por inversão temporal, evolue irreversivelmente para um estado de equilíbrio termodinâmico? Por que tal equilíbrio termodinâmico é sempre atingido independentemente das condições iniciais impostas sobre o sistema? Algumas respostas parciais existem, como o celebrado teorema $\mathcal{H}$ de Boltzmann (que tem mais de um século), ou tentativas mais recentes baseadas no método de equações mestres (Pauli, van Hove, Prigogine), ou no método do operador estatístico de não-equilíbrio (Zwanzig, Robertson, Zubarev, Prigogine, etc.). Também não devemos esquecer que a própria formulação da teoria dos ensembles de equilíbrio de Gibbs carece de uma fundamentação que esclareça porque funciona satisfatoriamente; já nos referimos ao assunto no capítulo anterior.

Evidentemente não nos preocuparemos com esses problemas, mas tratar de questões práticas. Admitiremos que um sistema de muitos corpos atinge um estado de equilíbrio termodinâmico, em forma irreversível e dependente dos vínculos macroscópicos (como pressão, temperatura, etc.) impostos sobre ele, e que seu estado macroscópico é bem descrito pela Mecânica Estatística de Gibbs, que permite calcular propriedades mensuráveis, em equilíbrio, de tal sistema, com a dinâmica microscópica governada pelas equações de Hamilton ou de Schroedinger. Assim sendo, estaremos querendo descrever os processos que resultam quando uma força externa perturba o sistema, e nos restringiremos a condições perto do equilíbrio, no chamado regime linear a ser definido na próxima seção. Um vasto número de situações experimentais entram nesta categoria: estudos de espectros infra-vermelho e Raman, espalhamento inelástico de neutrons, elétrons e radiação eletro-magnética; atenuação acústica, diversos fenômenos de transporte, e muitos outros. Em todos estes experimentos o que provamos é o comportamento dinâmico de flutuações espontâneas ao redor de um estado de equilíbrio conhecido.

Passemos em continuação ao tratamento do assunto.

II.2a) Funções de Correlação e Medida Experimental

Um dos principais problemas da teoria dos processos irreversíveis é o estudo dos efeitos sobre os ensembles estatísticos de diferentes perturbações que modificam o estado de equilíbrio de um sistema. Aqui trataremos exclusivamente o caso em que a perturbação é de caráter mecânico, i.e., devida à ação de campos externos e podendo ser descrita completamente por um termo no Hamiltoniano, correspondente à energia de interação do sistema com o campo dado. Para estas situações, como antecipado na secção anterior, as funções de correlação (dependentes do tempo) constituem uma descrição que podemos qualificar de inevitável de toda medida física. A razão é que a resposta de um sistema a uma perturbação externa pode ser sempre colocada em termos de funções de correlação do sistema não perturbado. Esta é uma correlação importante já que estabelece que processos dinâmicos de não-equilíbrio podem ser ligados ao cálculo de valores médios no ensemble de equilíbrio. O caso mais geral, e ao qual dedicaremos exclusivamente nossa atenção neste capítulo, é quando a perturbação produz variações lentas no espaço e no tempo de todas as grandezas físicas, e sua intensidade é suficientemente fraca como para que a resposta do sistema possa ser descrita dentro de uma *teoria linearizada* na intensidade do campo aplicado.

Em forma genérica, podemos descrever assim uma experiência [vide figura (II.1)]: Um sistema físico amostra, composto dos subsistemas $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_r$, está em contato com um conjunto de reservatórios S_R . Uma perturbação $P(t)$, que acopla-se ao subsistema σ_1 , é aplicada e uma certa resposta $R(t)$ é detectada. Na figura foi incluída a presença de alguma eventual fonte de excitação, e os diferentes τ_{ij} representam inversas de taxas de transferência de energia e momento entre os subsistemas e, com τ_{iR} , destes com os reservatórios.

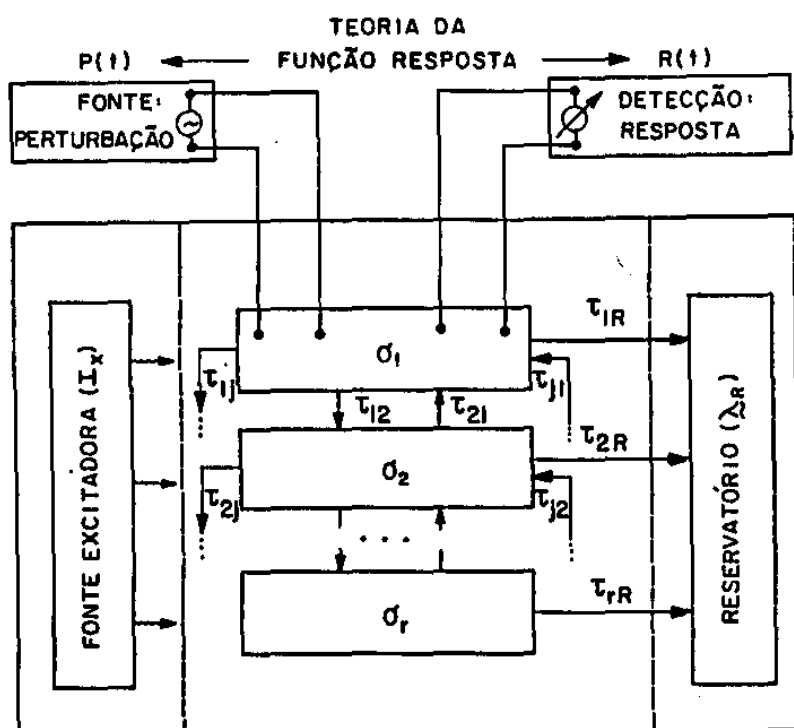


Figura (II.1). Esquema diagramático do experimento.

Chamemos a atenção a esta altura do importantíssimo fato de que temos a condição inicial macroscópica, consistente na informação de equilíbrio da amostra com os reservatórios. A resposta $R(t)$ depende então das variáveis termodinâmicas que caracterizam essa condição de equilíbrio, e.g., temperatura, pressão, etc. e claramente devemos recorrer a um tratamento mecano-estatístico da questão. Do conhecimento experimental (medida) de $P(t)$ e $R(t)$ procurar-se-á, por meio de uma teoria, informação sobre as características microscópicas do sistema σ_1 . Esta informação consiste em geral daquela relativa a níveis de energia, ou, mais precisamente, diferenças de energias, ou energias de excitação, do sistema e suas interações internas e com os outros subsistemas.

A resposta do sistema deve ser uma funcional da perturbação, i.e.

$$R(t) = \Phi\{P; t\}, \quad (II.1)$$

com $\Phi(0) = R_0$, o valor médio em equilíbrio na ausência de perturbação. Escrevendo $\delta R = R(t) - R_0$, podemos esperar que seja possível escrever uma expansão do tipo.

$$\delta R(t) = \Phi_1\{P; t\} + \Phi_2\{P^2; t\} + \dots \quad (II.2)$$

onde $\Phi_n\{P^n; t\}$ significa uma funcional dependente da perturbação P somente na potência n . Estas funcionais, que devemos esperar não sejam singulares, admitem uma representação integral

$$\Phi_1\{P; t\} = \int_{t_0}^t dt' \chi(t, t') P(t'), \quad (II.3)$$

$$\Phi_2\{P^2; t\} = \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^t dt'' \chi_2(t, t', t'') P(t') P(t''), \quad (II.4)$$

...

Aqui t_0 é o tempo no qual a perturbação foi aplicada, t o tempo da medida, a integração no intervalo (t_0, t) reflete o efeito causal da perturbação, i.e., a resposta ao tempo t depende da história prévia de aplicação da perturbação, e χ, χ_2 , etc. são as susceptibilidades de primeira, segunda, etc., ordem.

A aproximação da *reposta linear* consiste em desprezar na expansão acima todas as contribuições de ordem superior ao primeiro, i.e.

$$\delta R(t)_{(linear)} = \int_{t_0}^t dt' \chi(t, t') P(t'), \quad (II.5)$$

ou seja, uma relação linear entre resposta e perturbação. Exemplos típicos que podemos mencionar são, quando $P(t)$ é um campo elétrico, $R(t)$ é a polarização e χ a susceptibilidade dielétrica num isolante e a condutividade num metal; se P é um campo magnético, R é a magnetização e χ a susceptibilidade magnética, se P refere-se a um feixe de partículas incidentes, e R ao de partículas emergentes, χ tem o papel de tensor de espalhamento.

Para ilustrar melhor estes pontos, vamos tratar um exemplo simples que será o caso da partícula Browniana do Apêndice II.A, num limite clássico. Consideraremos a partícula

em questão como um oscilador de frequência ω_0 e carga e_0 , na presença de um campo elétrico $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t} + \text{c. c.}$. A Hamiltoniana total será agora

$$H(x, p; Q, P) = \frac{P^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega_0^2 x^2 - e_0 \varepsilon(t) x + \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{P_j^2}{2m} + \frac{m}{2} \omega_j^2 \left(Q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} x \right)^2 \right\}. \quad (\text{II.6})$$

As equações de movimentos (II.A2a-d) do Apêndice II.A permanecem, exceto pela alteração de (II.A2b) para incluir a fonte externa, na forma

$$\dot{p} = e_0 \varepsilon(t) - M \omega_0^2 x + \sum_{j=1}^N m \gamma_j \left(Q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} x \right), \quad (\text{II.7})$$

e a solução do sistema é:

$$\dot{p} = M \ddot{x} = e_0 \varepsilon(t) - M \omega_0^2 x - \int_{t_0}^t dt' \Gamma(t-t') \dot{x}(t') + f(t), \quad (\text{II.8})$$

onde

$$\Gamma(t-t') = \sum_{j=1}^N (m \gamma_j^2 / \omega_j^2) \cos \omega_j(t-t'), \quad (\text{II.9a})$$

$$f(t) = \sum_{j=1}^N m \gamma_j \left[Q_j^2 - (\gamma_j / \omega_j^2) x(t_0) \right] \cos \omega_j(t-t_0) + \sum_{j=1}^N (m \gamma_j / \omega_j) \dot{Q}_j^0 \sin \omega_j(t-t_0). \quad (\text{II.9b})$$

Na equação, dita de Newton-Langevin, acima, podemos identificar as seguintes contribuições à força total no lado direito da equação:

- 1.) A força de arrastamento externa, $e_0 \varepsilon(t)$,
- 2.) A força elástica interna, $-M \omega_0^2 x(t)$,
- 3.) Uma força do tipo de atrito, $\hat{\Gamma}(t) * \dot{x}(t)$, (onde * indica produto de convolução),
- 4.) Uma força de interação com os osciladores do banho aos quais o oscilador Browniano está acoplado, e que depende das condições no instante inicial t_0 .

A componente (3) é caracterizada como o termo secular ou sistemático dependente da constante de acoplamento γ_j , enquanto que (4) é o termo randômico ou de "ruído" que somente pode ser especificado para cada conjunto de possíveis estados iniciais em cada experimento. A componente (1) é o termo de perturbação externa, e, sendo $x(t)$ a resposta do sistema à mesma, escrevemos na aproximação linear:

$$x(t) = \int_{t_0}^t dt' \chi(t, t') e_0 \varepsilon(t') \quad (\text{II.10})$$

Substituindo (II.10) em (II.8), obtemos:

$$\begin{aligned} \left[M \frac{d^2}{dt^2} + M\omega_0^2 \right] \int_{t_0}^t dt' \chi(t, t') e_0 \varepsilon(t') + \int_{t_0}^t dt' \Gamma(t - t') \frac{d}{dt'} \int_{t_0}^t dt'' \chi(t', t'') e_0 \varepsilon(t'') \\ = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \delta(t - t') [e_0 \varepsilon(t') + f(t')]. \end{aligned} \quad (II.11)$$

Restringindo-nos ao caso de aplicação adiabática da perturbação em $t_0 \rightarrow -\infty$ e fazendo as substituições

$\chi(t, t') \rightarrow \Theta(t, t') \chi(t, t')$ e $\Gamma(t, t') \rightarrow \Theta(t, t') \Gamma(t, t')$, onde $\Theta(\tau)$ é a função degrau de Heaviside, resulta

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} dt' \left[M \frac{d^2}{dt^2} + M\omega_0^2 \right] \chi(t, t') e_0 \varepsilon(t') + \int_{-\infty}^{\infty} dt' \Gamma(t - t') \frac{d}{dt'} \int_{-\infty}^{\infty} dt'' \chi(t', t'') e_0 \varepsilon(t'') \\ = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \delta(t - t') [e_0 \varepsilon(t') + f(t')] \end{aligned} \quad (II.12)$$

ou seja χ deve satisfazer a equação

$$\begin{aligned} \left[M \frac{d^2}{dt^2} + M\omega_0^2 \right] \chi(t, t') e_0 \varepsilon(t') + \Gamma(t - t') \frac{d}{dt'} \int_{-\infty}^{\infty} dt'' \chi(t', t'') e_0 \varepsilon(t'') \\ = [e_0 \varepsilon(t') + f(t') \delta(t - t')] , \end{aligned} \quad (II.13)$$

que é uma equação de função impulso. Na linguagem matemática, χ é a função de Green associada à Eq.(II.8). Com a forma proposta do campo, $\varepsilon(t) = \varepsilon_0 e^{i\omega t} + c.c.$, e usando que, por causa da simetria por translação temporal dos coeficientes e operadores da Eq. (II.13), devemos esperar que $\chi(t, t') = \chi(t - t')$, a transformada de Fourier no tempo da equação acima resulta

$$[-M\omega^2 + M\omega_0^2 - i\omega\Gamma(\omega)]\chi(\omega) e_0 \varepsilon_0 = e_0 \varepsilon_0 + f(\omega). \quad (II.14)$$

Voltemos por enquanto à Eq (II.8). Ela é solução a nível mecânico e, como mostrado no Apêndice II.A, dependente da condição inicial mecânico-microscópica do sistema, através das variáveis ao tempo inicial $x(0)$, Q_j^0 , $\dot{Q}_j^0$. Porém, como já enfatizamos antes, a informação disponível é ao nível macroscópico de equilíbrio com os reservatórios. Assim, devemos interpretar o resultado obtido como correspondente ao caso de uma das infinitas réplicas no ensemble de Gibbs correspondente ao problema e realizar a média estatística sobre todas as réplicas. Usando o procedimento de Gibbs teremos a média da Eq.(II.8), introduzindo nela

$$\langle x(t) \rangle = \int d\Gamma x(t) \rho(\Gamma),$$

e similarmente para suas primeira e segunda derivada temporal, onde

$$\langle \dot{x}(t) \rangle = \int d\Gamma \dot{x}(t) \rho(\Gamma) = \frac{d}{dt} \int d\Gamma x(t) \rho(\Gamma) = \frac{d}{dt} \langle x(t) \rangle,$$

etc., e

$$\langle f(t) \rangle = \int d\Gamma f(t) \rho(\Gamma) = 0,$$

já que ρ , que é a função de distribuição de Gibbs de equilíbrio (canônico, grand-canônico, etc.) é par nas coordenadas Q_j^0 e $\dot{Q}_j^0 = P_j^0/m$, e assim em $F(t)$ os valores Q_j^0 e $-\dot{Q}_j^0$, etc. têm igual peso estatístico, fazendo nulo o valor médio, como indicado; Γ , como usual, é o ponto no espaço de fases do sistema.

Então, na média estatística, $f(t)$ desaparece na Eq. (II.13), assim como $f(\omega)$ na Eq. (II.14), com χ então representando o comportamento estatístico médio. Nessas condições, da Eq. (II.14), obtemos que

$$\chi(\omega) = (1/M) / [\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma(\omega)] \quad (\text{II.15})$$

onde $\gamma(\omega) = \Gamma(\omega)/M$, com $\chi(\omega)$ e $\gamma(\omega)$ sendo funções complexas da variável real ω . Escrevendo:

$$\gamma(\omega) = \gamma'(\omega) + i\gamma''(\omega) \text{ e } \chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) \quad (\text{II.16})$$

resulta que

$$\chi(\omega) = (1/M) / \left\{ [\omega_0^2 - \omega^2 + \omega\gamma''(\omega)] - i\omega\gamma'(\omega) \right\}, \quad (\text{II.17})$$

$$\chi'(\omega) = \text{Re } \chi(\omega) = \frac{1}{M} \frac{\omega_0^2 - \omega^2 + \omega\gamma''(\omega)}{[\omega_0^2 - \omega^2 + \omega\gamma''(\omega)]^2 + [\omega\gamma'(\omega)]^2}, \quad (\text{II.18a})$$

$$\chi''(\omega) = \text{Im } \chi(\omega) = \frac{1}{M} \frac{\omega\gamma'(\omega)}{[\omega_0^2 - \omega^2 + \omega\gamma''(\omega)]^2 + [\omega\gamma'(\omega)]^2}. \quad (\text{II.18b})$$

Para fazer uma análise inicial destes resultados, vamos começar por simplificar ainda mais o modelo, utilizando a chamada aproximação de Drude que consiste em tomar $\gamma(\omega)$ como uma constante γ . Isto quer dizer que $\Gamma(t-t') = M\gamma\delta(t-t')$ e a força de atrito é $-M\gamma\dot{x}(t)$, i.e., supõe uma resposta instantânea sem efeitos de memória. Então, a equação para $\chi(t, t')$ neste caso é:

$$\ddot{\chi}(t-t') + \gamma\dot{\chi}(t-t') + \omega_0^2\chi(t-t') = \frac{1}{M}\delta(t-t'), \quad (\text{II.19})$$

e então

$$\chi(\omega) = \frac{1/M}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma} = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega), \quad (\text{II.20})$$

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{M} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{[\omega_0^2 - \omega^2] + [\omega\gamma]^2}, \quad (\text{II.21a})$$

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{M} \frac{\omega\gamma}{[\omega_0^2 - \omega^2] + [\omega\gamma]^2}, \quad (\text{II.21b})$$

Prolongando a função $\chi(\omega)$ ao plano complexo, vemos que apresenta polos nos pontos

$$\tilde{\omega}_{\pm} = -i\frac{\gamma}{2} \pm \sqrt{\omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{4}}. \quad (\text{II.22})$$

Colocando $\tau = t - t'$, podemos calcular a anti transformada

$$\chi(\tau) = \oint \frac{dz}{2\pi i} e^{-iz\tau} \chi(z).$$

com o contorno de integração ao longo do eixo real ($-\infty \leq \omega \leq \infty$), e fechado no semiplano superior ou inferior dependendo do sinal de τ .

Primeiro obtemos que se $\tau < 0$, i.e., $t < t'$, na integração num circuito fechado no semiplano superior ($z = \omega + iy$, onde em coordenadas polares $\omega = \rho \cos \varphi$ e $y = \rho \sin \varphi$), temos que

$$e^{-iz\tau} = e^{-iz|\tau|} = e^{i\omega|\tau|} e^{-y|\tau|} = e^{i\omega|\tau|} e^{-\rho \sin \varphi |\tau|}$$

tende a zero quando $\rho \rightarrow \infty$. Como χ é regular no plano superior, então $\chi(\tau) = 0$, para $\tau < 0$, ou seja, $t < t'$.

Analogamente, se $\tau > 0$, i.e., $t > t'$, na integração num circuito fechado no semiplano inferior ($z = \omega - iy$), temos que

$$e^{-iz\tau} = e^{i\omega\tau} e^{-y\tau} = e^{i\omega\tau} e^{-\rho \sin \varphi |\tau|}$$

tende a zero quando $\rho \rightarrow \infty$, e $\chi(\tau)$ tendo polos implica $\chi(\tau) \neq 0$, então $\chi(\tau)$ é proporcional à função degrau de Heaviside $\Theta(\tau)$.

A integração final, usando a teoria de resíduos resulta em que

$$\chi(\tau) = \frac{1}{M} \Theta(\tau) \frac{e^{-\frac{\gamma}{2}\tau}}{\sqrt{\omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{4}}} \operatorname{sen} \left[\left(\omega_0^2 - \frac{\gamma^2}{4} \right)^{1/2} \tau \right]. \quad (\text{II.23})$$

A presença da função de Heaviside reflete a natureza retardada e causal de χ : a resposta depende da história prévia ($t' < t$) do sistema porém não pode depender, claro está, de causas em tempos t' após o tempo t da realização da medida. Com isto podemos, sem introduzir modificação nenhuma, estender o limite superior de integração na Eq.(II.5) para infinito, i.e.

$$R(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \chi'(t-t') P(t') = \chi(t) * P(t), \quad (\text{II.24})$$

que, por definição é o produto de convolução da susceptibilidade com a força externa. Observemos que continuamos a supor aplicação adiabática da última no passado remoto.

