Teoria da Resposta Linear

(Formalismo de Kubo)

A premissa da teoria de resposta linear é a seguinte: dado um sistema em equilíbrio termodinâmico e sujeito a uma perturbação suficientemente pequena, então a resposta do sistema (a ser definida) é linear na perturbação.

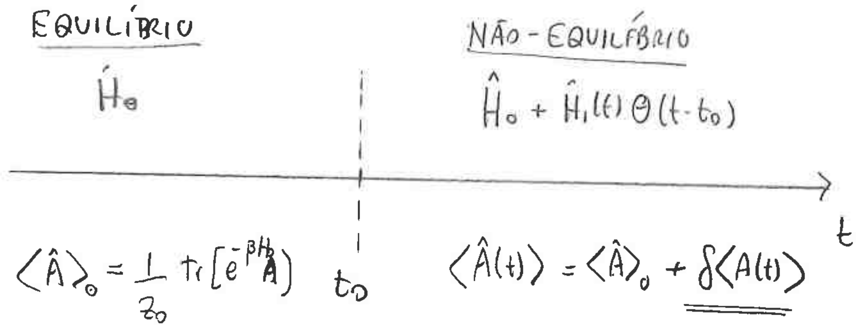
Concretamente, a teoria se propõe a calcular valores esperados do tipo $\langle \hat{A} \rangle = tr[\hat{\rho} \hat{A}]$ para um Hamiltoniano $\hat{H}$ perturbado em $t = t_0$ em termos do valor esperado $\langle \hat{A} \rangle_0$ para o Hamiltoniano não perturbado $\hat{H}_0$: Escrevemos então:

$$\boxed{\hat{H}(t) = \hat{H}_0 + \hat{H}_1(t)\,\Theta(t - t_0)} \quad (H \text{ dep do tempo})$$

$$\langle \hat{A} \rangle_0 = \frac{1}{Z_0} Tr[e^{-\beta H_0} \hat{A}] = \frac{1}{Z_0} \sum_{|K_0\rangle} \langle K_0 | \hat{A} | K_0 \rangle e^{-\beta E_{K_0}}$$

onde $\hat{H}_0 |K_0\rangle = E_{K_0} |K_0\rangle$ $\quad (|K_0\rangle \rightarrow$ estado de N corpos$)$

Em $t = t_0$, $\hat{H}_1(t)$ começa a agir sobre o sistema:



Quem é $\langle \hat{A}(t) \rangle$ p/ $t > t_0$?

Rep. de Schrodinger : $\boxed{|\psi_i(t)\rangle = e^{-iH(t-t_0)} |\psi_i(t_0)\rangle}$ $\Rightarrow$ onde $|\psi_i(t_0)\rangle = |\mathbb{K}_0\rangle$

$$\langle A(t) \rangle = \frac{1}{Z_0} \sum_i \langle \psi_i(t) | e^{-\beta \hat{H}} \hat{A} | \psi_i(t) \rangle \quad ?$$

Rep. de Interação : $\boxed{\hat{O}_I(t) = e^{iH_0 t} \hat{O} e^{-iH_0 t}}$. $\boxed{|\psi_I(t)\rangle = U(t,t_0)|\psi_I(t_0)\rangle}$ $|||$ $|\mathbb{K}_0\rangle$ em $t = t_0$

$$\langle A(t) \rangle = Tr[\hat{\rho}_I \hat{A}_I(t)] = \sum_i \langle \psi_i^I(t) | \hat{\rho}_I \hat{A}_I(t) | \psi_i^I(t) \rangle$$

$$= \sum_i \langle \overbrace{\psi_i^I(t_0)}^{\equiv |\mathbb{K}_0\rangle} | U^\dagger(t,t_0) e^{iH_0 t} \hat{\rho} \hat{A} e^{-iH_0 t} U(t,t_0) | \overbrace{\psi_i^I(t_0)}^{\equiv |\mathbb{K}_0\rangle} \rangle$$

onde $\boxed{U(t,t_0) = \mathbb{1} - i \int_{t_0}^{t} H_1^I(t') U(t',t_0) dt' \approx \mathbb{1} - i \int_{t_0}^{t} H_1^I(t') dt'}$