A Eq(II.23) descreve o comportamento de $\chi(\tau)$, i.e., o deslocamento do oscilador quando é aplicada uma força impulso. (Um sistema mecânico deste tipo é o galvanômetro balístico). As figuras (II.2) e (II.3) descrevem duas situações assintóticas.

1.) $\omega_0 > \gamma/2$: o sistema oscila com frequência ω_0 e amplitudes amortecidas, com vida média $2/\gamma$,

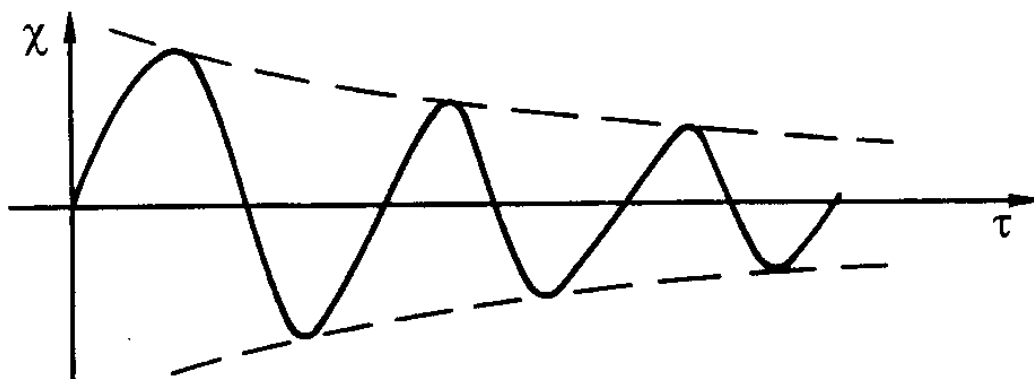


Figura (II.2). Oscilador amortecido.

2.) $\omega_0 < \gamma/2$: o sistema está superamortecido, i.e., não há oscilação



Figura (II.3) o oscilador superamortecido

Voltemos agora para analisar as transformadas $\chi(\omega)$ das Eqs (II.20) e (II.21). Elas são em princípio mais interessantes que as susceptibilidades função do tempo, e isto por duas razões, primeiro porque tipicamente as medidas experimentais são realizadas com espectrômetros que registram as transformadas de Fourier da resposta do sistema, e segundo porque a transformada de Fourier do produto de convolução (II.19) é o produto algébrico de transformadas, i.e.

$$R(\omega) = \chi(\omega)P(\omega), \quad (\text{II.25})$$

ou seja que

$$\chi(\omega) = R(\omega)/P(\omega) \quad (\text{II.26})$$

define a amplitude Fourier da susceptibilidade como a variação na amplitude da resposta por unidade de amplitude Fourier da força aplicada.

Para o caso $\omega_0 > \gamma/2$ podemos observar que o comportamento das partes reais e imaginárias de χ é graficamente descrito pelas curvas seguintes

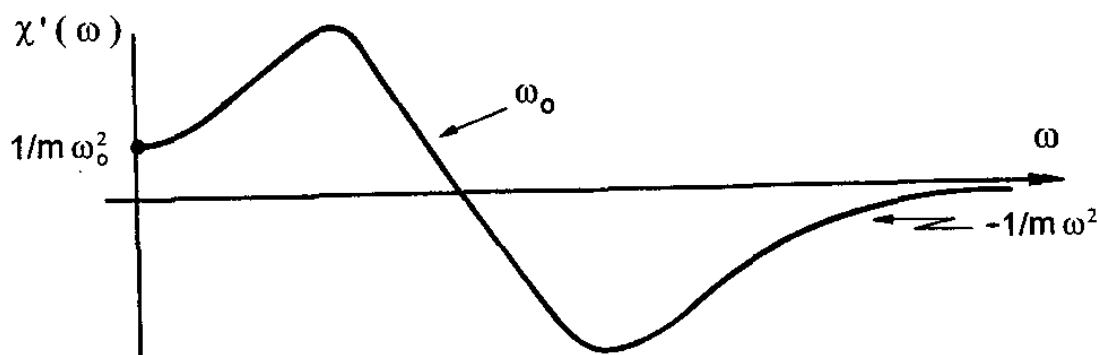


Figura (II.4). A parte real da susceptibilidade no oscilador de Drude.

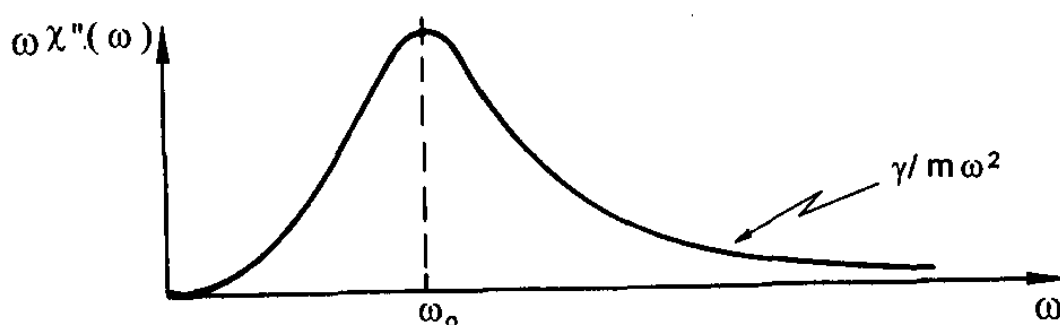


Figura (II.5). A parte imaginária da susceptibilidade no oscilador de Drude.

A parte real, dita ativa, tem um zero na frequência própria do oscilador ω_0 , enquanto que a parte imaginária, dita passiva, multiplicada pela frequência ω é máxima nessa

frequência. Para frequências grandes ($\omega \gg \omega_0$), observam-se os comportamentos assintóticos $\chi'(\omega) \rightarrow -1/M\omega^2$, $\omega\chi''(\omega) \rightarrow \gamma/M\omega^2$ a altas frequências, e a frequência zero $\omega\chi'' \rightarrow 0$, $\chi' \rightarrow \gamma/M\omega_0^2$. Conhecidas então $\chi'(\omega)$ e $\omega\chi''(\omega)$, podemos então determinar os três parâmetros característicos do sistema ω_0 , M^{-1} e γ , energia de excitação, constante de acoplamento e a constante de atrito.

Estas partes reais e imaginárias não são independentes uma da outra, e o conhecimento de uma delas para todos os valores da frequência permite determinar a outra nas chamadas relações de Kramer-Krönig, como logo veremos. Previamente vamos mostrar que a componente imaginária, i.e., a associada com a parte da resposta que está fora de fase com o campo externo, está relacionada com a transferência de energia do campo externo para o sistema. Para isto, calculemos a potência instantânea transferida

$$W(t) = F(t)\dot{x}(t) = F(t) \int_{-\infty}^{\infty} dt' \frac{d}{dt} \chi(t-t') F(t') = F(t) \int dt' \int \frac{d\omega'}{2\pi} (-i\omega') \chi(\omega') F(t') e^{-i\omega'(t-t')} \quad (II.27)$$

e para uma força monocromática $F(t) = F_0 \cos \omega t = \frac{F_0}{2} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t})$, obtemos

$$\begin{aligned} W(t) &= \frac{F_0^2}{4} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \int dt' \int \frac{d\omega'}{2\pi} (-i\omega') \chi(\omega') e^{-i\omega'(t-t')} [e^{i\omega t'} + e^{-i\omega t'}] = \\ &= \frac{F_0^2}{4} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) \int \frac{d\omega'}{2\pi} (-i\omega') \chi(\omega') 2\pi [\delta(\omega - \omega') + \delta(\omega + \omega')] e^{-i\omega t} = \\ &= \frac{F_0^2}{4} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) (-i\omega) [\chi(\omega) e^{-i\omega t} - \chi(\omega) e^{i\omega t}] = \\ &= \frac{F_0^2}{4} (-i\omega) \{ \chi(\omega) [1 + e^{-i2\omega t}] - \chi^*(\omega) [1 + e^{i2\omega t}] \}. \end{aligned} \quad (II.28)$$

Este é o valor instantâneo da potência; o valor medido é a média sobre um número n de ciclos $2\pi/\omega$,

$$\frac{\omega}{2\pi n} \int_0^{2\pi n/\omega} dt W(t) = \frac{F_0^2}{4} (-i\omega) [\chi(\omega) - \chi^*(\omega)] = \frac{F_0^2}{4} \omega \chi''(\omega). \quad (II.29)$$

Escrevendo $F_0 = e_0 E_0$ e dividindo pela densidade de energia $E_0^2/2$ do campo externo, temos que $\omega\chi''(\omega) = \alpha(\omega)$ é a fração de energia do sistema externo transferida por unidade de tempo ao sistema, chamado *coeficiente de absorção*. No modelo fenomenológico

$$\alpha(\omega) = \frac{e_0^2 M^{-1} \gamma \omega^2}{[\omega_0^2 - \omega^2]^2 + (\omega\gamma)^2}, \quad [\alpha] = \frac{\text{cm}^3}{\text{sec}},$$

com o sistema absorvendo numa banda extensa de frequências (tipicamente de largura γ). Quando $\gamma \rightarrow 0$, obtemos

$$\alpha(\omega) = 2\pi e_0^2 M^{-1} \omega_0^2 \{ \delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0) \},$$

com o sistema absorvendo numa banda extensa de frequências (tipicamente de largura γ). Quando $\gamma \rightarrow 0$, obtemos

$$\alpha(\omega) = 2\pi e_0^2 M^{-1} \omega_0^2 \{ \delta(\omega - \omega_0) + \delta(\omega + \omega_0) \},$$

e dá-se absorção numa única frequência, aquela de ressonância com a frequência própria ω_0 .

No caso de um dipolo elétrico na cavidade de um corpo negro, se tem que a força de atrito é $(e^2/6\pi Mc^3)\ddot{x}(t)$ ["freiado da radiação", vide e.g., Landau e Lifshitz, *Theory of Fields*], e assim, $\gamma(\omega) = \omega^3 e^2/6\pi Mc^3$, proporcionando

$$\omega \chi''(\omega) \approx \left(e^2/6\pi Mc^3 \right) \omega^4 / \left\{ \left[\omega^2 - \omega_0^2 \right]^2 + \left(e^2 \omega^3 / 6\pi Mc^3 \right)^2 \right\}$$

onde pode observar-se a dependência na potência quarta da frequência, característica do scattering Rayleigh [e.g. Landau e Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media*. Cap XIV. (Pergamon, New York, 1960)]. Voltaremos sobre este ponto ao tratar da questão de espalhamento de radiação por meios materiais. Antes vamos derivar as

II.2b — Relações de Kramer-Krönig (K-K)

Estas relações estabelecem que as partes real e imaginária de $\chi(\omega)$ satisfazem que

$$\chi'(\omega) = pv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega}, \quad (II.30a)$$

$$\chi''(\omega) = -pv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - \omega}. \quad (II.30b)$$

Há várias formas de provar estas relações, aqui usaremos a seguinte, que é um bom exercício de funções analíticas.

Introduzindo $z = \omega + is$, com $s > 0$, o teorema de Cauchy estabelece que

$$\chi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi i} \frac{\chi(\omega')}{\omega' - z} = \oint \frac{dz'}{2\pi i} \frac{\chi(z')}{z' - z},$$

já que $\chi(z')$ é limitada no plano superior, e, a mais como a função $\chi(\omega)[\omega' - z]^{-1}$ é analítica no semiplano superior, podemos escrever

$$\chi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi i} \chi(\omega') \left\{ [\omega' - z]^{-1} \pm [\omega' - z^*]^{-1} \right\},$$

já que a última integral é nula. Usando alternativamente o sinal positivo e negativo nesta expressão, obtemos

$$\chi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{i\pi} \chi(\omega') \operatorname{Re}[\omega' - z]^{-1} = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \chi(\omega') \operatorname{Im}[\omega' - z]^{-1}.$$

Colocando $\chi = \chi' + i\chi''$, resulta da primeira identidade que

$$\operatorname{Re} \chi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{i\pi} \operatorname{Im} \chi(\omega') \operatorname{Re}[\omega' - z]^{-1},$$

e da segunda

$$\operatorname{Im} \chi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{i\pi} \operatorname{Im} \chi(\omega') \operatorname{Im}[\omega' - z]^{-1}.$$

Com estes resultados

$$\begin{aligned} \chi(z) &= \operatorname{Re} \chi(z) + i \operatorname{Im} \chi(z) = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \operatorname{Im} \chi(\omega') \left\{ \operatorname{Re}[\omega' - z]^{-1} + i \operatorname{Im}[\omega' - z]^{-1} \right\} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega - i\epsilon} \xrightarrow{\epsilon \rightarrow +0} \operatorname{pv} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} + i\chi''(\omega) \end{aligned}$$

onde usamos que

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{x \pm i\epsilon} = \operatorname{pv} \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x)$$

permitindo estabelecer a validade de (II.30a)

Similarmente

$$\begin{aligned} \operatorname{Im} \chi(z) &= - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \operatorname{Re} \chi(\omega') \operatorname{Re}[\omega' - z]^{-1}, \\ \operatorname{Re} \chi(z) &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \operatorname{Re} \chi(\omega') \operatorname{Im}[\omega' - z]^{-1}, \\ \text{e } \chi(z) &= - \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \operatorname{Re} \chi(\omega') \left\{ \operatorname{Im}[\omega' - z]^{-1} - i \operatorname{Re}[\omega' - z]^{-1} \right\} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{i\pi} \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - \omega - i\epsilon} = \operatorname{pv} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{i\pi} \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - \omega} + \chi'(\omega) \end{aligned}$$

provando a segunda relação de Kramer e Krönig.

Deve ser notado que a única importante propriedade da função $\chi(\omega)$ usada na demonstração é a de que é uma função regular no semiplano superior; consequentemente, podemos dizer que as relações K-K são uma consequência do princípio de causalidade.

11.2.c — As Regras de Soma (expansão em momentos)

Nesta subseção vamos discutir relações entre a função resposta e as características do sistema, em particular a força viscosa. Usando a fórmula de Cauchy com $z = \omega + is$ e considerando o limite de frequência grande, $|z| \rightarrow \infty$, obtemos

$$\chi(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi'(\omega')}{\omega' - z} \xrightarrow{|z| \rightarrow \infty} -\frac{1}{z} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{M_n}{z^n}, \quad (11.31)$$

onde

$$M_n = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \omega'^n \chi''(\omega') \quad (11.32)$$

são os momentos de ordem n da parte imaginária de χ . As equações (11.32), que vão dar números dependentes das características do sistema são chamadas de regras de soma.

No modelo fenomenológico, na aproximação de Drude, temos

$M_0 = 0$, e $M_{2n} = 0$, já que χ'' é função de ω . Agora

$$\begin{aligned} M_1 &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \omega \chi''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{i\pi} \frac{\gamma \omega'^2 / M}{\left[\omega_0^2 - \omega'^2\right]^2 + (\gamma \omega')^2} = \\ &= \frac{1}{M} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \left\{ \frac{i\omega}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} - \frac{i\omega}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \right\} = \\ &= \frac{1}{M} \oint \frac{dz}{2\pi i} \left\{ \frac{z}{\omega_0^2 - z^2 + iz\gamma} - \frac{z}{\omega_0^2 - z^2 - iz\gamma} \right\} = \frac{1}{M}, \end{aligned}$$

i.e. M_1 é igual à constante de acoplamento.

Mas se calcularmos $M_3, M_5, \dots$, i.e. M_{2n+1} com $n \geq 1$, vemos que todos eles divergem, ou que a expansão acima, para frequências grandes não é válida no modelo de Drude. Isto contraria o fato que

$$\chi(z) = \frac{M^{-1}}{\omega_0^2 - z^2 - iz\gamma} \rightarrow -\frac{M^{-1}}{z^2} \left\{ 1 + O\left(\frac{\omega_0^2 - iz\gamma}{z^2}\right) \right\},$$

e que pode mostra-se (faremos mais adiante usando o teorema flutuação-dissipação) que todos os momentos devem ser finitos e a série convergir.

Podemos intuir a razão desta falha do modelo, foi usada a aproximação de resposta instantânea $-M\gamma\dot{x}(t)$, porém quando a frequência da força de arrastamento é muito grande, e o movimento vai acompanhar esta frequência, é razoável esperar que o meio não vai acompanhar a rápida oscilação da partícula Browniana. Em consequência, γ deve ser uma função da frequência que deve anular-se no limite em que $\omega \rightarrow 0$, aliás mais rapidamente que qualquer potência de ω , de modo a conservar finitos os momento

$$M_n = \frac{1}{M} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{\pi} \omega^n \text{Im} [\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma(\omega)]^{-1}.$$

Isto nos diz que a Eq.(II.15) é a forma geral aceitável para o problema. Se escrevermos

$$\gamma(\omega) = \gamma'(\omega) + i\gamma''(\omega) \quad (\text{II.33})$$

teremos para as componentes ativas e dissipativas de χ

$$\chi'(\omega) = f_\omega \frac{\omega_0^2 - \omega^2 - \omega\gamma''(\omega)}{[\omega_0^2 - \omega^2 - \omega\gamma''(\omega)]^2 + [\omega\gamma'(\omega)]^2}, \quad (\text{II.34a})$$

$$\omega\chi''(\omega) = f_\omega \frac{\omega^2\gamma'(\omega)}{[\omega_0^2 - \omega^2 - \omega\gamma''(\omega)]^2 + [\omega\gamma'(\omega)]^2}, \quad (\text{II.34b})$$

onde f_ω substitui de forma genérica o coeficiente $1/M$ do nosso modelo e é denominado "intensidade do oscilador".

Observemos que como a força viscosa é causal, então $\gamma(z)$ é analítica no semiplano superior e suas componentes real e imaginária satisfazem relações do tipo K-K:

$$\gamma(z) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{i\pi} \frac{\gamma'(\omega')}{\omega' - z}, \quad (\text{II.35})$$

$$\gamma'(\omega) = -pv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\gamma''(\omega')}{\omega' - \omega}, \quad (\text{II.36a})$$

$$\gamma''(\omega) = pv \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\gamma'(\omega')}{\omega' - \omega}, \quad (\text{II.36b})$$

Várias observações podemos fazer sobre as expressões (II.34). A primeira é que a frequência normal (excitação) ω_0 está renormalizada. O zero de $\chi'(\omega)$ não mais corresponde a $\omega = \omega_0$, mas à frequência solução da equação (quando $\chi' = 0$)

$$\omega^2 - \omega\gamma''(\omega) - \omega_0^2 = 0 \quad (\text{II.37})$$

cujas raízes chamaremos de $\tilde{\omega}_0$. A frequência normal pode obter-se a partir da susceptibilidade estática

$$\omega_0^2 = f_0/\chi'(0) \quad (\text{II.38})$$

Ademais, se admitirmos que a função $\omega\gamma'(\omega)$ varia suavemente no entorno de $\tilde{\omega}_0$, podendo usar para $\omega \approx \tilde{\omega}_0$ que $\omega\gamma'(\omega) \approx \tilde{\omega}_0\gamma'(\tilde{\omega}_0)$, e expandindo $\omega\gamma''(\omega)$ em série de potências de $\omega - \tilde{\omega}_0$, obtemos

$$\chi''(\omega) \equiv f_{\omega} \frac{\mathcal{Z}(\tilde{\omega}_0) \tilde{\omega}_0 \tilde{\gamma}'(\tilde{\omega}_0)}{(\tilde{\omega}_0^2 - \omega^2)^2 + [\tilde{\omega}_0 \tilde{\gamma}'(\tilde{\omega}_0)]^2} , \quad (11.39)$$

$$\tilde{\gamma}'(\tilde{\omega}_0) = \mathcal{Z}(\tilde{\omega}_0) \tilde{\gamma}'(\tilde{\omega}_0) , \quad (11.40a)$$

$$\mathcal{Z}^4(\tilde{\omega}_0) = \left[1 + \frac{\partial}{\partial \omega^2} \omega \gamma''(\omega) \right]_{\omega=\tilde{\omega}_0} . \quad (11.40b)$$

Para derivar este resultado temos usado que, de $\tilde{\omega}_0^2 - \tilde{\omega}_0 \gamma''(\tilde{\omega}_0) - \omega_0^2 = 0$, resulta que

$$\tilde{\omega}_0 \gamma''(\tilde{\omega}_0) = \tilde{\omega}_0 - \omega_0^2 \text{ e também escrevendo}$$

$$\Omega = \omega^2 \quad \text{e} \quad \tilde{\Omega}_0 = \tilde{\omega}_0^2 , \text{ que}$$

$$\begin{aligned} \omega \gamma''(\omega) &= \tilde{\omega}_0 \gamma''(\tilde{\omega}_0) + (\Omega - \tilde{\Omega}_0) \frac{\partial}{\partial \Omega} [\omega \gamma''(\omega)]_{\tilde{\omega}_0} + \dots = \\ &= \tilde{\omega}_0 \gamma''(\tilde{\omega}_0) + (\omega + \tilde{\omega}_0)(\omega - \tilde{\omega}_0) \frac{\partial \omega}{\partial \Omega} \frac{\partial}{\partial \omega} [\omega \gamma''(\omega)]_{\tilde{\omega}_0} + \dots = \\ &= \tilde{\omega}_0 \gamma''(\tilde{\omega}_0) + (\omega + \tilde{\omega}_0)(\omega - \tilde{\omega}_0) \frac{1}{2\tilde{\omega}_0} \frac{\partial}{\partial \omega} [\omega \gamma''(\omega)]_{\tilde{\omega}_0} + \dots = \\ &= \tilde{\omega}_0 \gamma''(\tilde{\omega}_0) + (\omega - \tilde{\omega}_0) \frac{\partial}{\partial \omega} [\omega \gamma''(\omega)]_{\tilde{\omega}_0} + O[(\omega - \tilde{\omega}_0)^2] \end{aligned}$$

ou seja

$$\omega \gamma''(\omega) \equiv \tilde{\omega}_0 \gamma''(\tilde{\omega}_0) + (\omega - \tilde{\omega}_0) \frac{\partial}{\partial \omega} [\omega \gamma''(\omega)]_{\tilde{\omega}_0} \equiv \tilde{\omega}_0 \gamma''(\tilde{\omega}_0) + (\omega^2 - \tilde{\omega}_0^2) \frac{\partial}{\partial \omega^2} [\omega \gamma''(\omega)]_{\tilde{\omega}_0}$$

tendo sido usado que $\omega + \tilde{\omega}_0/2\omega \approx 1$ para $\omega \approx \tilde{\omega}_0$.

Graficamente, teremos:

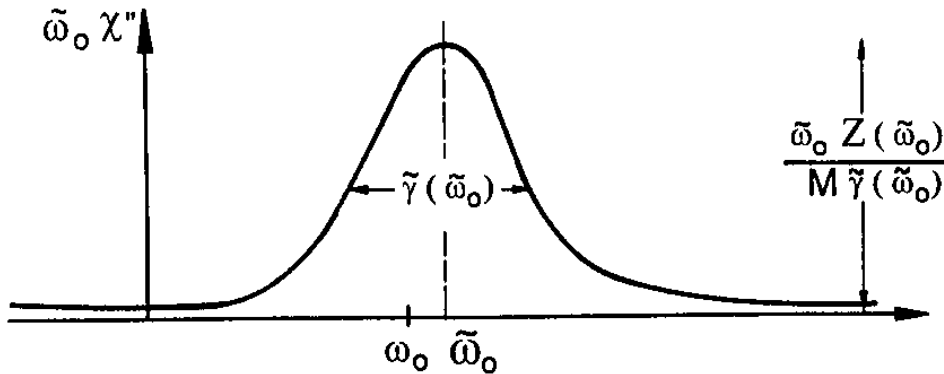


Figura (11.6). Parte imaginária da susceptibilidade na aproximação descrita no texto.

Na figura (II.6), $\tilde{\gamma}(\tilde{\omega}_0)$ é a largura da linha a meia altura da ressonância em $\tilde{\omega}_0$, $\mathcal{Z}(\tilde{\omega}_0)$ é chamada de "intensidade do oscilador" e mede a fração do movimento oscilatório que participa no modo normal. Como $\gamma' > 0$, então $d\omega\gamma''/d\omega^2 < 0$ e $\mathcal{Z} < 1$.

Resumindo, enquanto a função $\omega\gamma'(\omega)$ é uma função de variação suave ao redor da ressonância em $\tilde{\omega}_0$, o contorno da linha de absorção pode ser aproximado por uma Lorentziana com três parâmetros característicos:

- i.) a frequência de ressonância $\tilde{\omega}_0$,
- ii.) a vida média $[\tilde{\gamma}'(\tilde{\omega}_0)]^{-1}$,
- iii.) a intensidade do oscilador $\mathcal{Z}(\tilde{\omega}_0)$.

II.2d- Modos Híbridos (ou oscilações híbridas)

Voltemos para o modelo do oscilador Browniano. Neste caso, temos

$$\gamma(t-t') = \Gamma(t-t')/M = \frac{m}{M} \sum_{j=1}^N \frac{\gamma_j^2}{\omega_j^2} \cos \omega_j(t-t') \quad , \quad (II.41a)$$

$$\gamma'(\omega) = \frac{m}{M} \sum_{j=1}^N \frac{\gamma_j^2}{\omega_j^2} \cdot \frac{\pi}{2} \left\{ \delta(\omega - \omega_j) + \delta(\omega + \omega_j) \right\} \quad ,$$

$$\begin{aligned} \gamma''(\omega) &= \frac{m}{M} \sum_j \frac{\gamma_j^2}{\omega_j^2} \cdot \frac{\pi}{2} \rho_V \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\delta(\omega' + \omega_j) + \delta(\omega' - \omega_j)}{\omega' - \omega} = \\ &= \frac{m}{M} \sum_j \frac{\gamma_j^2}{\omega_j^2} \cdot \frac{\omega}{\omega_j^2 - \omega^2} \quad . \end{aligned} \quad (II.41b)$$

As ressonâncias correspondem às soluções de

$$\omega_0^2 - \omega^2 + \omega \sum_j \frac{m}{M} \frac{\gamma_j^2}{\omega_j^2} \cdot \frac{\omega}{\omega^2 - \omega_j^2} = 0 \quad (II.42)$$

ou

$$(\omega^2 - \omega_0^2) \prod_j (\omega^2 - \omega_j^2) - \omega^2 \sum_j \frac{\Omega_j^2}{N} \prod_{l \neq j} (\omega^2 - \omega_l^2) = 0 \quad (II.43)$$

onde $\Omega_j^2/N = (m\gamma_j^2/M\omega_j^2)$. Evidentemente Eq. (II.43) é de ordem $N+1$ em ω^2 e terá esse número de raízes, $\tilde{\omega}_k^2$, $k = 1, 2, \dots, N+1$ ou ressonâncias em χ'' . Consideremos o caso em que todos os ω_j sejam iguais, assim como os γ_j . A Eq. (II.43) proporciona $N-1$ soluções degeneradas $\omega^2 = \omega_1^2$, e duas soluções híbridas dadas por

$$(\omega^2 - \omega_0^2)(\omega^2 - \omega_1^2) - \omega^2 \Omega_1^2 = 0 \quad (\text{II.44})$$

ou seja

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2}[\tilde{\omega}_0^2 + \omega_1^2] \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\tilde{\omega}_0^2 + \omega_1^2)^2 - 4\omega_1^2\Omega_1^2}, \quad (\text{II.45})$$

onde colocamos

$$\tilde{\omega}_0^2 = \omega_0^2 + \Omega_1^2 \quad (\text{II.46})$$

suponhamos que ω_1 pode ser variada por algum meio, então um gráfico de $\omega_{\pm}$ vs ω_1 é da forma

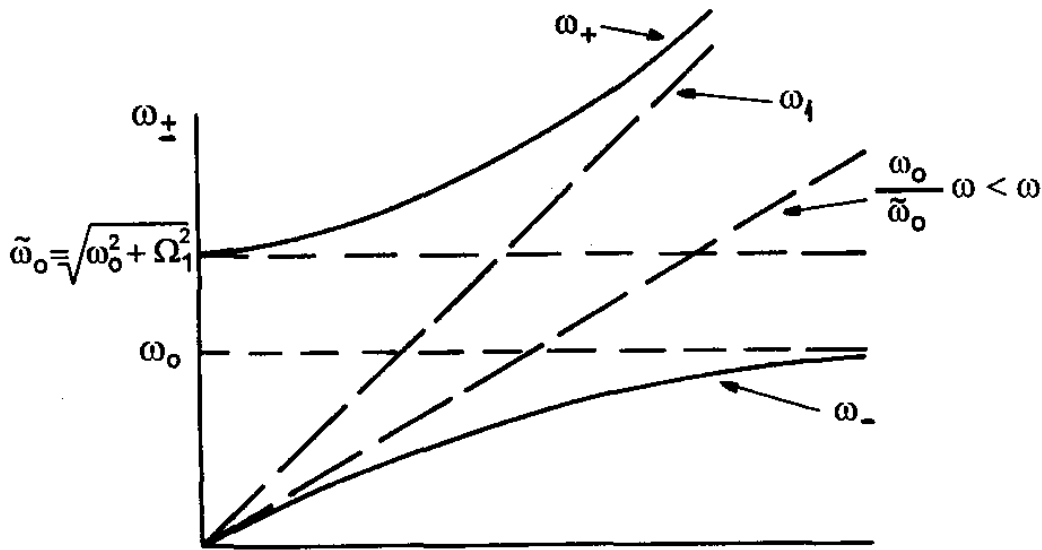


Figura (II.7). As frequências dos modos híbridos.

No limite em que não há interação entre os sistemas $\gamma = 0$, as soluções são os modos normais ω_0 e ω_1 . Para $\gamma \neq 0$ (i.e. $\Omega_1 \neq 0$) as frequências normais, mais precisamente ressonâncias, mostram a mistura (hibridização dos modos puros). Podemos observar que para baixos valores de ω_1 , a ressonância de mais alta frequência ω_+ é especialmente uma vibração do oscilador modificada sua frequência para $\tilde{\omega}_0 = (\omega_0^2 + \Omega_1^2)^{1/2}$, enquanto que a de baixa frequência modificada para $\tilde{\omega}_1^2 = (\omega_0/\tilde{\omega}_0)^2 \omega_1^2$. A relação de frequências $\tilde{\omega}_0/\omega_0$ está ligada à susceptibilidade estática

$$\left(\frac{\tilde{\omega}_0}{\omega_0}\right)^2 = \frac{\omega_0^2 + \Omega_1^2}{\omega_0^2} = 1 + \Omega_1^2 f_0 \chi(0),$$

que no caso óptico é a chamada relação Lydanne-Sachs-Teller (vide, Ch. Kittel, Introduction to Solid State Physics).

Existem múltiplos exemplos deste tipo de hibridização

- modo longitudinal óptico - modo de plasma
- modo ciclotrônico - modo de plasma (modos de magneto-plasma)
- modo transversal óptico - radiação eletromagnética (poláriton)
- modo ciclotrônico - modos acústicos (modos magneto acústicos)
- ...

A frequência de plasma é variada com a concentração de portadores, $\omega_p^2 = 4\pi ne^2/m$, a frequência dos modos ciclotrônicos com a intensidade do campo magnético, $\omega_c = eB/mc$, a da radiação com o comprimento de onda, $\omega = 2\pi c/\lambda$.

Devemos observar novamente que todos os casos correspondem a ressonâncias, i.e. modos de vibração que não são estados mecânico-quânticos estacionários, mas têm um tempo de vida finito. A diferença entre um nodo normal e uma ressonância pode ser caracterizada pela forma da função $\chi''(\omega)$.

a.) No caso de um modo puro χ'' assume a forma de uma função delta de Dirac centrada em ω_0 , enquanto que

b.) No caso de uma ressonância distribui-se em torno de um pico em $\tilde{\omega}_0$, como mostrado nas figuras (II.8a) e (II.8b)

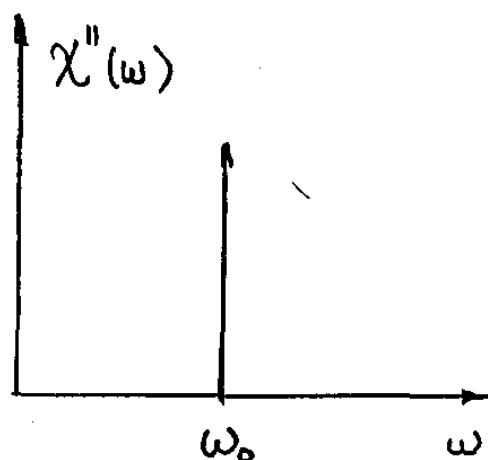


Figura (II.8a). Modo puro

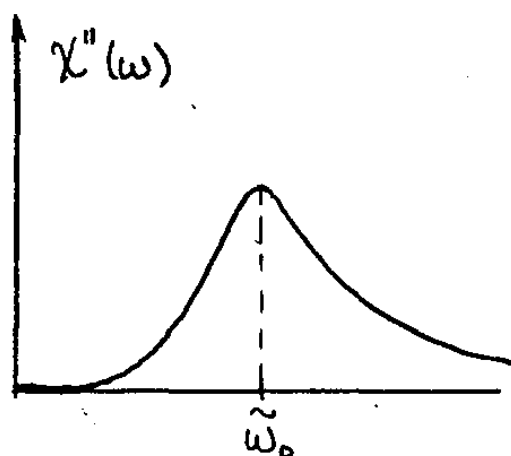


Figura (II.8b). Ressonância

Vejamos um par específico de exemplos de modos híbridos:

1.) *Modos híbridos de fónons TO e fótons (poláriton)*: a relação de dispersão está dada na figura (II.9). Três tipos de onda podem propagar-se neste meio: uma vibração longitudinal mecânica, acompanhada por uma polarização elétrica e com frequência ω_{LO} , a qual, no limite de longos comprimentos de onda que estamos tratando não tem dispersão, e duas excitações transversais com frequências $\omega_{\pm}(k)$, mostrando forte dispersão, e que está composta de vibrações mecânicas e eletromagnéticas. Estes últimos modos híbridos no meio, as ondas polaritônicas, tem o poláriton como quantum de energia de excitação.

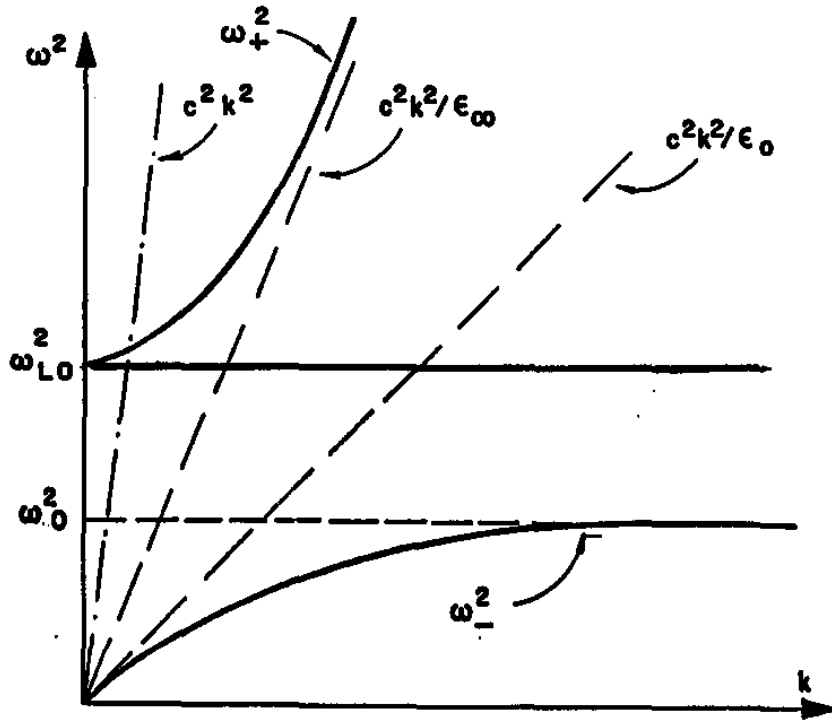


Figura (II.9): Relações de dispersão para o modo óptico consistindo de uma excitação longitudinal ω_{LO} e duas ondas polaritônicas transversais, ω_+ , ω_- .

2.) Modos híbridos de plasma eletrônico e fónons LO: a relação de dispersão está dada na figura (II.10), onde os pontos são obtidos do experimento de espalhamento Raman, do qual mostramos alguns espectros na figura (II.11).

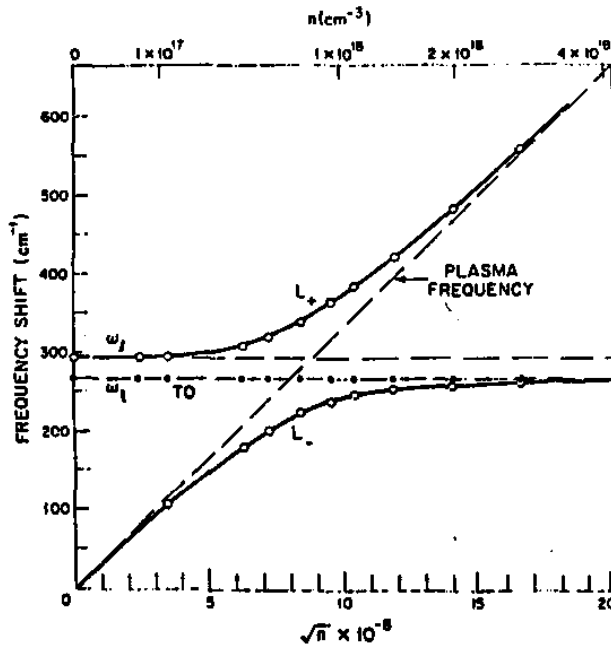


Figura (II.10): Deslocamento de frequência no espalhamento Raman de luz por AsGs dopado tipo n, à temperatura ambiente. n é a concentração de elétrons móveis; círculos cheios, a frequência do fonon TO; círculos abertos, as frequências dos modos híbridos indicados por L_+ e L_- ; as curvas cheias, o resultado do cálculo teórico.

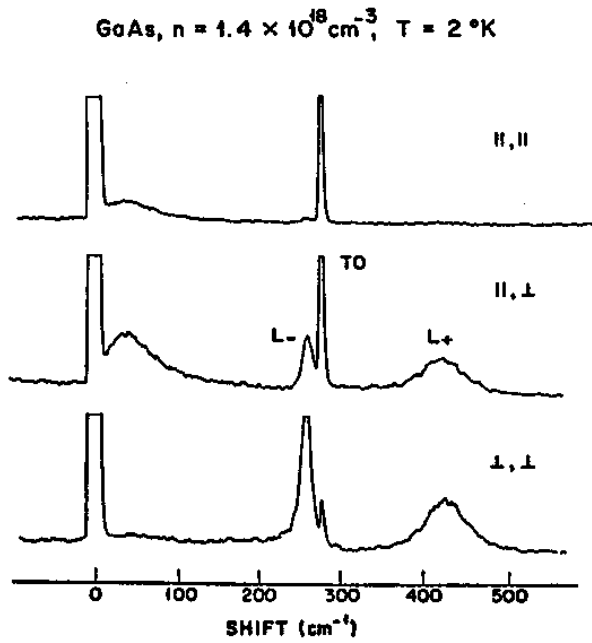


Figura (II.11). Espectros Raman em GaAs a 2K, com $n=1.4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Indicadores II e $\perp$ se referem à polarização da luz incidente e emergente em relação ao planos de espalhamento

Apêndice II.A: Dinâmica de um Oscilador com Interações Bilineares.