sendo $\underline{H_1^I(t') = e^{iH_0 t'} H_1 e^{-iH_0 t'}}$. Substituindo, temos

$$\langle A(t) \rangle \approx \langle A \rangle_0 - i \int_{t_0}^{t} \sum_{\mathbb{K}_0} \langle \mathbb{K}_0 | e^{iH_0 t} \hat{\rho} \hat{A} e^{-iH_0 t} e^{iH_0 t'} H_1 e^{-iH_0 t'} | \mathbb{K}_0 \rangle dt'$$

$$+ i \int_{t_0}^{t} \sum_{\mathbb{K}_0} \langle \mathbb{K}_0 | e^{iH_0 t'} H_1 e^{-iH_0 t'} e^{iH_0 t} \hat{\rho} \hat{A} e^{-iH_0 t} | \mathbb{K}_0 \rangle dt'$$

em 1º ordem em H_1 $\underline{\hat{\rho} \simeq e^{-\beta H_0}}$

$$\langle A(t) \rangle \simeq \langle A \rangle_0 - i \int_{t_0}^{t} dt' \sum_{\mathbb{K}_0} e^{-\beta E_{\mathbb{K}_0}} \left(A_I(t) H_1^I(t') - H_1^I(t') \hat{A}(t) \right)$$

$$\boxed{\langle A(t) \rangle \simeq \langle A \rangle_0 - \int_{t_0}^{t} dt' \langle [A_I(t), H_1^I(t')]_- \rangle_0}$$

$(t > t')$

Em outras palavras:

$$\langle \hat{A}(t)\rangle - \langle \hat{A}\rangle_0 = \int_{t_0}^{\infty} dt' \, C^R_{AH_1}(t,t')$$ onde C^R é dado por:

$$\boxed{C^R_{AH_1}(t,t') = -i\,\theta(t-t')\,\langle[\hat{A}_I(t), \hat{H}_1^I(t')]\rangle_0}$$

de modo que $\delta\langle\hat{A}\rangle \equiv \langle\hat{A}(t)\rangle - \langle A\rangle_0$ é proporcional a H_1.

Essa é a chamada Fórmula de Kubo (regime de resposta linear)

Fórmula de Kubo no domínio de frequência

Se $\hat{H}_1(t)$ for escrito na forma: $\hat{H}_{1(B)}(t) = \hat{B} f(t)$

então $C^R_{AH_1}(t,t') = C^R_{AB}(t-t')\,f(t')$ e sua transf. de Fourier:

$$C^R_{AB}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} d(t-t')\, e^{i\omega^+(t-t')}\, C^R_{AB}(t-t')$$ fica bem definida.

Na verdade, assumindo que a perturbação é "ligada" no passado distante $t_0 \to -\infty$, temos:

$$\delta\langle\hat{A}(t)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt'\, C^R_{AH_1}(t,t') = \int_{-\infty}^{\infty} dt'\, C^R_{AB}(t-t')\, f(t')$$

e $$\delta\langle\hat{A}\rangle(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{i\omega^+ t}\, \delta\langle A\rangle(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt\, e^{i\omega^+ t} \int_{-\infty}^{\infty} dt'\, C^R_{AB}(t-t')\, f(t')\, \underbrace{e^{-i\omega^+ t'}\, e^{i\omega t'}}$$

$$\boxed{\delta\langle\hat{A}\rangle(\omega) = C^R_{AB}(\omega^+)\, f(\omega^+)}$$

Fórmula de Kubo para a condutividade

Começamos com o Hamiltoniano de um elétron em um campo magnético:

$$H_0 = \frac{1}{2m} \sum_\sigma \int d\vec{r}\, \hat{\psi}_\sigma^\dagger(\vec{r}) \left(\frac{\hbar}{i} \nabla_{\vec{r}} + e\vec{A}(\vec{r}) \right)^2 \psi_\sigma(\vec{r})$$

A idéia é escrever variações em H_0 devido a flutuações em $\vec{A}$:

$$\delta H = e \int d\vec{r}\, \vec{J} \cdot \delta\vec{A}$$ onde $\vec{J}$ é o operador densidade de corrente