Consideremos um oscilador linear interagindo com um “banho” de N osciladores harmônicos, via uma interação bilinear. Sejam x e p a coordenada e momento conjugados do oscilador linear, e Q_j e P_j aqueles dois osciladores do banho, com ω_0 , M , ω_j , m_j as frequências do oscilador, sua massa, as frequências dos osciladores do banho e suas massas respectivamente. A mais, chamaremos de γ_j as constantes de acoplamento, que aparecem na Hamiltoniana total

$$H(x, p; Q, P) = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2} M \omega_0^2 x^2 + \sum_{j=1}^N \left[\frac{P_j^2}{2m_j} + \frac{1}{2} m_j \omega_j^2 \left(Q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} x \right)^2 \right] \quad (\text{IIA.1})$$

As equações clássicas de movimento de acordo com o método de Hamilton são:

$$\dot{x} = \frac{\partial H}{\partial p} = p/M, \quad (\text{IIA.2a})$$

$$\dot{p} = -\frac{\partial H}{\partial x} = -M \omega_0^2 x + \sum_j m_j \gamma_j \left(Q_j - \frac{\gamma_j}{\omega_j^2} x \right), \quad (\text{IIA.2b})$$

$$\dot{Q}_j = \frac{\partial H}{\partial P_j} = P_j/m_j, \quad (\text{IIA.2c})$$

$$\dot{P}_j = -\frac{\partial H}{\partial Q_j} = -m_j \omega_j^2 Q_j + m_j \gamma_j x. \quad (\text{IIA.2d})$$

Consideremos a última equação, que pode ser reescrita na forma

$$\ddot{Q}_j + \omega_j^2 Q_j = \gamma_j x, \quad (\text{IIA.3})$$

e sejam $\ddot{Q}_j(0) = \ddot{Q}_j^0$ e $\dot{Q}_j(0) = \dot{Q}_j^0$ as condições iniciais. A solução mais geral da Eq.(IIA.3) será a superposição da solução da equação homogênea mais uma solução particular da equação inhomogênea contendo o termo de força $\gamma_j x$. A solução da equação homogênea é evidentemente

$$Q_j^0 \cos \omega_j t + (\dot{Q}_j^0 / \omega_j) \sin \omega_j t, \quad (\text{IIA.4})$$

e obtemos a solução particular pelo método da transformada de Laplace. A transformada da Eq.(IIA.3) é

$$(-Z^2 + \omega_j^2) \tilde{Q}_j(Z) = \gamma_j \tilde{x}(Z), \quad (\text{IIA.5})$$

equação que pode ser reescrita como

$$\tilde{Q}_j(Z) = \gamma_j \tilde{x}(Z) [\omega_j^2 - Z^2]^{-1} = \gamma_j \tilde{x}(Z) \frac{1}{2\omega_j} \{ [\omega_j - Z]^{-1} + [\omega_j + Z]^{-1} \}, \quad (\text{IIA.6})$$

e anti-transformando

$$\begin{aligned} Q_j(t) &= (\gamma_j / 2\omega_j) \int \frac{dz}{2\pi} e^{-itz} \int_0^t dt' e^{it'z} x(t') \{ [\omega_j - Z]^{-1} + [\omega_j + Z]^{-1} \} = \\ &= (\gamma_j / 2\omega_j) \int_0^t dt' x(t') [e^{i(t-t')\omega_j} - e^{-i(t-t')\omega_j}] = \\ &= (\gamma_j / \omega_j) \int_0^t dt' x(t') \sin[\omega_j(t-t')] \end{aligned} \quad (\text{IIA.7})$$

Integrando por partes, obtemos

$$Q_j(t) = (\gamma_j / \omega_j^2) [x(t) - x(0) \cos \omega_j t] - (\gamma_j / \omega_j^2) \int_0^t dt' \dot{x}(t') \cos[\omega_j(t-t')], \quad (\text{IIA.8})$$

e somando a Eq(IIA.8) com a solução homogênea, podemos escrever

$$\begin{aligned} Q_j(t) - (\gamma_j / \omega_j^2) x(t) &= [Q_j^0 - (\gamma_j / \omega_j^2) x(0)] \cos \omega_j t + (\dot{Q}_j^0 / \omega_j) \sin \omega_j t - \\ &\quad - (\gamma_j / \omega_j^2) \int_0^t dt' \dot{x}(t') \cos[\omega_j(t-t')] \end{aligned} \quad (\text{IIA.9})$$

Substituindo a Eq. (IIA.9) na Eq. (IIA.2b), resulta

$$\dot{p} = -M\omega_0^2 x - \int_0^t dt' \Gamma(t-t') \dot{x}(t') + f(t), \quad (\text{IIA.10})$$

onde temos definido

$$\Gamma(t-t') = \sum_{j=1}^N (m_j \gamma_j^2 / \omega_j^2) \cos[\omega_j(t-t')], \quad (\text{IIA.11})$$

e

$$f(t) = \sum_{j=1}^N m_j \gamma_j \left[Q_j^0 - (\gamma_j / \omega_j^2) x(0) \right] \cos \omega_j t + \sum_{j=1}^N (m_j \gamma_j^2 / \omega_j^2) \dot{Q}_j^0 \sin \omega_j t. \quad (\text{IIA.12})$$

A equação de movimento (IIA.10) é uma equação integro-diferencial com uma forma peculiar: podemos observar um termo que nos lembra das força tipo de atrito, i.e., linear com a velocidade da partícula, mas que não é instantânea, e sim dependente da história do comportamento do sistema até o instante t . Ou seja, é um termo com memória. O último termo depende do estado inicial do banho de osciladores; assim, a integração destas equações mecânicas de movimento não é um processo de realização factível, como seria calcular a órbita de uma satélite ou o movimento de uma bola de sinuca, já que não há maneira de achar as posições e velocidades de todas as partículas do sistema, i.e., o estado dinâmico inicial do sistema é inacessível. Ademais, e intimamente ligado a este último fato, o comportamento do sistema não é reprodutível: se repetirmos o experimento, o sistema haverá de comportar-se, no nível estritamente microscópico, em forma diferente, já que, é claro, não temos controle sobre o estado dinâmico inicial. Assim, devemos deistir de procurar descrever o movimento detalhado da partícula no fluido (o chamado movimento Browniano), e concentrar nossa atenção numa descrição mais “grosseira” e modesta, restringindo-nos a determinar propriedades do movimento microscópico, que, aliás, é aquele ao qual temos acesso experimental, já que num experimento se obtém medidas macroscópicas.

Assim, não possuindo uma especificação precisa (a informação incompleta) do estado inicial do sistema, precisamos recorrer à introdução de hipóteses adicionais de caráter não mecânico, na forma de hipóteses estatísticas sobre o comportamento da força $f(t)$, que então passa a ser referida como força randômica ou “ruído”.

Bibliografia — Capítulo II

1. Martin P.C., “Measurements and Correlation Functions”, em *Many-Body Physics*, editado por C. Dewitt e R. Balian (Gordon and Breach, New York, 1968), pp. 37-136, e referências nele.
2. Foster D. *Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry, and Correlation Functions* (Benjamin, Readings, MA, 1975).
3. Kadanoff L.P., Martin P.C., *Annals of Physics* **24**, 419 (1963).

Capítulo III

Teoria da Função Resposta: Tratamento Formal e Rigoroso.

"La realidad no es dato, algo dado, regalado — sino que es la construcción que el hombre hace con el material dado".

*Jose Ortega y Gasset: En Torno a Galileo
(Revista de Occidente, Madrid, 1956).*

III.1.) Teoria Formal

Vamos fazer um tratamento rigoroso das funções de correlação (susceptibilidades generalizadas) que tratamos desde um ponto de vista fenomenológico no capítulo anterior.

Começaremos por discutir em termos de teoria de perturbação os efeitos de aplicar uma perturbação externa fraca sobre um sistema quântico inicialmente num estado estacionário. Num certo instante de tempo t_0 , o sistema estará descrito por uma função de onda $\Psi(t_0)$ satisfazendo a equação de Schrödinger,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = H_0 \Psi \quad (\text{III.1})$$

onde H_0 é o Hamiltoniano do sistema que suporemos que não depende explicitamente do tempo. A partir do instante t_0 aplica-se uma perturbação externa $\mathcal{F}$, que acopla-se a uma propriedade observável A do sistema. Admitiremos que a forma do Hamiltoniano de perturbação é

$$H'(t) = - \int d^3r \mathcal{F}(\vec{r}, t) A(\vec{r}) \quad (\text{III.2})$$

onde $\mathcal{F}(t) = -\delta H / \delta A$ é uma força generalizada. [A pode ser a densidade de magnetização e $\mathcal{F}$ um campo magnético; no caso do oscilador do capítulo anterior, A é o deslocamento e $\mathcal{F}$ a força mecânica aplicada].

Calcularemos agora o valor médio do observável A , i.e.

$$\overline{A(\vec{r}, t)} = \langle \Phi(t) | A(\vec{r}) | \Phi(t) \rangle, \quad (\text{III.3})$$

onde $\Phi(t)$ é a função de estado ao instante t , satisfazendo a equação de evolução

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(t) = [H_0 + H'(t)]\Phi(t), \quad (III.4)$$

e $A(\vec{r})$ é o operador Hermitiano associado ao observável na descrição de Schrödinger. Para tal fim, postularemos que existe um operador $U(t, t_0)$ tal que produz a solução formal da equação de Schrödinger, Eq (III.4), dada a função de onda ao tempo t_0 , tal que

$$\Phi(t) = U(t, t_0)\Phi(t_0) \quad (III.5)$$

Substituindo na Eq.(III.4), obtemos que o operador U deve satisfazer a equação

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial U(t, t_0)}{\partial t} = H U(t, t_0) \\ U(t_0, t_0) = 1 \end{cases} \quad (III.6a)$$

Este operador é unitário, de fato se tomarmos a adjunta da Eq. (III.6a), obtemos

$$-i\hbar \frac{\partial U^\dagger}{\partial t} = U^\dagger H \quad (III.6b)$$

multiplicando (III.6a) à esquerda por $U^\dagger$ e (III.6b) à direita por U , e subtraindo as duas equações resultantes, vemos que

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U^\dagger U = i\hbar U^\dagger \frac{\partial U}{\partial t} + i\hbar \frac{\partial U^\dagger}{\partial t} U = 0. \quad (III.7)$$

A Eq. (III.7) indica que $U^\dagger U$ é independente do tempo e como $U(t_0, t_0) = 1 = U^\dagger(t_0, t_0)$, então, $UU^\dagger = 1$ e como consequência $U^\dagger = U^{-1}$ e U é unitário.

A solução de (III.6) pode ser obtida por um processo iterativo. Integrando-a em relação a t , obtemos

$$U(t, t_0) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') U(t', t_0). \quad (III.8)$$

Substituindo no integrando $U(t', t_0)$ pelo valor dado por (III.8) resulta

$$U(t, t_0) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') \left\{ 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^{t'} dt'' H(t'') U(t'', t_0) \right\} \quad (III.9)$$

e repetindo o processo indefinidamente, obtemos

$$\begin{aligned}
 U(t, t_0) &= 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' H(t') + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt' H(t') \int_{t_0}^{t'} dt'' H(t'') + \\
 &+ \dots + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^n \int_{t_0}^t dt_1 H(t_1) \int_{t_0}^{t_1} dt_2 H(t_2) \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n H(t_n) + \dots \\
 &\equiv 1 + U_1(t, t_0) + U_2(t, t_0) + \dots + U_n(t, t_0) + \dots
 \end{aligned} \tag{III.10}$$

Temos formalmente calculada a função

$$\Phi(t) = \Phi(t_0) + U_1 \Phi(t_0) + U_2 \Phi(t_0) + \dots, \tag{III.11}$$

e consequentemente podemos achar o valor médio do observável $A(\vec{r})$ ao tempo t_0 . Não obstante é preferível um tratamento ligeiramente diferente consistente em usar a chamada descrição (ou representação) de interação.

Definamos um operador $U'(t, t_0)$ tal que

$$U(t, t_0) = U_0(t, t_0) U'(t, t_0) \tag{III.12}$$

com $U_0(t, t_0)$ sendo solução de

$$i\hbar \frac{\partial U_0}{\partial t} = H_0 U_0 \tag{III.13}$$

a qual é

$$U(t, t_0) = \exp\left\{\frac{1}{i\hbar}(t - t_0)H_0\right\} \tag{III.14}$$

Então

$$i\hbar \frac{\partial U}{\partial t} = i\hbar (\dot{U}_0 U' + U_0 \dot{U}') = (H_0 + H') U_0 U'$$

ou seja

$$i\hbar \frac{\partial U'(t, t_0)}{\partial t} = \{U_0^\dagger(t, t_0) H'(t) U_0(t, t_0)\} U'(t, t_0) \equiv \tilde{H}(t) U'(t, t_0), \tag{III.15}$$

onde definimos

$$\tilde{H}(t) = U_0^\dagger(t, t_0) H'(t) U_0(t, t_0) \tag{III.16}$$

A solução de (III.15) pelo método iterativo é

$$U'(t, t_0) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt \tilde{H}(t') + \left(\frac{1}{i\hbar}\right)^2 \int_{t_0}^t dt \tilde{H}(t') \int_{t_0}^{t'} dt'' \tilde{H}(t'') + \dots, \tag{III.17}$$

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

Finalmente temos que

$$\Phi(t) = e^{\frac{1}{i\hbar}(t-t_0)H_0} \{1 + U'_{(1)} + U'_{(2)} + \dots\} \Phi(t_0) \quad (\text{III.18})$$

que substituída em (III.3) proporciona que

$$\begin{aligned} \overline{A(\bar{r}, t)} &= \langle \Phi(t_0) | U'^+(t, t_0) U_0^+(t, t_0) A(\bar{r}) U_0(t, t_0) U'(t, t_0) | \Phi(t_0) \rangle = \\ &= \langle \Phi(t_0) | U'^+(t, t_0) \tilde{A}(\bar{r}, t) U'(t, t_0) | \Phi(t_0) \rangle \end{aligned} \quad (\text{III.19})$$

com $\tilde{A}(t) = U_0^+(t, t_0) A U_0(t, t_0)$

Expandindo U' de acordo a (III.17) obtemos que

$$\langle \tilde{A}(\bar{r}, t) \rangle = \langle \tilde{A}(\bar{r}, t) \rangle_0 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \langle \tilde{A}(\bar{r}, t) \tilde{H}'(t') - \tilde{H}'(t') \tilde{A}(\bar{r}, t) \rangle_0 + \dots$$

onde $\langle \dots \rangle_0 = \langle \Phi(t_0) | \dots | \Phi(t_0) \rangle$.

Substituindo a expressão por H' e até primeira ordem na interação — a *aproximação linear* — obtemos

$$A(\bar{r}, t) - \bar{A}_0(\bar{r}) = -\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \int d^3r' \langle \Phi(t_0) | [\tilde{A}(\bar{r}, t), \tilde{A}(\bar{r}', t')] \Phi(t_0) \rangle \mathcal{F}(\bar{r}', t'). \quad (\text{III.20})$$

Notemos que esta expressão depende do estado microscópico inicial do sistema $|\Phi(t_0)\rangle$ enquanto que sua preparação inicial está fixada pelo conjunto de variáveis termodinâmicas que caracterizam o estado macroscópico. Assim, para ligar nosso cálculo com os resultados observáveis devemos proceder a introduzir o algoritmo de Gibbs, i.e., a mecânica estatística. O resultado da Eq.(III.20) pode ser considerado como o correspondente a uma réplica do ensemble de Gibbs; seja agora $|\Phi^{(j)}(t_0)\rangle$ o estado mecânico quântico (microscópico) que caracteriza a j -ésima réplica, então, introduzimos a média estatística

$$\langle A(\bar{r}) | t \rangle - \langle A(\bar{r}) \rangle_0 = -\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \int d^3r' \sum_j P_j \langle \Phi^{(j)}(t_0) | [\tilde{A}(\bar{r}, t), \tilde{A}(\bar{r}', t')] \Phi^{(j)}(t_0) \rangle \mathcal{F}(\bar{r}', t') \quad (\text{III.21})$$

onde P_j é o peso estatístico da j -ésima réplica no ensemble correspondente.

Consideremos um sistema orto-normal completo $\{|n\rangle\}$ no espaço de Hilbert de estados do sistema. Assim,

$$\begin{aligned} |\Phi^{(i)}(t_0)\rangle &= \sum_n a_n^{(i)}(t_0) |n\rangle \text{ e} \\ \langle A(\vec{r})|t\rangle - \langle A(\vec{r})\rangle_0 &= -\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \int d^3r' \sum_{nn'} P_j a_n^{(i)*}(t_0) a_{n'}^{(i)}(t_0) \langle n | [\tilde{A}(\vec{r}, t), \tilde{A}(\vec{r}', t')] | n' \rangle \mathcal{F}(\vec{r}', t'). \end{aligned} \quad (\text{II.22})$$

Porém, dos resultados derivados na construção da mecânica estatística de equilíbrio, temos que

$$\sum_j P_j a_n^{(j)*}(t_0) a_{n'}^{(j)}(t_0) = \langle n | \rho | n' \rangle$$

onde ρ é o operador estatístico associado ao ensemble de Gibbs, correspondente ao estado inicial de preparação ao tempo t_0 , quando em equilíbrio com os reservatórios do caso. Assim,

$$\langle A(\vec{r})|t\rangle - \langle A(\vec{r})\rangle_0 = -\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \int d^3r' \sum_{nn'} \langle n | [\tilde{A}(\vec{r}, t), \tilde{A}(\vec{r}', t')] | n' \rangle \langle n' | \rho | n \rangle \mathcal{F}(\vec{r}', t'). \quad (\text{III.23})$$

Mas sendo o sistema de base orto-normal completo, temos que $\sum_n |n\rangle \langle n| = 1$, e então

$$\begin{aligned} \langle A(\vec{r})|t\rangle - \langle A(\vec{r})\rangle_0 &= -\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \int d^3r' \sum_n \langle n | [\tilde{A}(\vec{r}, t), \tilde{A}(\vec{r}', t')] \rho | n \rangle \mathcal{F}(\vec{r}', t') = \\ &= -\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \int d^3r' \text{Tr} \{ [\tilde{A}(\vec{r}, t), \tilde{A}(\vec{r}', t')] \rho \} \mathcal{F}(\vec{r}', t'), \end{aligned} \quad (\text{III.24})$$

onde, expresso em termos do traço, temos independência da escolha da base no espaço de Hilbert de estados do sistema. Observemos que definimos

$$\langle A(\vec{r})\rangle_0 = \sum_j P_j \langle \Phi^{(j)}(t_0) | \tilde{A}(\vec{r}, t) | \Phi^{(j)}(t_0) \rangle = \text{Tr} \{ A(\vec{r}) \rho \}$$

que é independente do tempo e na maioria dos casos é uma quantidade nula.

A expressão no traço depende de t e t' ; mostraremos que de fato a dependência é em $t-t'$. Usando a Eq.(III.14), temos que

$$\begin{aligned} \text{Tr} \left\{ \left[\tilde{A}(\vec{r}, t), \tilde{A}(\vec{r}, t') \right] \rho \right\} &= \text{Tr} \left\{ e^{-\frac{1}{i\hbar}(t-t_0)H_0} A(\vec{r}) e^{\frac{1}{i\hbar}(t-t_0)H_0} e^{-\frac{1}{i\hbar}(t'-t_0)H_0} A(\vec{r}') e^{\frac{1}{i\hbar}(t'-t_0)H_0} \rho \right\} = \\ &= \text{Tr} \left\{ e^{-\frac{1}{i\hbar}(t-t')H_0} A(\vec{r}) e^{\frac{1}{i\hbar}(t-t')H_0} A(\vec{r}') \rho \right\} \end{aligned}$$

onde usamos que ρ comuta com H_0 , e a propriedade de invariância por permutação cíclica de operadores no cálculo do traço. Demonstramos assim que a dependência é em $t-t'$.

Em continuação, introduzimos as definições

$$\chi''(\vec{r}, \vec{r}'; t - t') = \frac{1}{2\hbar} \text{Tr} \left\{ \left[\tilde{A}(\vec{r}, t), \tilde{A}(\vec{r}', t') \right] \rho \right\}, \quad (\text{III.25a})$$

$$\chi(\vec{r}, \vec{r}'; t - t') = 2i\Theta(t - t')\chi''(\vec{r}, \vec{r}'; t - t') \quad (\text{III.25b})$$

onde $\Theta(t - t')$ é a função degrau de Heaviside e, a mais, suporemos aplicação adiabática da perturbação no passado remoto, i.e., tomamos $t_0 \rightarrow -\infty$

Desta forma, obtemos que

$$\begin{aligned} \langle A(\vec{r}) \rangle_t - \langle A(\vec{r}) \rangle_0 &= 2i \int d^3r' \int_{-\infty}^t \chi''(\vec{r}, \vec{r}'; t - t') \mathcal{F}(\vec{r}', t') = \\ &= \int d^3r' \int_{-\infty}^{\infty} \chi(\vec{r}, \vec{r}'; t - t') \mathcal{F}(\vec{r}', t') \end{aligned} \quad (\text{III.26})$$

onde, evidentemente, a última linha define a susceptibilidade generalizada $\chi(\vec{r}, \vec{r}'; t - t')$

Com esta definição de χ [dada explicitamente pelas Eqs.(III.25)], e levando em conta que a função degrau de Heaviside tem a representação integral

$$\Theta(\tau) = \lim_{s \rightarrow +0} i \int \frac{d\omega''}{2\pi} \frac{e^{-i\omega''\tau}}{\omega'' + is},$$

obtemos

$$\begin{aligned}
 \chi(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau 2i\Theta(\tau) \chi(\vec{r}, \vec{r}'; \tau) e^{i\omega\tau} \\
 &= 2i \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega''}{2\pi} \chi(\vec{r}, \vec{r}'; \tau) \frac{e^{i(\omega - \omega'')\tau}}{\omega'' + i\epsilon} = \\
 &= - \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{2\pi} \chi(\vec{r}, \vec{r}'; \tau) \frac{e^{i\omega'\tau}}{\omega - \omega' + i\epsilon} = \\
 &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\vec{r}, \vec{r}'; \omega')}{\omega' - \omega - i\epsilon}.
 \end{aligned}
 \tag{III.27}$$

Suponhamos a mais que a dependência em $\vec{r}$ e $\vec{r}'$ se dá na forma $\vec{r} - \vec{r}'$, e introduzimos a transformada de Fourier espacial

$$\chi(\vec{k}; \omega) = \int d^3r \chi(\vec{r} - \vec{r}'; \omega) e^{-i\vec{k}(\vec{r} - \vec{r}')}$$

etc
Assim

$$\chi(\vec{k}; \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\vec{k}; \omega')}{\omega' - \omega - i\epsilon} \tag{III.28}$$

Temos suposto até aqui que a grandeza A é escalar; na generalidade dos casos é um tensor e assim χ terá características tensoriais, i.e.

$$\begin{aligned}
 &\chi_{\mu\nu}(\vec{r} - \vec{r}'; t - t') \text{ ou } \chi_{\mu\nu}(\vec{k}; \omega) \\
 &\chi''_{\mu\nu}(\vec{r} - \vec{r}'; t - t') \text{ ou } \chi''_{\mu\nu}(\vec{k}; \omega)
 \end{aligned}$$

Vejamos algumas propriedades de simetria destes tensores

- i.) Como χ'' é um comutador, resulta antissimétrica pelo intercâmbio

$$\vec{r} \leftrightarrow \vec{r}', t \leftrightarrow t', \mu \leftrightarrow \nu$$

$$\chi''_{\mu\nu}(\vec{r}, \vec{r}'; t - t') = -\chi''_{\nu\mu}(\vec{r}', \vec{r}; t' - t), \tag{III.29a}$$

o que implica que

$$\chi''_{\mu\nu}(\vec{k}; \omega) = -\chi''_{\nu\mu}(-\vec{k}; -\omega)$$

- ii.) Sendo χ'' comutador de operadores hermitianos

$$[\chi''_{\mu\nu}(\bar{r}, \bar{r}'; t - t')]^* = -\chi''_{\mu\nu}(\bar{r}, \bar{r}'; t - t'),$$

ou seja que $\chi''(\bar{r}, \bar{r}'; t - t')$ é imaginário puro. Por outro lado,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2i} [\chi_{\mu\nu}(\bar{k}; \omega) - \chi_{\mu\nu}^*(\bar{k}; \omega)] &= \text{Im } \chi(\bar{k}; \omega) = \\ &= \frac{1}{2i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \int d^3R \int d\tau \chi''(\bar{R}, \tau) \left[\frac{e^{-i(\bar{k}\bar{R} - \omega'\tau)}}{\omega' - \omega - i\epsilon} + \frac{e^{i(\bar{k}\bar{R} - \omega'\tau)}}{\omega' - \omega + i\epsilon} \right] \\ &= \frac{1}{2i} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \int d^3R \int d\tau e^{-i(\bar{k}\bar{R} - \omega'\tau)} \left[\frac{\chi''_{\mu\nu}(\bar{R}, \tau)}{\omega' - \omega - i\epsilon} + \frac{\chi''_{\mu\nu}(-\bar{R}, -\tau)}{\omega' - \omega + i\epsilon} \right]. \end{aligned}$$

Porém, $\chi''_{\mu\nu}(-\bar{R}, -\tau) = -\chi''_{\mu\nu}(\bar{R}, \tau)$ e então para os elementos diagonais $\nu = \mu$, a parte principal da integral cancela e

$$\text{Im } \chi_{\mu\mu}(\bar{k}, \omega) = \chi''_{\mu\mu}(\bar{k}, \omega), \quad (\text{III.29b})$$

• iii.) Combinando (i) e (ii) obtemos

$$[\chi''_{\mu\nu}(\bar{r}, \bar{r}'; \omega)]^* = -\chi''_{\nu\mu}(\bar{r}, \bar{r}', -\omega) = \chi''_{\mu\nu}(\bar{r}, \bar{r}', \omega). \quad (\text{III.29c})$$

Se χ'' é espacialmente invariante e isótropo, i.e., $\chi''_{\mu\mu}(|\bar{r} - \bar{r}'|, \omega)$ então é real (como provamos) e ímpar na frequência. Em geral $\chi''_{\mu\nu}(\bar{r}, \bar{r}', \omega)$ não precisa ser real.

Se A_i troca em $\epsilon_i A_i$ $\epsilon_i = \pm 1$ num processo de inversão temporal, então

$A_i A_j \rightarrow \epsilon_i \epsilon_j A_i A_j$ e, com Θ sendo o operador de inversão temporal, segue-se

que

$$\begin{aligned} \Theta \chi_{ij}(\bar{r}, \bar{r}'; t - t') &= \frac{1}{2\hbar} \langle [\Theta A_i \Theta^{-1}, \Theta A_j \Theta^{-1}] \rangle = \\ &= \frac{1}{2\hbar} \epsilon_i \epsilon_j \langle [A_j(-t'), A_i(-t)] \rangle = \\ &= \frac{1}{2\hbar} (-\epsilon_i \epsilon_j) \langle [A_i(t' - t), A_j] \rangle = -\epsilon_i \epsilon_j \chi''_{ji}(t - t') \end{aligned}$$

Deste resultado

$$\Theta \chi_{ij}(\bar{r}, \bar{r}'; \omega) = -\epsilon_i \epsilon_j \chi''_{ji}(\bar{r}, \bar{r}'; -\omega) \quad (\text{III.29d})$$

Isto implica que se A_i e A_j tem a mesma mudança de sinal sob o processo de inversão temporal, χ''_{ij} é ímpar em ω , real e simétrico pela mudança $i \leftrightarrow j$, $\bar{r} \leftrightarrow \bar{r}'$. Se A_i e A_j têm

mudança diferente de sinal, então χ_{ij}'' é par em ω , imaginário e antissimétrico ($\epsilon = +1$ para densidade de massa e de energia, posições, campos elétricos; $\epsilon = -1$ para momento, spin, campos magnéticos).

Simetrias adicionais podem ser derivadas para os casos de invariâncias rotacionais, por reflexões, etc.

• iv.) χ'' está relacionada com a dissipação. Para mostrar isto, calcularemos a variação no valor médio do Hamiltoniano,

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}E(t) &= \frac{d}{dt} \text{Tr}\{H(t)\rho(t)\} = \\ &= \text{Tr}\left\{\frac{\partial H(t)}{\partial t}\rho(t)\right\} + \text{Tr}\left\{H(t)\frac{\partial \rho(t)}{\partial t}\right\}\end{aligned}$$

onde $\rho(t)$ é o operador estatístico na presença da perturbação, i.e

$$\begin{aligned}\rho(t) &= \sum_j P_j |\Phi^{(j)}(t)\rangle \langle \Phi^{(j)}(t)| = \\ &= \sum_j P_j U_0(t, t_0) U'(t, t_0) |\Phi^{(j)}(t_0)\rangle \langle \Phi^{(j)}(t_0)| U'^+(t, t_0) U_0^+(t, t_0) .\end{aligned}$$

Também

$$\text{Tr}\left\{H(t)\frac{\partial \rho(t)}{\partial t}\right\} = \text{Tr}\left\{H(t)\frac{1}{i\hbar}[\rho(t), H(t)]\right\} = \text{Tr}\left\{\rho(t)\frac{1}{i\hbar}[H(t), H(t)]\right\} = 0$$

onde usamos a equação de Liouville e a propriedade de invariância por permutações cíclicas do traço. Assim

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}E(t) &= \text{Tr}\left\{\frac{\partial H(t)}{\partial t}\rho(t)\right\} = \text{Tr}\left\{\frac{\partial H'(t)}{\partial t}\rho(t)\right\} \\ &= \text{Tr}\left\{\frac{\partial H'(t)}{\partial t}U_0(t, t_0)U'(t, t_0)\rho U'^+(t, t_0)U_0^+(t, t_0)\right\} \\ &= -\text{Tr}\left\{\int d^3r A(\vec{r}) \frac{\partial \mathcal{F}(\vec{r}, t)}{\partial t} U_0(t, t_0)U'(t, t_0)\rho U'^+(t, t_0)U_0^+(t, t_0)\right\} \\ &= \int d^3r \text{Tr}\{U'(t)\tilde{A}(\vec{r}, t)U'^+(t)\rho\} \frac{\partial \mathcal{F}(\vec{r}, t)}{\partial t}\end{aligned}\tag{III.30}$$

onde usamos a expressão acima para $\rho(t)$ e o fato de que

$$\sum_j P_j |\Phi^{(j)}(t_0)\rangle \langle \Phi^{(j)}(t_0)| = \rho$$

i.e., o valor inicial de equilíbrio do sistema não perturbado com os reservatórios; a mais o potencial de perturbação foi tomado na forma dada pela Eq.(III.2)

Usando que

$$U'(t) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \tilde{H}'(t') + \dots,$$

tomaremos a aproximação linear, aditimos que $\langle A(\vec{r}) \rangle_0 = 0$, e considerando um campo externo da forma

$$\tilde{\mathcal{F}}(\vec{r}, t) = \tilde{\mathcal{F}}_0(\vec{r}) \cos \omega t = \frac{1}{2} \tilde{\mathcal{F}}_0(\vec{r}) [e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}] \quad (\text{III.31})$$

obtemos

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= - \sum_{\mu} \int d^3r \langle A(\vec{r}) t \rangle_{i\omega} \frac{1}{2} \tilde{\mathcal{F}}_{0\mu}(\vec{r}) [e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}] = \\ &= - \sum_{\mu\nu} \int d^3r \int d^3r' \int dt' \chi_{\mu\nu}(\vec{r}, \vec{r}'; t - t') \frac{1}{4} \tilde{\mathcal{F}}_{0\mu}(\vec{r}) \tilde{\mathcal{F}}_{0\nu}(\vec{r}')_{i\omega} [e^{i\omega t'} - e^{-i\omega t'}] [e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}] = \\ &= - \sum_{\mu\nu} \int d^3r \int d^3r' \int \frac{d\Omega}{2\pi} \chi_{\mu\nu}(\vec{r}, \vec{r}'; \Omega) \frac{1}{4} \tilde{\mathcal{F}}_{0\mu} \tilde{\mathcal{F}}_{0\nu} i\omega \int dt' e^{-i\Omega(t-t')} [e^{i\omega t'} - e^{-i\omega t'}] [e^{i\omega t} - e^{-i\omega t}] = \\ &= - \sum_{\mu\nu} \int d^3r \int d^3r' i\omega \frac{1}{4} \tilde{\mathcal{F}}_{0\mu} \tilde{\mathcal{F}}_{0\nu} \left\{ \chi_{\mu\nu}(\vec{r}, \vec{r}'; -\omega) (e^{2i\omega t} - 1) - \chi_{\mu\nu}(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) (e^{-2i\omega t} - 1) \right\} \quad (\text{III.32}) \end{aligned}$$

Finalmente, tomando o valor médio temporal em (III.32), obtemos

$$\frac{dE}{dt} = - \frac{i\omega}{4} \int d^3r \int d^3r' \tilde{\mathcal{F}}_0(\vec{r}) \tilde{\mathcal{F}}_0(\vec{r}') \chi(\|\vec{r} - \vec{r}'\|; \omega) - \frac{i\omega}{4} \int d^3r \int d^3r' \tilde{\mathcal{F}}_0(\vec{r}) \tilde{\mathcal{F}}_0(\vec{r}') \chi(\|\vec{r} - \vec{r}'\|; -\omega). \quad (\text{III.33})$$

Como χ'' é antissimétrica em ω e χ' é simétrica já que

$$\begin{aligned} \chi'(\|\vec{r} - \vec{r}'\|; -\omega) &= p.v \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\|\vec{r} - \vec{r}'\|; \omega')}{\omega' + \omega} = \\ &= p.v \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\|\vec{r} - \vec{r}'\|; -\omega')}{-\omega' + \omega} = \\ &= p.v \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\|\vec{r} - \vec{r}'\|; \omega')}{\omega' - \omega} = \chi'(\vec{r}, \vec{r}'; \omega), \end{aligned}$$

onde usamos a relação de Kramer-Krönig a ser derivada mais adiante, vide Eq (III.39), resulta [vide Eq.(III.28)]

$$\frac{d\bar{E}}{dt} = \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' \quad \bar{\mathcal{F}}(\bar{r}) \bar{\mathcal{F}}(\bar{r}') \quad \omega \bar{\chi}''(\bar{r}, \bar{r}'; \omega). \quad (\text{III.34})$$

Suponhamos que o sistema seja translacionalmente invariante e isotrópico, então χ depende da diferença $|\bar{r} - \bar{r}'|$, e usando ondas planas $\mathcal{F}_0(\bar{r}) = \mathcal{F}_0 e^{i\bar{k} \cdot \bar{r}}$, obtemos

$$\frac{d\bar{E}}{dt} = \frac{\bar{\mathcal{F}}_0 \cdot \bar{\mathcal{F}}_0^*}{2} \omega \bar{\chi}''(\bar{k}; \omega) \quad (\text{III.35})$$

$$\text{onde } \chi''(\bar{k}, \omega) = \int d^3r \chi''(|\bar{r} - \bar{r}'|; \omega) e^{i\bar{k} \cdot (\bar{r} - \bar{r}')} \quad (\text{III.36})$$

A menos que o sistema seja um amplificador (o que não é possível no regime linear que estamos considerando), devemos ter que $\omega \chi''(\bar{k}, \omega) \geq 0$, i.e., absorve energia do campo externo. As relações de Kramer-Krönig a que nos referimos em Capítulo anterior, seguem-se das Eqs.(III.26) e (III.27). De fato, temos que

$$\chi(\bar{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\bar{k}, \omega')}{\omega' - \omega - i\epsilon} = p.v. \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\bar{k}, \omega')}{\omega' - \omega} + i\chi''(\bar{k}, \omega),$$

de onde

$$\chi'(\bar{k}, \omega) = p.v. \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\bar{k}, \omega')}{\omega' - \omega} \quad (\text{III.37})$$

e usando a relação

$$p.v. \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega''}{\pi} (\omega - \omega'')^{-1} (\omega'' - \omega')^{-1} = -\pi \delta(\omega - \omega')$$

podemos verificar que

$$\chi''(\bar{k}, \omega) = -p.v. \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi'(\bar{k}, \omega')}{\omega' - \omega} \quad (\text{III.38})$$

Destas relações podemos também concluir que

$$\begin{aligned}
\chi'(\bar{k}, \omega) &= p v \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\bar{k}, \omega')}{\omega' - \omega} = \\
&= p v \int_0^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\bar{k}, \omega')}{\omega' - \omega} + p v \int_{-\infty}^0 \frac{d\omega'}{\pi} \frac{\chi''(\bar{k}, \omega')}{\omega' - \omega} = \\
&= p v \int_0^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{2\omega' \chi''(\bar{k}, \omega')}{\omega'^2 - \omega^2}
\end{aligned} \tag{III.39}$$

e assim,

- a baixas frequências χ' é positiva e
- a altas frequências χ' é negativa.

o que nos diz que a baixas frequências a resposta está em fase com o campo, e a altas frequências há uma diferença de fase de π .

Por outro lado, como χ' é par,

$$\chi''(\bar{k}, \omega) = -p v \int_0^{\infty} \frac{d\omega'}{\pi} \frac{2\omega \chi'(\bar{k}, \omega')}{\omega'^2 - \omega^2}, \tag{III.40}$$

e χ'' é nulo em $\omega = 0$ e $\omega = \infty$ e como χ' passa de positivo a negativo a uma dada frequência $\tilde{\omega}_0$ quando $\chi'(\tilde{\omega}_0) = 0$, χ'' é maximo nessa frequência já que o integrando é sempre positivo: Consequentemente, devemos esperar um comportamento típico das partes reais e imaginárias da susceptibilidade generalizadas como mostrado pelas figuras (II.4) e (II.5) do Capítulo II.

III.2.) O Teorema da Flutuação-Dissipação

Este teorema relaciona a flutuação $\langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2$ de um observável A com a dissipação $\omega \chi''(\omega)$ a ele associada definida na secção prévia. Para tal fim, primeiro observemos que dados

$$\tilde{A}(\vec{r}, t) = e^{-\frac{1}{i\hbar}tH} A(\vec{r}) e^{\frac{1}{i\hbar}tH},$$

e o operador estatístico canônico

$$\rho = Z^{-1} e^{-\beta H},$$

podemos estabelecer a seguinte relação operacional

$$\begin{aligned} e^{-\beta H} \tilde{A}(\vec{r}, t) &= e^{-\beta H} e^{-\frac{1}{i\hbar}tH} A(\vec{r}) e^{\frac{1}{i\hbar}tH} = \\ &= e^{-\frac{1}{i\hbar}(t+i\beta\hbar)H} A(\vec{r}) e^{\frac{1}{i\hbar}(t+i\beta\hbar)H} e^{-\beta H} \equiv \\ &\equiv \tilde{A}(\vec{r}, t + i\beta\hbar) e^{-\beta H}. \end{aligned} \quad (\text{III.41})$$

Com base neste resultado podemos escrever

$$\begin{aligned} \text{Tr} \{ \rho \tilde{A}(\vec{r}, t) \tilde{A}(\vec{r}', t') \} &= \text{Tr} \{ \tilde{A}(\vec{r}, t + i\beta\hbar) \rho \tilde{A}(\vec{r}', t') \} = \\ &= \text{Tr} \{ \rho \tilde{A}(\vec{r}', t') \tilde{A}(\vec{r}, t + i\beta\hbar) \}. \end{aligned} \quad (\text{III.42})$$

Consequentemente, se definirmos

$$\begin{aligned} \langle \Delta \tilde{A}(\vec{r}, t) \Delta \tilde{A}(\vec{r}', t') \rangle &\equiv S(\vec{r}, \vec{r}'; t - t') = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} S(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) e^{-i\omega(t-t')}, \end{aligned} \quad (\text{III.43})$$

onde $\langle \dots \rangle = \text{Tr} \{ \dots \rho \}$ e $\Delta A = A - \langle A \rangle$, podemos mostrar que

$$\begin{aligned} S(\vec{r}', \vec{r}; -\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau S(\vec{r}', \vec{r}; \tau) e^{-i\omega\tau} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau S(\vec{r}', \vec{r}; -\tau) e^{i\omega\tau} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \langle \Delta \tilde{A}(\vec{r}', t') \Delta \tilde{A}(\vec{r}, t) \rangle e^{i\omega\tau}, \end{aligned} \quad (\text{III.44})$$

onde usamos que $\tau = t - t'$. Recorrendo à Eq. (III.42). obtemos:

$$\begin{aligned} S(\vec{r}', \vec{r}; -\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \text{Tr} \left\{ \rho \Delta \tilde{A}(\vec{r}, t) \Delta \tilde{A}(\vec{r}', t' + i\beta\hbar) \right\} e^{i\omega\tau} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau' \text{Tr} \left\{ \rho \Delta \tilde{A}(\vec{r}, t) \Delta \tilde{A}(\vec{r}', t'') \right\} e^{i\omega(\tau' + i\beta\hbar)} = \\ &= S(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) e^{-\beta\hbar\omega} \end{aligned} \quad (\text{III.45})$$

ou, alternativamente,

$$S(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = S(\vec{r}', \vec{r}; -\omega) e^{-\beta\hbar\omega} \quad (\text{III.46})$$

em que introduzimos $t'' = t' + i\beta\hbar$ e $\tau = \tau' + i\beta\hbar$ na Eq. (II.45).