Como

$$\psi^\dagger_{\vec{r}} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla + e\vec{A}(\vec{r}) \right)^2 \psi(\vec{r}) = \underbrace{\psi^\dagger\left(\tfrac{\hbar}{i}\nabla\right)^2\psi}_{} + (-i)\psi^\dagger(\vec{r}) \frac{\hbar e}{2m} \left[\nabla \cdot \vec{A} + \vec{A} \cdot \nabla \right] \psi(\vec{r}) + \frac{e^2}{2m} A(r)\, \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \psi_\sigma(\vec{r})$$

Colocando na integral e integrando por partes:

$$H_0 = T + \sum_\sigma \int d\vec{r}\, \underbrace{\frac{ie\hbar}{2m} \vec{A} \cdot \left[\left(\nabla \psi_\sigma^\dagger(\vec{r})\right) \psi_\sigma(\vec{r}) - \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \left(\nabla \psi_\sigma(\vec{r})\right) \right]}_{\mathrm{I}} + \underbrace{\frac{e^2}{2m} A^2\, \psi_\sigma^\dagger(\vec{r})\, \psi_\sigma(\vec{r})}_{\mathrm{II}}$$

Fazendo $\begin{cases} \vec{A} \to \vec{A} + \delta\vec{A} \\ H_0 \to H_0 + \delta H \end{cases}$ e considerando os termos lineares em $\delta\vec{A}$; temos $\Rightarrow \delta H = e \int d\vec{r}\, \vec{J}(\vec{r}) \cdot \delta\vec{A}$ onde

$$\vec{J}_\sigma = J_\sigma^\nabla(\vec{r}) + J_\sigma^A(\vec{r}):$$

$$\boxed{\begin{aligned} J_\sigma^\nabla &= \frac{i\hbar}{2m} \left[\left(\nabla \psi_\sigma^\dagger(\vec{r})\right) \psi_\sigma(\vec{r}) - \psi_\sigma^\dagger(\vec{r}) \left(\nabla \psi_\sigma(\vec{r})\right) \right] \\ J_\sigma^A &= \frac{e}{m} \vec{A}(\vec{r})\, \underline{\psi_\sigma^\dagger(\vec{r})\, \psi_\sigma(\vec{r})} = \frac{e}{m} \vec{A} \rho(\vec{r}) \end{aligned}}$$

"paramagnético" (I)

"diamagnético" (II)

A "perturbação" H_0 será um campo elétrico externo que induzirá uma corrente (resposta). No regime de resposta linear, esperamos que a densidade de corrente seja proporcional ao campo elétrico $\vec{E}_1(\vec{r},t) = \sum_\alpha E_1^\alpha(\vec{r},t')\,\hat{e}_\alpha$ $(\alpha = x, y, z)$:

$$\boxed{\langle \vec{J}_1(\vec{r},t)\rangle = \int dt'\,d\vec{r}'\;\sigma(\vec{r}t,\vec{r}'t')\cdot\vec{E}_1(\vec{r}',t')}$$

onde $\sigma(\vec{r}t,\vec{r}'t')$ é o tensor de condutividade.

Em geral, podemos escolher um gauge onde $-\nabla\phi_1(\vec{r},t)=0$ e

$$\vec{E}_1(\vec{r},t) = -\nabla\phi_1(\vec{r},t) - \frac{\partial}{\partial t}\vec{A}_1(\vec{r},t) = -\frac{\partial}{\partial t}\vec{A}_1(\vec{r},t)$$

onde $\vec{A}_1(\vec{r},t)$ é a "perturbação" no potencial vetor:

$$\boxed{\vec{A} = \vec{A}_0 + \vec{A}_1} \qquad \boxed{\vec{J}_1 = \vec{J}_0 + \frac{e}{m}\vec{A}_1\rho(\vec{r})}$$

de modo que $\boxed{H_1 = e\int d\vec{r}\;\vec{J}_0(\vec{r})\cdot\vec{A}_1(\vec{r},t)}$ onde $\boxed{\vec{J}_0 = \vec{J}^{\nabla} + \frac{e}{m}\vec{A}_0\rho(\vec{r})}$