Assim, da definição de χ'' obtemos que

$$\begin{aligned} \chi''(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \chi''(\vec{r}, \vec{r}'; \tau) e^{i\omega\tau} = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \frac{1}{2\hbar} \left\langle \tilde{A}(\vec{r}, t) \tilde{A}(\vec{r}', t') - \tilde{A}(\vec{r}', t') \tilde{A}(\vec{r}, t) \right\rangle = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \frac{1}{2\hbar} \left\langle \Delta \tilde{A}(\vec{r}, t) \Delta \tilde{A}(\vec{r}', t') - \Delta \tilde{A}(\vec{r}', t') \Delta \tilde{A}(\vec{r}, t) \right\rangle = \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega\tau} \frac{1}{2\hbar} \left\{ S(\vec{r}, \vec{r}'; \tau) - S(\vec{r}', \vec{r}; -\tau) \right\} = \\ &= \frac{1}{2\hbar} \left\{ S(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) - S(\vec{r}', \vec{r}; -\omega) \right\} = \\ &= \frac{1}{2\hbar} [1 - e^{-\beta\hbar\omega}] S(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) \end{aligned} \quad (\text{III.47})$$

ou seja

$$S(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) = 2\hbar [1 - e^{-\beta\hbar\omega}] \chi''(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) \quad (\text{III.48})$$

A Eq. (III.48) é o chamado Teorema da Flutuação-Dissipação em sua forma mais geral, sendo que sua primeira versão foi dada por H. Callen e T. Welton [Phys. Rev. **83**, 34 (1951)] e, em sua forma mais aprimorada descrita acima, por R. Kubo [J. Phys. Soc. Japan **12**, 570, (1957)]. Originalmente foi proposto para sistemas clássicos, em particular para discutir a relação entre ruído e dissipação em resistores, por H. Nyquist em 1928 [Phys. Rev. **32**, 110 (1928)]

Se a dependência com a posição é da forma $r - r'$ (sistemas translacionalmente invariantes), transformando Fourier a parte espacial nos leva a que

$$S(-\vec{k}; -\omega) = e^{-\beta\hbar\omega} S(\vec{k}; \omega) \quad (\text{III.49})$$

e

$$S(\vec{k}; \omega) = 2\hbar [1 - e^{-\beta\hbar\omega}]^{-1} \chi''(\vec{k}; \omega). \quad (\text{III.50})$$

Como veremos no próximo capítulo, a função $S(\vec{k}; \omega)$ está ligada à secção de espalhamento de partículas, em eventos nos quais há uma transferência de momento $\hbar\vec{k}$ e uma transferência de energia $\hbar\omega$.

Obtivemos assim uma relação de carácter geral entre a resposta de um sistema dado, a uma perturbação externa e a flutuação interna do sistema na ausência da perturbação. Tal resposta, como vimos, está caracterizada por uma susceptibilidade generalizada. A flutuação interna está caracterizada por uma função de correlação de quantidades físicas relevantes do sistema flutuando em equilíbrio térmico. O teorema da flutuação-dissipação pode ser usado de duas maneiras: pode prever as características da flutuação a partir das características da susceptibilidade generalizada (coeficiente de absorção, secção de espalhamento, etc.), ou pode ser usado para derivar a susceptibilidade generalizada pela análise das flutuações térmicas do sistema. Historicamente, o sistema de Nyquist, já referido, cai na primeira categoria e a Termodinâmica linear de Onsager [Phys. Rev. 37, 405 (1937)] na segunda.

Também Einstein em 1905 [Ann. Phys. (Leipzig) 17, 549 (1905)] no tratamento do movimento Browniano, já tinha notado a relação entre a força de atrito e o coeficiente de difusão das partículas Brownianas, estabelecendo a chamada relação de Einstein:

$$D = kT/m\gamma, \quad (\text{III.51})$$

onde D é o coeficiente de difusão, m a massa e γ a constante de atrito (i.e., trata-se de um modelo tipo Drude, ou seja, sem memória). De fato, no estado estacionário, na presença de uma força derivada de um potencial $U(\vec{r})$ teremos

$$m\gamma\vec{u}(\vec{r}) = -\nabla U(\vec{r}), \quad (\text{III.52})$$

(equilíbrio entre a força externa e a força viscosa). Seja $n(\vec{r})$ a densidade das partículas; não sendo uniforme, estará presente um efeito de difusão, e teremos uma corrente total

$$\vec{J}(\vec{r}) = n(\vec{r}) \vec{u}(\vec{r}) - D\nabla n(\vec{r}) \quad (\text{III.53})$$

onde usamos a lei de Fick.

Acompanhando a esta equação, temos a de conservação de matéria,

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\vec{r}, t) + \nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) = 0 \quad (\text{III.54})$$

e no estado estacionário, $\nabla \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) = 0$. Como $\vec{J}$ é irrotacional (não há vórtices no sistema), $\nabla \times \vec{J} = 0$, implicando $\vec{J} = 0$. Assim, integrando a Eq. (II.47)

$$n(\vec{r}) = (N/A) \exp \left\{ \int_{\vec{r}'}^{\vec{r}} d^3r' \cdot (\vec{u}(\vec{r}')/D) \right\}, \quad (\text{III.55})$$

onde A é uma constante de normalização, tal que

$$\int d^3r n(\vec{r}) = N, \quad (\text{III.56})$$

com N sendo o número de partículas. A mais, com o sistema em equilíbrio, temos no ensemble canônico que

$$n(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N \int d\Gamma \frac{e^{-\beta H(\Gamma)}}{Z(T, V, N)} \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) = (N/A) \exp\{-U(\vec{r})/kT\}, \quad (\text{III.57})$$

onde A' assegura a normalização como indicada pela Eq. (III.56) acima, e tomamos uma energia potencial da forma $\mathcal{V}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = \sum_j U(\vec{r}_j)$. A Eq. (III.57) pode ser reescrita como

$$n(\vec{r}) = (N/A') \exp\left\{\int d^3r' (\nabla U(\vec{r})/kT)\right\}, \quad (\text{III.58})$$

e usando a Eq. (III.52), temos que

$$n(\vec{r}) = (N/A') \exp\left\{\int d^3r' (m\gamma \bar{u}(\vec{r})/kT)\right\}. \quad (\text{III.59})$$

Comparando as Eqs. (III.59) e (III.55), obtemos a relação dada por Einstein da Eq. (III.51).

Vamos em continuação procurar uma expressão para o coeficiente de difusão utilizando o teorema da flutuação-dissipação e a fórmula de Einstein. Lembrando a forma geral da susceptibilidade generalizada na aproximação de Drude,

$$\chi(\omega) = \frac{1}{m} [\omega_0^2 - \omega^2 - i\omega\gamma]^{-1} \quad (\text{III.60})$$

para o oscilador de frequência ω_0 , a partícula Browniana que é livre corresponde ao limite ω_0 tendendo a zero. Na Eq. (III.60), pondo $\omega = \omega_0$, temos para a parte imaginária de χ a essa frequência, que

$$\chi''(\omega_0) = 1/m\gamma\omega_0 \quad (\text{III.61})$$

e aplicando o teorema da flutuação-dissipação, resulta que

$$2\hbar[1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}] \chi''(\omega_0) = S(\omega_0) \quad (\text{III.62})$$

onde, no caso unidimensional para simplificar, temos que

$$S(\omega_0) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega_0\tau} \text{Tr} \{ \Delta x(t) \Delta x'(t') \} \quad (\text{III.63})$$

No limite de ω_0 para zero,

$$\begin{aligned} D &= \frac{kT}{m\gamma} = kT\omega_0 \chi''(\omega_0) = \\ &= kT\omega_0 \frac{1}{2\hbar} [1 - e^{-\beta\hbar\omega_0}] S(\omega_0) \rightarrow \\ &\rightarrow kT \frac{\omega_0}{2\hbar} \frac{\hbar\omega_0}{kT} S(\omega_0) = \\ &= \frac{1}{2} \omega_0^2 S(\omega_0) \end{aligned} \quad (\text{III.64})$$

Porém, lembrando que

$$i\omega_0 S(\omega_0) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega_0\tau} \frac{dS(\tau)}{d\tau}$$

e assim

$$-\omega_0^2 S(\omega_0) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega_0\tau} \frac{d^2 S(\tau)}{d\tau^2}$$

podemos escrever, já que $\tau = t - t'$

$$-\omega_0^2 S(\omega_0) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega_0\tau} \left(-\frac{d}{dt} \frac{d}{dt'} \right) S(t - t'). \quad (\text{III.65})$$

Finalmente, substituindo na Eq.(III.64), obtemos que

$$D = \lim_{\omega_0 \rightarrow 0} \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{i\omega_0\tau} \text{Tr} \{ \Delta u(t) \Delta u(t') \rho \}, \quad (\text{III.66})$$

onde $u(t) = dx(t)/dt$ é a velocidade. Assim,

$$D = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \langle \Delta u(\tau) \Delta u(0) \rangle, \quad e \quad (\text{III.67})$$

também

$$\frac{1}{m\gamma} = \frac{D}{kT} = \frac{1}{2kT} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau \langle \Delta u(\tau) \Delta u(0) \rangle \quad (\text{III.68})$$

e a inversa constante de atrito está relacionada à flutuação da velocidade, o que é uma manifestação do teorema da flutuação-dissipação.

Bibliografia: Capítulo III

- Martin P.C., vide Bibliografia : Capítulo II.
- Foster D., vide Bibliografia : Capítulo II.
- Kubo R., em *Many Body Theory*, editado por R. Kubo (Benjamin, Readings, MA, 1966).
- Kubo R., Toda M., Hashitsume H., *Statistical Physics II* (Springer, Berlin, 1985).
- Kadanoff L.P., Martin P.C., vide Bibliografia : Capítulo II.
- Reichl L.R., *A modern Course in Statistical Physics* (Univ. Texas Press, Austin, 1980).
- Grandy W.T., *Foundations of Statistical Mechanics. Volume II: Nonequilibrium Phenomena* (Reidel, Dordrecht, 1988)
- Boon J.P., Yip S., *Molecular Hydrodynamics* (McGraw-Hill, New York, 1980).
- Zubarev D.N., Soviet Phys. - Uspeski 3, 320 (1960).
- Zubarev D.N., *Nonequilibrium Statistical Thermodynamics* (Plenum-Consultants Bureau, New York, 1947).
- McLennan J.A., *Introduction to Nonequilibrium Statistical Mechanics* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1988).

Capítulo IV

Teoria de Espalhamento

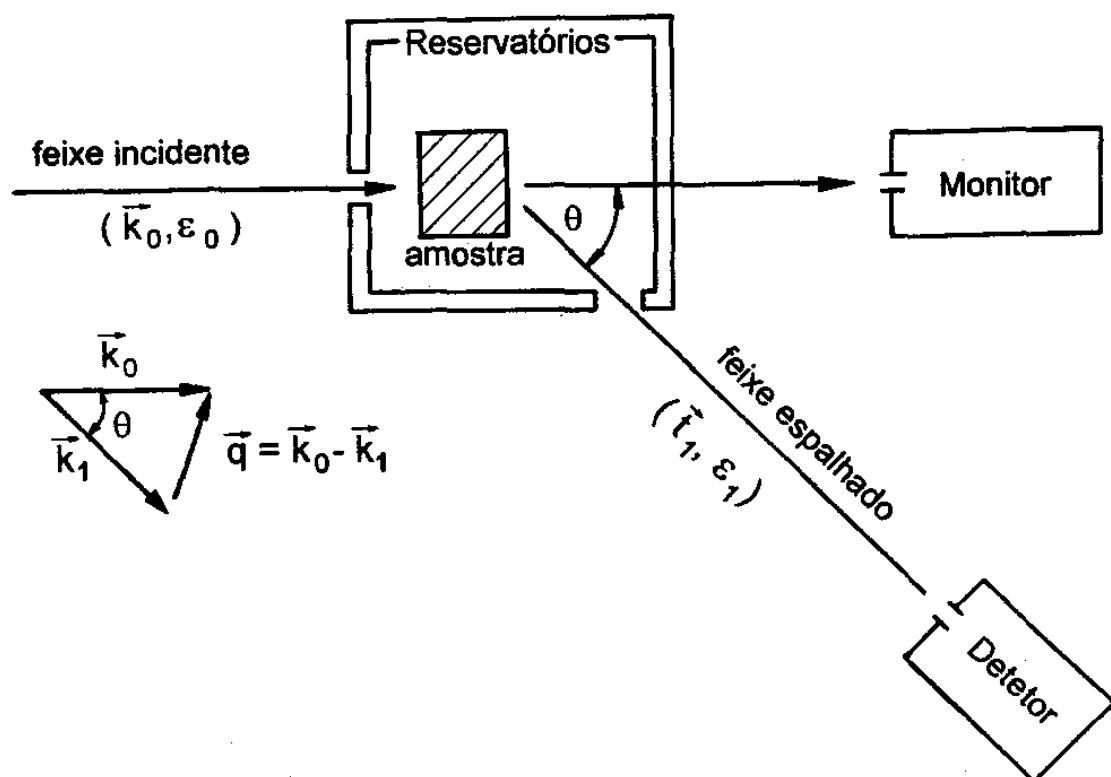
"We have to understand that the world can only be grasped by action, not by contemplation".

*Jacob Bronowski: The Ascent of Man
(Little, Brown & Co., Boston, 1973)*

IV.1) Funções de Correlação e Espalhamento

Para determinar experimentalmente funções de correlação, o ideal seria ter acesso ao tipo de interações que viemos considerando. Assim, para qualquer vetor de onda $\vec{q}$ e frequência ω , poderíamos medir $\chi''(\vec{q}, \omega)$ e ter a informação que procuramos. Mas este ideal não é realizável na prática: interações com relações completamente arbitrárias de energia-momento (ω vs $\vec{q}$) não são possíveis enquanto devam ser satisfeitas as leis de conservação de energia e momento; a mais, nem sempre é possível a forma de interação proposta (é nulo tal acoplamento). e tem-se também limitações no poder da resolução. Existem outras formas de determinar funções de correlação como por meio de coeficientes de transporte, como veremos futuramente, e com experimentos de espalhamento. Olhemos para este último caso.

Tipicamente num experimento de espalhamento, um feixe de partículas (e.g. fótons, elétrons, nêutrons, íons, etc.), com certa energia, ϵ_0 , e momento $\hbar\vec{k}_0$, incide sobre a amostra e interagem com algum subsistema da mesma (átomos, moléculas, elétrons, íons, etc.). Existe então uma probabilidade finita de que energia e momento sejam transferidos (adquiridos) criando (destruindo) uma excitação no sistema (vide esquema do processo na figura (IV.1), em continuação na página seguinte).



Figura(IV.1): Esquema de um processo de espalhamento.

Conservação de energia e momento requerem que

$$\Delta E = \epsilon_0 - \epsilon_1 \quad (\text{IV.1a})$$

$$\vec{q} = \vec{k}_0 - \vec{k}_1, \text{ ou} \quad (\text{IV.1b})$$

$$q^2 = k_0^2 + k_1^2 - 2k_0k_1 \cos\theta \quad (\text{IV.1c})$$

Consideremos dois casos

- a.) espalhamento de nêutrons

Aqui $\epsilon = \hbar^2 k^2 / 2m_N$ e então

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta E = \left(\hbar^2 / 2m_N \right) (k_0^2 - k_1^2) = \epsilon_0 - \epsilon_1 \\ \frac{\hbar^2 q^2}{2m_N} = \epsilon_0 + \epsilon_1 - 2\sqrt{\epsilon_0 \epsilon_1} \cos\theta \end{array} \right. \quad (\text{IV.2a})$$

$$(\text{IV.2b})$$

e para θ e k_0 fixos, com $\theta = \frac{\pi}{2}$, $2\pi/k_0 = 4 \text{ \AA}$, a relação entre o momento e a energia trasferidos é mostrada na figura (IV.2).

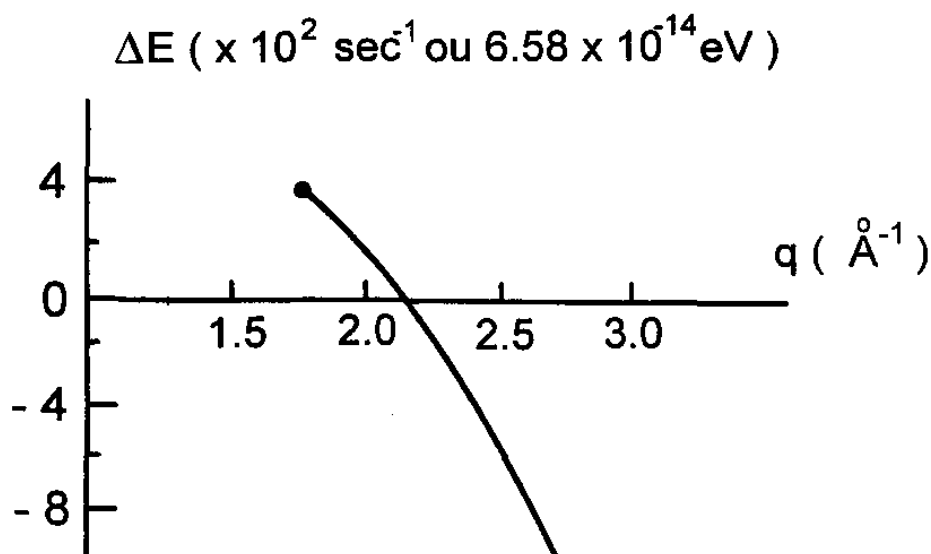


Figura (IV.2): Curva de conservação de energia e momento (nêutrons)

- b.) espalhamento de luz

Aqui $\varepsilon = \hbar c k$, e então

$$\Delta E = \hbar c (k_0 - k_1) = \varepsilon - \varepsilon_0, \quad (\text{IV.3a})$$

$$\hbar^2 c^2 q^2 = \varepsilon_0^2 + \varepsilon_1^2 - 2\varepsilon_0\varepsilon_1 \cos \theta. \quad (\text{IV.3b})$$

Para $\theta = \pi/2$, $2\pi/k_0 = 6280 \text{ \AA}$, a relação energia-momento transferidos resulta a relação mostrada na figuras (IV.3).

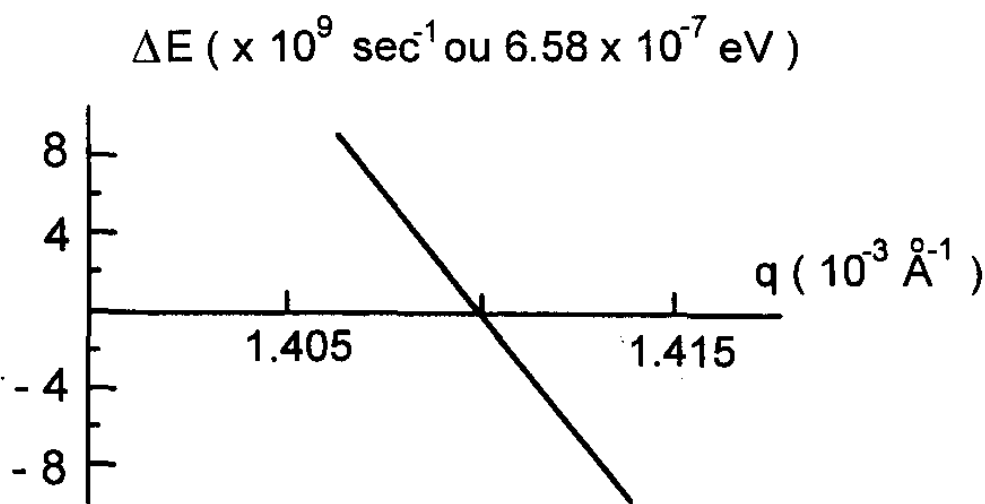


Figura (IV.3): Curva de conservação de energia e momento (fótons)

Destes resultados podemos tirar várias conclusões:

- i.) Existe um limite superior para $\Delta E > 0$, consequência de que não pode haver uma transferência de energia maior que a energia da partícula incidente, ε_0 . Observemos também que se ε_0 é menor que a mínima energia de excitação do sistema, não poderá haver processos com $\Delta E > 0$.