Escrevendo no domínio de frequência: $\vec{E}_1(\vec{r},\omega) = +i\omega\vec{A}_1(\vec{r},\omega)$

$$\boxed{\langle\vec{J}_1(\vec{r},\omega)\rangle = \int d\vec{r}'\;\sigma(\vec{r},\vec{r}',\omega)\cdot\vec{E}_1(\vec{r}',\omega)} \Rightarrow \underline{\sigma(\vec{r},\vec{r}',\omega) = ?}$$

temos então $\delta\langle\vec{J}\rangle = \langle\vec{J}_1(\vec{r},\omega)\rangle - \langle\vec{J}_1(\vec{r},\omega)\rangle_{eq}$ com a perturbação na forma:

$$\boxed{H_1 = e\int d\vec{r}'\,\underbrace{\vec{J}_0(\vec{r}',\omega)}_{\text{operador}}\cdot\underbrace{\frac{\vec{E}_1(\vec{r}',\omega)}{i\omega}}_{f(\omega)}}$$

$$\Rightarrow \boxed{\delta\langle\vec{J}\rangle_\omega = e\int d\vec{r}'\,C^R_{\vec{J}_0(\vec{r})J_0^\beta(\vec{r}')}(\omega)\,\frac{E_1^\beta(\vec{r}',\omega)}{i\omega} \Rightarrow \delta\langle J^\alpha\rangle_\omega = e\int d\vec{r}'\,C^R_{J_0^\alpha(\vec{r})J_0^\beta(\vec{r}')}\,\frac{E_1^\beta(\vec{r}',\omega)}{i\omega}}$$

Existe um argumento físico importante: em equilíbrio, a densidade de corrente é nula (o estado de equilíbrio não carrega corrente)$^{(*)}$, de modo que $\langle \vec{J}_0 \rangle_{eq} = 0$

Com isso, temos uma expressão para a condutividade em termos do propagador $C^R_{J_0^\alpha(\vec{r})\, J_0^\beta(\vec{r}\,')}(\omega)$:

$$\langle J_0^\alpha \rangle(\omega) - 0 = e \int d\vec{r}\,' \; C^R_{J_0^\alpha(\vec{r})\, J_0^\beta(\vec{r}\,')}(\omega) \; \frac{E_1^\beta(\vec{r},\omega)}{i\omega}$$

e $$\langle \vec{J}_1 \rangle(\omega) = \langle \vec{J}_0 \rangle + \frac{e}{m} \langle \vec{A}_1(\vec{r},t)\, \rho_0(\vec{r}) \rangle \approx \langle \vec{J}_0 \rangle + \frac{e}{im\omega} \vec{E}_1(\vec{r},\omega) \langle \rho_0(\vec{r}) \rangle$$

Chegamos então ao resultado:

$$\boxed{\sigma^{\alpha\beta}(\vec{r},\vec{r}\,',\omega) = \frac{e}{i\omega} C^R_{J_0^\alpha(\vec{r})\, J_0^\beta(\vec{r}\,')}(\omega) + \frac{e}{im\omega} \langle \rho_0(\vec{r}) \rangle\, \delta(\vec{r}-\vec{r}\,')\, \delta_{\alpha\beta}}$$

sendo $$C^R_{J_0^\alpha(\vec{r})\, J_0^\beta(\vec{r}\,')}(\omega) = \int d(t-t')\, e^{i\omega^+(t-t')} \Big[\underbrace{-i\,\theta(t-t') \langle [J_0^\alpha(\vec{r},t), J_0^\beta(\vec{r}\,',t')]_\pm \rangle}_{\langle\langle J_0^\alpha(\vec{r},t) : J_0^\beta(\vec{r}\,',t') \rangle\rangle} \Big]$$

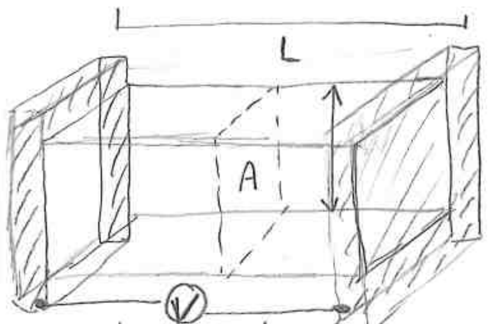
$$\boxed{G^R_{J_0^\alpha(\vec{r})\, J_0^\beta(\vec{r}\,')}(\omega) = \langle\langle J_0^\alpha(\vec{r}) : J_0^\beta(\vec{r}\,') \rangle\rangle_{\omega^+}}$$ na notação de Zubarev.