- ii.) a transferência de energia por unidade de transferência de momento é muito maior no caso do fóton que do nêutron.
- iii.) A transferência percentual de energia, $\Delta E/\epsilon_0$, é muito maior para o nêutron que para o fóton. A priori a resolução seria mais fácil no primeiro caso que no segundo, mas na prática a instrumentação óptica é mais favorecida. Também, os nêutrons são difíceis de colimar e monocromatizar, enquanto que com fontes laser isto é hoje trivial no caso de radiação. A mais, num experimento em que se quer fixar $\vec{q}$ e variar ΔE , no caso de fótons é suficiente fixar o ângulo de espalhamento θ , já que k_1 é praticamente o mesmo que k_0 . No caso de nêutrons, requer variar o ângulo de espalhamento e a energia dos nêutrons incidentes.
- iv.) Cada tipo diferente de partícula (ou radiação) permite analisar regiões diferentes do plano $(\vec{q}, \Delta E)$, i.e., não temos um meio de prova único que permita o acesso a todos os possíveis valores de transferências de momento e energia. a tabela seguinte e a figura (IV.4) dão uma idéia das regiões acessíveis em vários casos

Características Usuais:	$\lambda(\text{\AA})$	$k_0(\text{\AA}^{-1})$	$E(\text{ev})$
Nêutrons	1-10	2	$10^{-1} - 10^{-3}$
Elétrons	0,1	0,1	10^4
Raios-X	0,5-2	1	10^4
Raios- γ	1-2	1	10^4
Luz	4000	10^{-3}	1-10

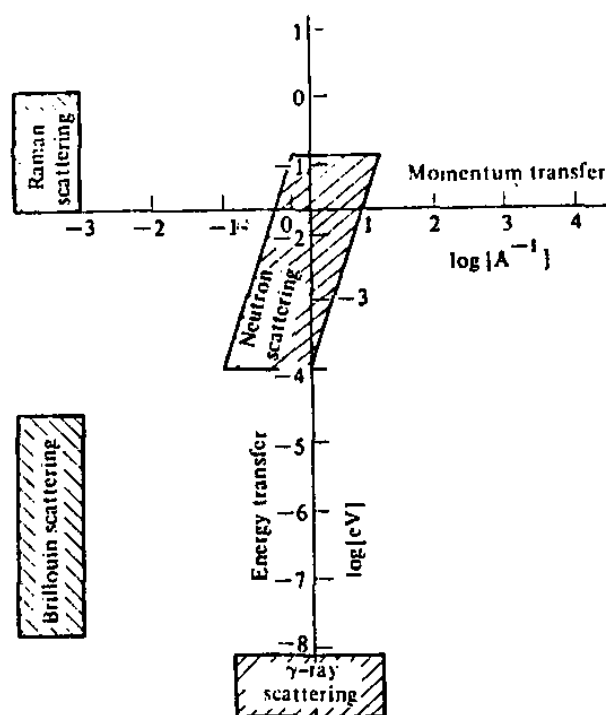


Figura (IV.4): Regiões acessíveis em vários tipos de espalhamento

Da figura (IV.4) vemos que os nêutrons são a única fonte que permite estudar a região de baixa transferência de energia e momento. Esta é a situação de interesse no caso de líquidos: q da ordem de 2π dividido o espaçamento típico entre moléculas, i.e., $q \approx 1$ a $5 \text{ \AA}^{-1}$ e ΔE da ordem da profundidade do poço de potencial da interação entre moléculas, $\Delta E \approx 10$ a 100 meV .

IV.2) Teoria Geral

O espalhamento é caracterizado pela quantidade *secção diferencial de espalhamento*, $d^2\sigma$. Definimos a mesma como o quociente entre o número de partículas espalhadas que entram no detector num elemento de ângulo sólido $d\Omega(\varphi, \theta)$ na direção (φ, θ) , por unidade de tempo, e que indicaremos por $\delta\dot{N}$, e o fluxo de partículas incidentes, i.e., número de partículas que atingem a amostra por unidade de tempo e unidade de área. Este último, Φ_0 , está simplesmente dado por

$$\Phi_0 = nv_0$$

onde n é a concentração de partículas no feixe incidente e v_0 a velocidade média destas partículas (idealmente a mesma para cada partícula por causa da monocromatização na preparação do feixe). Por outro lado, $\delta\dot{N}$ estará dado por

$$\delta\dot{N} = nV \sum_{\vec{p}_1'} w_{\vec{p}_0 \rightarrow \vec{p}_1'}(\Delta E'), \quad \text{com } \vec{p}_1' \in d\Omega(\varphi, \theta).$$

onde w é a probabilidade por unidade de tempo de que a partícula incidente de momento $\vec{p}_0$ faça uma transição para o estado de momento $\vec{p}_1'$, com este último contido no ângulo sólido $d\Omega(\varphi, \theta)$ cujo eixo indicaremos por $\vec{p}_1$ (ou $\hbar\vec{k}_1$); $\Delta E'$ como vimos, é a transferência de energia no evento de espalhamento. Como o ângulo sólido subtendido, $d\Omega$, é muito pequeno, a menos de correções desprezíveis, nesse caso podemos tomar como iguais todas as contribuições à soma, e iguais a $w_{\vec{p}_0 \rightarrow \vec{p}_1}(\Delta E)$. Assim,

$$d^2\sigma(\Delta E, \vec{q}) = \delta\dot{N}/\Phi_0 = \frac{V}{v_0} w_{\vec{p}_0 \rightarrow \vec{p}_1}(\Delta E) \xi(\vec{p}_1; d\Omega),$$

onde

$$\xi(\vec{p}_1; d\Omega) = \sum_{\vec{p}_1'} 1, \quad \text{com } \vec{p}_1' \in d\Omega(\varphi, \theta).$$

Esta última quantidade, ξ , é evidentemente o número de estados das partículas no feixe espalhado recebidas pelo detector (proporcional a $d\Omega$ e $d\epsilon_1$, como veremos com maior clareza mais adiante e por esta razão, a presença da diferencial segunda em $d^2\sigma$). Evidentemente, para

calcular a secção diferencial de espalhamento precisamos determinar a taxa de probabilidade w , o que faremos em continuação. Consideremos um sistema cujas coordenadas e momentos generalizados designamos por x , interagindo com outros sistemas, o conjunto dos quais chamaremos de banho térmico, com coordenadas e momentos generalizados designados por y , e com o primeiro sistema acoplado com uma prova externa (com coordenadas e momentos z). Escreveremos para o Hamiltoniano total:

$$H(xyz) = H_s(x) + H_B(y) + W(xy) + H_p(z) + V(xz) \quad (IV.4)$$

onde H_s é o Hamiltoniano do sistema, H_B o do banho, W a interação entre eles, H_p o Hamiltoniano da prova externa, e V a energia de interação entre a prova e o sistema. Introduzimos agora a notação $|\mu\rangle$ e $|\rho\rangle$ para as autofunções de sistema e banho e prova respectivamente, i.e.

$$H_p|\rho\rangle = \hbar\omega_\rho|\rho\rangle \quad (IV.5)$$

$$(H_s + H_B + W)|\mu\rangle = E_\mu|\mu\rangle \quad (IV.6)$$

De acordo com resultados já apresentados (vide Eq. (IV.5) et seq.), dada a função de onda ao tempo t_0 , $|\Psi(t_0)\rangle$, a solução da equação de Schrödinger ao tempo t é:

$$|\Psi(t)\rangle = U(t, t_0)|\Psi(t_0)\rangle \quad (IV.7)$$

com U satisfazendo a equação

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U(t, t_0) = H U(t, t_0) \\ U(t_0, t_0) = 1 \end{cases} \quad (IV.8)$$

Na apresentação de interação, definindo $U'(t, t_0)$ tal que [Eq. (IV.12)]

$$U(t, t_0) = U_0(t, t_0)U'(t, t_0) \quad , \quad (IV.9)$$

$$U(t, t_0) = \exp\left\{\frac{1}{i\hbar}(t - t_0)H_0\right\} \quad , \quad (IV.10)$$

$$H_0 = H - V = H_s + H_B + W + H_p \quad , \quad (IV.11)$$

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} U'(t, t_0) = \tilde{V}(t)U'(t, t_0) \quad , \quad (IV.12)$$

$$\tilde{V}(t) = U_0^\dagger(t, t_0)VU_0(t, t_0) \quad . \quad (IV.13)$$

A equação acima possui a solução iterada

$$U'(t, t_0) = \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \tilde{V}(t_1) \dots \tilde{V}(t_n) = 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \tilde{V}(t_1) + \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \tilde{V}(t_1) \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \tilde{V}(t_2) + \dots \quad (\text{IV.14})$$

Se definirmos

$$|\tilde{\Psi}(t)\rangle = U_0^\dagger(t, t_0) |\Psi(t)\rangle = U'(t, t_0) |\Psi(t_0)\rangle, \quad (\text{IV.15})$$

podemos verificar que esta função satisfaz a equação

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\Psi}(t)\rangle = \tilde{V}(t) |\tilde{\Psi}(t)\rangle \quad (\text{IV.16})$$

De fato, temos

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\tilde{\Psi}(t)\rangle = i\hbar \frac{\partial U'(t, t_0)}{\partial t} |\Psi(t_0)\rangle = \tilde{V}(t) |\tilde{\Psi}(t)\rangle, \quad (\text{IV.17})$$

onde usamos que U' satisfaz a (IV.12). Integrando a Eq. (IV.16), obtemos

$$|\tilde{\Psi}(t)\rangle = |\tilde{\Psi}(t_0)\rangle + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \tilde{V}(t') |\tilde{\Psi}(t')\rangle \quad (\text{IV.18})$$

onde, evidentemente $\tilde{\Psi}(t_0) = \Psi(t_0)$, já que $U_0^\dagger(t_0, t_0) = 1$ e que admite a solução iterada

$$\begin{aligned} |\tilde{\Psi}(t)\rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^n \int_{t_0}^t dt_1 \dots \int_{t_0}^{t_{n-1}} dt_n \tilde{V}(t_1) \dots \tilde{V}(t_n) |\Psi(t_0)\rangle = \\ &= \left\{ 1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt_1 \tilde{V}(t_1) + \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \int_{t_0}^t dt_1 \int_{t_0}^{t_1} dt_2 \tilde{V}(t_1) \tilde{V}(t_2) + \dots \right\} |\Psi(t_0)\rangle \end{aligned} \quad (\text{IV.19})$$

Também podemos escrever

$$\tilde{V}(t) |\tilde{\Psi}(t)\rangle = \tilde{R}(t) |\Psi(t_0)\rangle \quad (\text{IV.20})$$

se

$$\tilde{R}(t) = \tilde{V}(t) \left[1 + \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \tilde{R}(t') \right] \quad (\text{IV.21})$$

O membro da direita de (IV.20) nos proporciona o efeito da perturbação em todos as ordens sobre a função inicial não perturbada, equivalente ao efeito em primeira ordem sobre a função $\tilde{\Psi}$.

Fixamos agora o canal de espalhamento, i.e., consideremos o processo de espalhamento em que o sistema de prova faz uma transição do estado $|p'\rangle$ para o estado $|p\rangle$ (de acordo com a figura (IV.1), $|p'\rangle$ é o estado da partícula incidente de momento $\hbar\vec{k}_1$ e $|p\rangle$ é estado da partícula emergente de momento $\hbar\vec{k}_1$. Também, a função de estado no estante inicial é $|\Psi(t_0)\rangle = |\Phi(t_0)\rangle|p'\rangle$, onde indicamos por $|\Phi(t_0)\rangle$ a função de estado do sistema e banhos). Da teoria geral da Mecânica Quântica, sabemos que a probabilidade desta transição acontecer ao tempo t é

$$\begin{aligned} P_{p' \rightarrow p}(t) &= \sum_{\mu} |\langle p\mu | \Psi(t) \rangle|^2 = \sum_{\mu} |\langle p\mu | U_0(t, t_0) \tilde{\Psi}(t) \rangle|^2 = \sum_{\mu} \left| \langle p\mu | e^{-\frac{1}{i\hbar} t (E_{\mu} + \hbar\omega_p)} \tilde{\Psi}(t) \rangle \right|^2 = \\ &= \sum_{\mu} |\langle p\mu | \tilde{\Psi}(t) \rangle|^2 \end{aligned} \quad (IV.22)$$

Como

$\langle p | \Psi(t_0) \rangle = 0$, já que o sistema de prova no instante inicial estava no estado $|p'\rangle$, com $\langle p | p' \rangle = 0$, a Eq. (IV.22) pode ser reescrita como [cfr. Eq. (IV.18) e (IV.21)]

$$P_{p' \rightarrow p}(t) = \sum_{\mu} \left| \langle p\mu | \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \tilde{V}(t') \tilde{\Psi}(t') \rangle \right|^2 = \sum_{\mu} \left| \langle p\mu | \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \tilde{R}(t') \Psi(t_0) \rangle \right|^2 = \quad (IV.23)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{\mu} \left| \langle p | \langle \mu | \frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \tilde{R}(t') | \Phi(t_0) \rangle | p' \rangle \right|^2 = \\ &= \sum_{\mu} \langle \Phi(t_0) | \left(\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt' \tilde{R}_{pp'}^{\dagger}(t') \right) | \mu \rangle \langle \mu | \left(\frac{1}{i\hbar} \int_{t_0}^t dt'' \tilde{R}_{pp'}(t'') \right) | \Phi(t_0) \rangle \end{aligned} \quad (IV.24)$$

onde

$$\tilde{R}_{pp'} = \langle p | \tilde{R} | p' \rangle = \langle p | U_0^{\dagger} R U_0 | p' \rangle = e^{i(\omega_p - \omega_{p'}) t} \tilde{R}_{\vec{q}}, \quad (IV.25)$$

$$\tilde{R}_{\vec{q}} = e^{\frac{1}{i\hbar} (t - t_0) (H_0 - H_p)} \langle p | R | p' \rangle e^{\frac{1}{i\hbar} (t - t_0) (H_0 - H_p)} \quad (IV.26)$$

e, como $\hbar\vec{q} = \vec{p} - \vec{p}'$, introduzimos a notação

$$\tilde{R}_{\vec{q}} = V^{-1} \int d^3r e^{-\frac{i}{\hbar} \vec{p} \cdot \vec{r}} \tilde{R} e^{\frac{i}{\hbar} \vec{p}' \cdot \vec{r}} \quad (IV.27)$$

(lembramos que $\hbar \vec{q}$ é o momento transferido no processo de espalhamento). Introduzimos também

$$\omega = \omega_p - \omega_{p'} \quad (IV.28)$$

onde $\hbar \omega$ é a energia transmitida no processo de espalhamento. Assim, temos que

$$P_{\omega}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^t dt'' e^{-i\omega(t''-t')} \langle \Phi(t_0) | \tilde{R}_{\vec{q}}^{\dagger}(t'') \tilde{R}_{\vec{q}}(t') | \Phi(t_0) \rangle \quad (IV.29)$$

Até aqui, fizemos o cálculo mecânico-quântico em termos de que a função de onda no estado inicial de preparação do sistema é dada. Mas só temos informação a nível macroscópico da preparação inicial, o que nos leva a introduzir a média sobre o ensemble de Gibbs, i.e., na expressão acima teremos

$$\begin{aligned} \langle P_{\omega}(t) \rangle_{\text{ensemble}} &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^t dt'' e^{-i\omega(t''-t')} \sum_j p_j \langle \Phi^{(j)}(t_0) | \tilde{R}_{\vec{q}}^{\dagger}(t'') \tilde{R}_{\vec{q}}(t') | \Phi^{(j)}(t_0) \rangle = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^t dt'' e^{-i\omega(t''-t')} \sum_{\mu\mu'} \sum_j p_j a_{\mu'}^{*(j)}(t_0) a_{\mu}^{(j)}(t_0) \langle \mu' | \tilde{R}_{\vec{q}}^{\dagger}(t'') \tilde{R}_{\vec{q}}(t') | \mu \rangle = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^t dt'' e^{-i\omega(t''-t')} \sum_{\mu\mu'} \langle \mu | \rho | \mu' \rangle \langle \mu' | \tilde{R}_{\vec{q}}^{\dagger}(t'') \tilde{R}_{\vec{q}}(t') | \mu \rangle \quad (IV.30) \end{aligned}$$

onde, com em ocasiões anteriores $|\Phi^{(j)}(t_0)\rangle$ representa a função de estado no instante inicial na j -ésima réplica do ensemble, sendo p_j o correspondente peso estatístico. A mais, levamos em conta que

$$\sum_j p_j a_{\mu'}^{*(j)}(t_0) a_{\mu}^{(j)}(t_0) = \langle \mu | \rho | \mu' \rangle \quad (IV.31)$$

sendo ρ o operador estatístico correspondente ao ensemble utilizado. Executando as somas sobre μ, μ' , temos

$$\langle P_{\omega}(t) \rangle_{\text{ensemble}} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^t dt'' e^{-i\omega(t''-t')} \text{Tr} \{ \tilde{R}_{\vec{q}}^{\dagger}(t'') \tilde{R}_{\vec{q}}(t') \rho \} \quad (IV.32)$$

Podemos reescrever a Eq. (IV.32) como

$$\begin{aligned}
\langle P_{\omega}(t) \rangle &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^t dt'' e^{-i\omega(t''-t')} \text{Tr} \left\{ U_0^\dagger(t'', t_0) R_q^\dagger U_0(t'', t_0) U_0^\dagger(t', t_0) R_q U_0(t', t_0) \rho \right\} = \\
&= \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^t dt'' e^{-i\omega(t''-t')} \text{Tr} \left\{ \tilde{R}_q^\dagger(t''-t') \tilde{R}_q \rho \right\}, \quad (IV.33)
\end{aligned}$$

onde usamos a propriedade de comutação de U_0 e ρ e a invariância do traço por permutações cíclicas.

Dada a probabilidade de transição ao tempo t , podemos calcular a taxa de probabilidade de transição:

$$\begin{aligned}
w_q(\omega|t) &= \frac{d}{dt} \langle P_{\omega}(t) \rangle = \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt' e^{-i\omega(t'-t)} \text{Tr} \left\{ \tilde{R}_q^\dagger(t'-t) \tilde{R}_q \rho \right\} + \\
&+ \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt' e^{-i\omega(t-t')} \text{Tr} \left\{ \tilde{R}_q^\dagger(t-t') \tilde{R}_q \rho \right\} = \\
&= \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t dt' e^{-i\omega(t'-t)} \text{Tr} \left\{ \tilde{R}_q^\dagger(t'-t) \tilde{R}_q \rho \right\} + \text{C. C.} \quad (IV.34)
\end{aligned}$$

Temos deste modo a forma final para a probabilidade de transição por unidade de tempo para o evento de espalhamento ao tempo t , dado em todas as ordens da perturbação V , e que corresponde a uma transformada Fourier temporal à frequência ω , sendo $\hbar\omega$ a energia transferida. Considerando aplicação adiabática da perturbação a partir de $t_0 \rightarrow -\infty$, e colocando $\tau = t' - t$, resulta

$$w_q(\omega|t) = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 d\tau e^{-i\omega\tau} \text{Tr} \left\{ \tilde{R}_q^\dagger(\tau) \tilde{R}_q \rho \right\} + \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 d\tau e^{i\omega\tau} \text{Tr} \left\{ \tilde{R}_q^\dagger \tilde{R}_q(\tau) \rho \right\}. \quad (IV.35)$$

Mas

$$\begin{aligned}
\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 d\tau e^{i\omega\tau} \text{Tr} \left\{ \tilde{R}_q^\dagger \tilde{R}_q(\tau) \rho \right\} &= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} \text{Tr} \left\{ \tilde{R}_q^\dagger \tilde{R}_q(-\tau) \rho \right\} = \\
&= \frac{1}{\hbar^2} \int_0^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} \text{Tr} \left\{ \tilde{R}_q^\dagger(\tau) \tilde{R}_q \rho \right\} \quad (IV.36)
\end{aligned}$$

e, em definitivo

$$w_q(\omega) = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} \text{Tr} \left\{ \tilde{R}_q^\dagger(\tau) \tilde{R}_q \rho \right\} \quad (IV.37)$$

resultando w independente do instante da medida enquanto tenha transcorrido tempo suficiente para fazer desprezíveis os transitórios iniciais, justificando-se assim a hipótese de aplicação adiabática.

Para ilustrar melhor nosso resultado, consideremos a solução em primeira ordem, i.e., substituímos R por simplesmente, V em (IV.37). Então

$$\begin{aligned} w_{\vec{q}}(\omega) &= \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} \sum_{\mu\mu'} \langle \mu | \tilde{V}^\dagger(\tau) | \mu' \rangle \langle \mu' | V | \mu \rangle \frac{e^{-\beta E_\mu}}{Z} = \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\mu\mu'} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-\frac{i}{\hbar}(\hbar\omega - E_\mu + E_{\mu'})\tau} \langle \mu | \tilde{V}^\dagger | \mu' \rangle \langle \mu' | V | \mu \rangle \frac{e^{-\beta E_\mu}}{Z} = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\mu\mu'} p_\mu \left| \langle \mu' | \tilde{V} | \mu \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega - E_\mu + E_{\mu'}) \end{aligned} \quad (\text{IV.38})$$

onde $p_\mu = Z^{-1} e^{-\beta E_\mu}$, no ensemble canônico.

No limite em que a temperatura tende a zero, temos que $\lim_{\beta \rightarrow \infty} Z^{-1} e^{-\beta E_\mu} = g_0^{-1}$, sendo g_0 o fator de degenerescência do estado fundamental $|0\rangle$, e então

$$w = \frac{2\pi}{\hbar^2} \sum_{\mu} \left| \langle \mu | \tilde{V} | 0 \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega - E_0 + E_\mu) \quad (\text{IV.39})$$

que podemos reconhecer como a “regra de ouro” da Mecânica Quântica para o cálculo de probabilidades de transição por unidade de tempo num sistema submetido a uma perturbação harmônica $V(t) = V e^{i\omega t}$. A função delta toma conta da conservação de energia: $\hbar\omega = E_0 - E_\mu$.

Na base destes resultados calculemos a secção de espalhamento de nêutrons por um meio material. Definimos a secção diferencial de espalhamento como a taxa entre o número de nêutrons que por unidade de tempo entram no detector num elemento de ângulo sólido $d\Omega(\theta, \varphi)$ na direção (θ, φ) , e o fluxo de nêutrons incidentes, i.e., número de nêutrons por unidade de tempo e unidade de área que atingem a amostra (com momento p'), i.e.

$$d^2\sigma(\omega, \Omega(\theta, \phi)) = \frac{\delta\dot{N}}{\Phi_0}, \quad (\text{IV.40})$$

onde

$$\delta\dot{N} = nV w_{\vec{q}}(\omega) p^2 \sin\theta d\theta d\varphi dp \frac{V}{(2\pi\hbar)^3} \quad (\text{IV.41a})$$

$$\Phi_0 = n(p'/m_n) \quad (\text{IV.41b})$$

Aqui, n é a densidade de nêutrons no feixe, e V é o volume ativo (de espalhamento) da amostra. Usando que $\varepsilon = p^2/2m_n$, obtemos que

$$p^2 dp = p(p dp) = \sqrt{2m_n \varepsilon} \cdot m_n d\varepsilon = pm_n d\varepsilon \quad (\text{IV.42})$$

e como,

$$d\Omega(\theta, \varphi) = \sin\theta d\theta d\varphi \quad (\text{IV.43})$$

segue-se que

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\epsilon d\Omega} &= \frac{V^2}{(2\pi\hbar)^3} m_N^2 \frac{p}{p'} w_{\vec{q}}(\omega) = \\ &= \frac{V^2}{(2\pi\hbar)^3} m_N^2 \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon - \hbar\omega}} \frac{1}{\hbar^2} \int_{t_0}^t d\tau e^{-i\omega\tau} \text{Tr} \left\{ \tilde{V}_{\vec{q}}^\dagger(\tau) \tilde{V}_{\vec{q}} \rho \right\} \end{aligned} \quad (\text{IV.44})$$

Se $\vec{r}_j$ é a coordenada da j -ésima molécula no sistema, e como a interação se dá individualmente entre cada nêutron e cada molécula, podemos escrever

$$V = \sum_{j=1}^N v(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (\text{IV.45})$$

e com

$$V(\vec{q}) = \int d^3r v(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \quad (\text{IV.46})$$

onde temos que, lembremos, $\hbar\vec{q} = \vec{p}' - \vec{p}$, resulta

$$\langle \vec{p} | V | \vec{p}' \rangle = \frac{1}{V} V(\vec{q}) \sum_{j=1}^N e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}_j} \quad (\text{IV.47})$$

e então

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} &= \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} m_N^2 \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon - \hbar\omega}} |V(\vec{q})|^2 \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} \sum_{j,l} \left\langle e^{-i\vec{q}\cdot[\vec{r}_l(\tau) - \vec{r}_j]} \right\rangle \\ &\equiv A(\vec{q}, \omega) S(\vec{q}, \omega) \end{aligned} \quad (\text{IV.48})$$

onde definimos a amplitude

$$A(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{(2\pi\hbar)^3} m_N^2 \frac{1}{\hbar^2} \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon - \hbar\omega}} |V(\vec{q})|^2 \quad (\text{IV.49a})$$

e o fator de estrutura dinâmico

$$S(\vec{q}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} \sum_j \text{Tr} \left\{ e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j(\tau)} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_j} \rho \right\}. \quad (\text{IV.49b})$$

Usando o fato que o operador densidade no material é

$$n(\vec{r}, t) = \sum_{j=1}^N \delta[\vec{r} - \vec{r}_j(t)] \quad (\text{IV.50})$$

verificamos facilmente que

$$S(\vec{q}, \omega) = \int d^3r \int d^3r' \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega\tau} e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} \langle \Delta n(\vec{r}, \tau) \Delta n(\vec{r}', 0) \rangle \quad (\text{IV.51})$$

onde utilizamos que a densidade de moléculas em equilíbrio é constante, igual a densidade n , i.e.,

$$\text{Tr} \{ n(\vec{r}, t) \rho \} = n \quad (\text{IV.52})$$

e que

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} \int d^3r \int d^3r' e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{r}')} n = 0 \quad (\text{IV.53})$$

a menos que $\omega = 0$ e $\vec{q} = 0$ que estão excluídos da nossa análise. Isto nos indica que $S(\vec{q}, \omega)$ é a transformada Fourier (espacial e temporal) da correlação de densidade

$$S(\vec{r}, \vec{r}'; \tau) = \text{Tr} \{ \Delta n(\vec{r}, \tau) \Delta n(\vec{r}', 0) \rho \}. \quad (\text{IV.54})$$

Temos assim, uma demonstração neste tipo de experimento da relação entre a medida experimental (uma secção de espalhamento) com a função de correlação $S(\vec{q}, \omega)$.

Podemos aqui estabelecer a relação com uma susceptibilidade por meio do teorema da flutuação-dissipação, i.e.,

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = A(\vec{q}, \omega) S(\vec{q}, \omega) = \frac{2\hbar A(\vec{q}, \omega)}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \chi''_{nn}(\vec{q}, \omega) \quad (\text{IV.55})$$

Na figura (IV.5), temos uma visão do chamado fator de estrutura (estático), i.e.

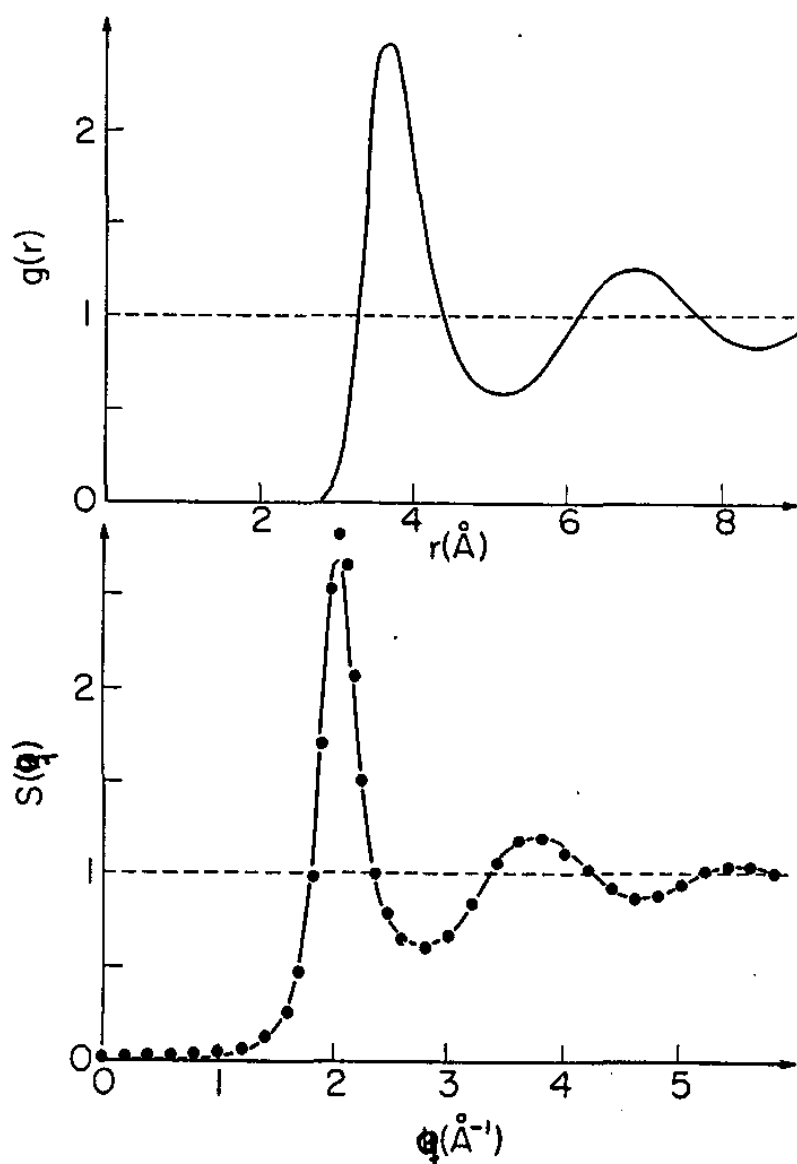


Figura (IV.5). O fator de estrutura e a função de distribuição radial do sódio líquido perto do ponto triplo. As curvas são os resultados da aplicação do método de Monte Carlo para um potencial r^{-4} [J.P.Hansen and D. Shift, *Mol.Phys.* **184**, 151 (1973)]; os círculos são dados experimentais [A.J. Greenfield et al., *Phys. Rev. A* **4**, 1607 (1971)].

$$\begin{aligned}
S(q) &= \frac{1}{N} S(q, \tau = 0) = \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(\bar{q}, \omega) = \\
&= \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{l=1}^N \text{Tr} \left\{ e^{-i\bar{q}(\bar{r}_j - \bar{r}_l)} \rho \right\} \\
&= 1 + \frac{1}{N} \sum_{j \neq l=1}^N \int d^3r \int d^3r' e^{-i\bar{q}(\bar{r} - \bar{r}')} \text{Tr} \left\{ \delta(\bar{r} - \bar{r}_j) \delta(\bar{r}' - \bar{r}_l) \rho \right\} = \\
&= 1 + \frac{N(N-1)}{NV^2} \int d^3r \int d^3r' e^{-i\bar{q}(\bar{r} - \bar{r}')} g(\bar{r} - \bar{r}') = \\
&= 1 + n \int d^3\xi e^{-i\bar{q}\xi} g(\xi), \tag{IV.56}
\end{aligned}$$

onde introduzimos a função de correlação espacial

$$g(\bar{r} - \bar{r}') = V^2 \text{Tr} \left\{ \delta(\bar{r} - \bar{r}_1) \delta(\bar{r}' - \bar{r}_2) \rho \right\} \tag{IV.57}$$

que para sistema isótropo é radial e S depende só do módulo de $\bar{q}$. Na figura, para $g(r)$ podemos notar o pico na posição de espaçamento médio entre partículas. Na curva, para $S(r)$ vemos a boa concordância entre os resultados experimentais obtidos de espalhamento de nêutrons e o cálculo com o método de Monte Carlo para o potencial r^{-4} de interação entre as moléculas.

Na figura (IV.6), temos outro exemplo para o caso de função de distribuição radial, onde se compara bem o cálculo teórico com os resultados obtidos em experimento de espalhamento de nêutrons.

Na figura (IV.7), temos a forma típica de fator de estrutura dinâmico, para comprimento de onda $2\pi/q$ grandes, onde se observam as bandas de espalhamento: as duas laterais associadas a espalhamento por ondas de som (picos Brillouin) e a central (pico Rayleigh) associada com flutuações de energia (ou, equivalentemente, de temperatura).

Voltamos à Eq. (IV.54), o conhecimento de χ'' (através de S) permite obter coeficientes de transporte do fluido. Vejamos um caso. Dos resultados da estatística de equilíbrio, sabemos que, a volume fixo, a correlação densidade-densidade (desvio médio quadrático) é dada por:

$$(n, n) = \frac{1}{V^2} (\overline{N N}) = \frac{kT}{V^2} \frac{\partial \overline{N}}{\partial \mu} \bigg|_{T, V} \tag{IV.58}$$

onde a média é sobre o ensemble grand-canônico. Porém

$$(n, n) = \int d^3r \int d^3r' \text{Tr} \left\{ \Delta n(\bar{r}) \Delta n(\bar{r}') \rho \right\} = \lim_{\bar{q} \rightarrow 0} \frac{1}{V^2} \int_{-\infty}^{\infty} S(\bar{q}, \omega) = \lim_{\bar{q} \rightarrow 0} \frac{1}{V^2} S(\bar{q}). \tag{IV.59}$$

Por outro lado, sendo $Z(T, V, \mu)$ a função de partição temos que,

$$pV = kT \ln Z(T, V, \mu) \tag{IV.60}$$

e assim,

$$kT \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_T = \frac{kT}{V} \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \ln Z} \right)_T = \left(\frac{\partial \bar{N}}{\partial \mu} \right)_T \left/ \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} \right)_T \right. = \frac{(\bar{N}; \bar{N})}{\bar{N}}, \quad (\text{IV.61})$$

usando a Eq(IV.58) e o resultado que $\frac{\partial \ln Z}{\partial \mu} = \frac{\bar{N}}{kT}$. Então,

$$\left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\bar{N}kT} \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} S(\vec{q}) = \frac{1}{\bar{N}kT} S(0). \quad (\text{IV.62})$$

Consideramos agora N fixo e V variável (ensemble petit-canônico); então

$$kT \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_T = -NkT \frac{1}{V^2} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{N}{V} \kappa_T = \frac{1}{N} S(0), \quad (\text{IV.63})$$

onde κ_T é o coeficiente de compressibilidade isoterma $\kappa_T = -(1/V) \partial V / \partial p)_T$ dado então por

$$\kappa_T = \frac{kTV}{N^2} \lim_{\vec{q} \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(\vec{q}, \omega) = \frac{kTV}{N^2} S(0) \quad (\text{IV.64})$$

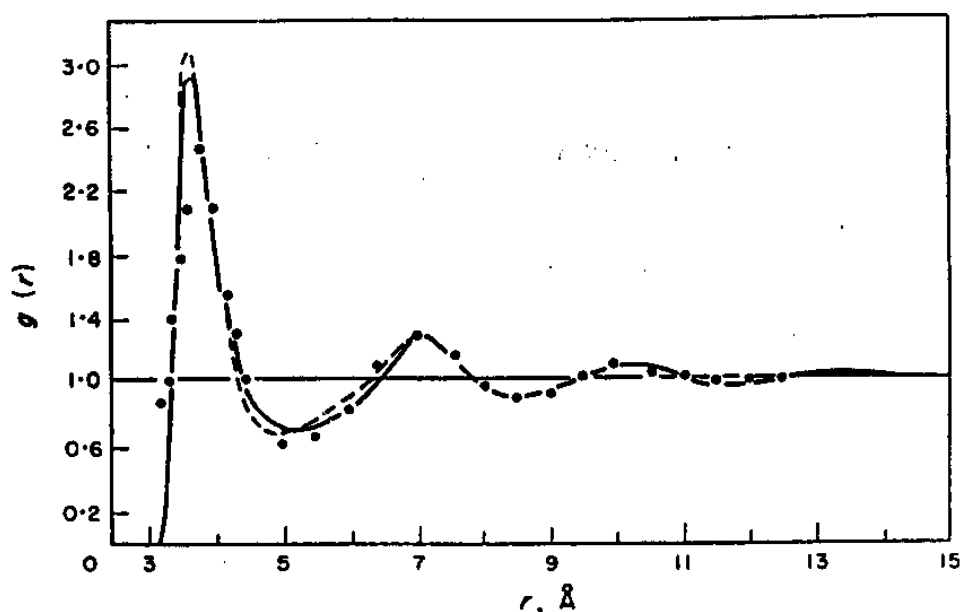


Figura (IV.6). A função de distribuição radial para o argônio a 84.4K, comparada com a obtida a partir de dados experimentais (círculos), usando-se o potencial de Lenard-Jones [a linha tracejada é um cálculo alternativo; vide G.D. Henshaw, *Phys. Rev.* 105, 976 (1957)]

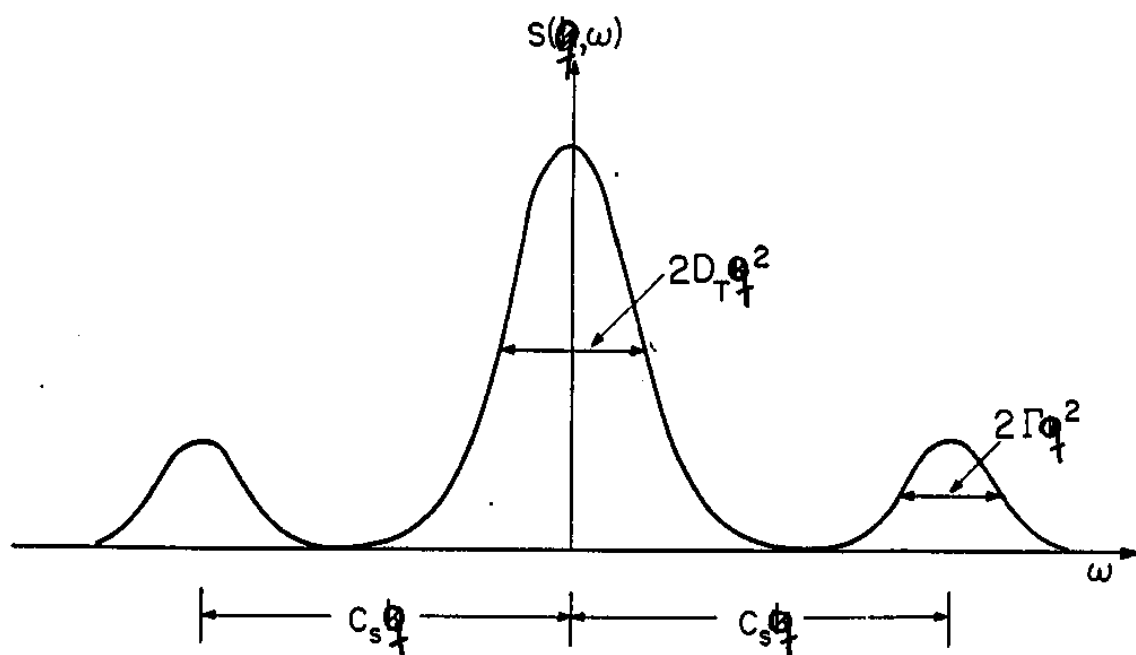


Figura (IV.6). O fator de estrutura dinâmico no limite hidrodinâmico. D_T é o coeficiente de difusão térmico, Γ o fator de atenuação do som, e C_s a velocidade de propagação adiabática do som.

Bibliografia: Capítulo IV.

Foster D., vide Bibliografia no capítulo II.

Martin P.C., vide Bibliografia no capítulo II.

Tyablicov V.L., *Methods in the Quantum Theory of Magnetism* (Plenum, New York, 1974).

Boon J.P., Yip S., vide Bibliografia no capítulo III.

Epílogo

Completa-se aqui esta primeira parte de Introdução à Mecânica Estatística de Não Equilíbrio, publicada na série NOTAS DE FÍSICA do Instituto “Gleb Wataghin”, UNICAMP. Tem consistido basicamente no desenvolvimento da teoria da função resposta, fundamental para o relacionamento de teoria e experimento.

Haverá de ser seguida por uma futura publicação na Série, de suas aplicações em física de estado sólido com ênfase nas propriedades ópticas de semicondutores.

O autor agradece a Vanessa Vasconcellos pelo paciente, cuidadoso e competente trabalho de datilografia do texto a partir dos manuscritos originais