Fórmula de Kubo para a condutância G

A condutividade $\sigma(\omega)$ em um material isotrópico é uma quantidade <u>intrínseca</u>, ou seja, não depende das dimensões da amostra.

Já a <u>condutância</u> é definida como a razão entre a corrente através de uma amostra e a voltagem aplicada:

$$G = \frac{I}{V}$$

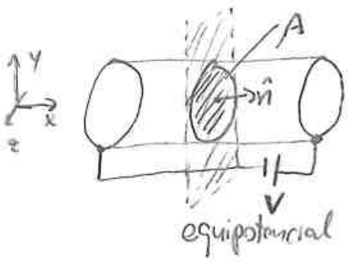


Para um material onde a condutividade é local <u>e homogênea</u>, a condutância está relacionada à condutividade pelas dimensões da amostra: comprimento (L) e área transversal (A)

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad \Rightarrow \quad \boxed{G = \frac{A}{L}\sigma}$$

Em amostras que <u>não são</u> <u>homogêneas</u> em alguma escala (por exemplo, amostras mesoscópicas) essa relação simples não vale. Por exemplo, se efeitos quânticos (flutuações) são importantes, a descrição correta da condutância se dá através da fórmula de Kubo. (Consideramos o caso DC $\underline{\omega=0}$)

Nesses casos a corrente será obtida integrando $\vec{J}\cdot d\vec{A}$:



$$\vec{E} = E_x(x)\,\hat{e}_x$$

$$I = \int_{A} d\vec{A}\cdot\vec{J}(\vec{r}\in A) = \int_{A} dA \int_{V'} d^3r'\, \hat{n}\cdot\sigma(\vec{r},\vec{r}',\omega=0)\,\vec{E}(\vec{r}')$$

qualquer $\rightarrow A$

$$= \int_{\substack{A\\(y,z)}} dA \int_{\substack{A'\\(y',z')}} dA' \int_0^L dx'\, \sigma_{xx}(x,(y,z),x',(y',z'),\omega=0)\, E_x(x')$$

Note que $\sigma_{xx}(\vec{r},\vec{r}\,',\omega=0) = \lim_{\omega\to 0} \mathrm{Re}\left[\frac{e}{i\omega} C^R_{J_0^x(\vec{r})\, J_0^x(\vec{r}\,')}(\omega)\right]$.

e que $$\int_A dA \int_{A'} dA' \, C^R_{J_0^x(\vec{x})\, J_0^x(\vec{r}\,')}(\omega) = \left\langle\!\left\langle \int_A J_0(x)\, dA : \int_{A'} J_0(x')\, dA' \right\rangle\!\right\rangle_\omega$$
$$= C^R_{I(x)\, I(x')}(\omega)$$

é a função de correlação corrente-corrente.

Temos, por fim, a corrente escrita em termos de $C^R_{I(x)\,I(x')}(\omega)$:

$$I(x) = \int_0^L dx' \underbrace{\lim_{\omega\to 0} \mathrm{Re}\left[\frac{e}{i\omega} C^R_{I(x)\, I(x')}(\omega)\right]}_{\equiv\, G(x,x')} E_x(x')$$

$$\boxed{I(x) = \int_0^L dx' \, G(x,x')\, E_x(x')} \quad \left(\text{para } G = \text{cte} \Rightarrow \underline{I = GV}\right)$$

onde $G(x,x')$ é dado em termos da correlação corrente-corrente:

$$C^R_{I(x)\,I(x')}(\omega) = \langle\langle I(x) : I(x') \rangle\rangle_\omega = \int d(t-t')\, e^{i\omega^+(t-t')} \left(-i\theta(t-t') \left\langle \left[I(x,t) : I(x',t') \right]_\pm \right\rangle \right)$$