

Teoria da Resposta Linear

(1)

(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.

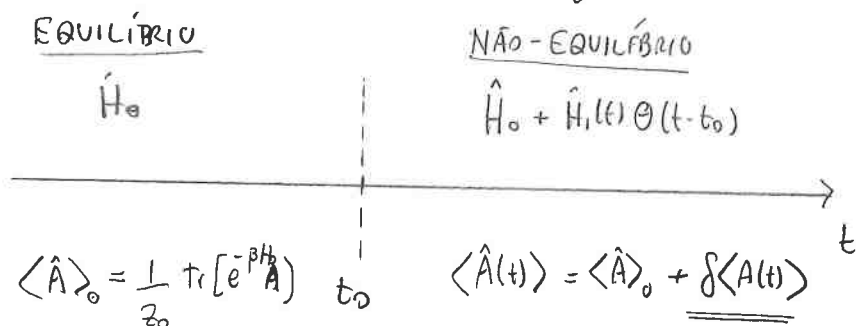
Concretamente, a teoria se propõe a calcular valores esperados do tipo $\langle \hat{A} \rangle = \text{tr}[\hat{\rho} \hat{A}]$ para um Hamiltoniano \hat{H} perturbado em $t=t_0$ em termos do valor esperado $\langle \hat{A} \rangle_0$ para o Hamiltoniano não perturbado \hat{H}_0 : Escreveremos então:

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

$$\langle \hat{A} \rangle_0 = \frac{1}{Z_0} \text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}_0} \hat{A}] = \frac{1}{Z_0} \sum_{|K_0\rangle} \langle |K_0\rangle | \hat{A} | |K_0\rangle e^{-\beta E_{K_0}}$$

onde $\hat{H}_0 |K_0\rangle = E_{K_0} |K_0\rangle$ ($|K_0\rangle \rightarrow$ 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/ $t > t_0$?

(2)

Rep. de Schrodinger: $|\Psi_i(t)\rangle = e^{-iH(t-t_0)} |\Psi_i(t_0)\rangle \Rightarrow$ onde $|\Psi_i(t_0)\rangle = |k_0\rangle$

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

Rep. de Interações: $\hat{\rho}_I(t) = e^{iH_0 t} \hat{\rho} e^{-iH_0 t}$ $|\Psi_I(t)\rangle = U(t, t_0) |\Psi_I(t_0)\rangle$

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

$|k_0\rangle$
em $t=t_0$

$$= \sum_i \langle \Psi_i(t_0) | U^\dagger(t, t_0) e^{iH_0 t} \hat{\rho} \hat{A} e^{-iH_0 t} U(t, t_0) | \Psi_i(t_0) \rangle$$

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

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

$$\langle A(t) \rangle \approx \langle A \rangle_0 - i \int_{t_0}^t \sum_{k_0} \langle k_0 | e^{iH_0 t} \hat{\rho} \hat{A} e^{-iH_0 t} e^{iH_0 t'} H_1 e^{-iH_0 t'} | k_0 \rangle dt'$$

$$+ i \int_{t_0}^t \sum_{k_0} \langle k_0 | e^{iH_0 t'} H_1 e^{-iH_0 t'} e^{iH_0 t} \hat{\rho} \hat{A} e^{-iH_0 t} | k_0 \rangle dt'$$

em 1º ordem em H_1 $\hat{\rho} \approx e^{-\beta \hat{H}_0}$

$$\langle A(t) \rangle \approx \langle A \rangle_0 - i \int_{t_0}^t dt' \sum_{k_0} e^{-\beta E_{k_0}} (A_I(t) H_1^I(t') - H_1^I(t') \hat{A}(t))$$

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

$(t > t')$

Em outras palavras:

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

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

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

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

Fórmula de Kubo no domínio de frequências

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

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

$$C_{AB}^R(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt(t-t') e^{i\omega(t-t')} C_{AB}^R(t-t') \quad \text{fica bem definida.}$$

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

$$\int \langle \hat{A}(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt' C_{AH_1}^R(t, t') = \int_{-\infty}^{\infty} dt' C_{AB}^R(t-t') f(t')$$

$$e \int \langle \hat{A} \rangle(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \int \langle \hat{A} \rangle(t) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \int_{-\infty}^{\infty} dt' C_{AB}^R(t-t') f(t') e^{-i\omega t'} e^{i\omega t'}$$

$$\int \langle \hat{A} \rangle(\omega) = C_{AB}^R(\omega^+) f(\omega^+)$$

Note que, neste caso ($H_1^I(t) = \hat{B}f(t)$), a função de correlação será dada pela "função de Green" retardada $G_{AB}^R(t, t')$:

$$\langle \hat{A}(t) \rangle - \langle \hat{A} \rangle_0 = \int_{t_0}^{\infty} dt' G_{AB}^R(t, t') f(t')$$

onde $G_{AB}^R(t, t') = -i \Theta(t-t') \langle [\hat{A}_I(t), \hat{B}_I(t')] \rangle_0$

Um caso particular importante é quando $H_1^I(t) = \hat{A}f(t)$.

Se não estivermos interessados no transiente, podemos fazer $t_0 \rightarrow -\infty$ e:

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \langle \hat{A} \rangle_0 + \int_{-\infty}^{\infty} \chi_A^R(t, t') f(t') dt' \quad \text{onde}$$

$\chi_A^R(t, t') = -i \Theta(t-t') \langle [\hat{A}_I(t), \hat{A}_I(t')]_- \rangle$ é chamada "susceptibilidade dinâmica" relativa ao operador \hat{A} .

Em frequências:

$$\langle A \rangle(\omega) = \langle \hat{A} \rangle_0 + \chi_A^R(\omega) f(\omega)$$

que depende da resposta a ser calculada.

Quantidade	Operador \hat{A}	Função resposta
Densidade	$\hat{\rho}(x) = \psi^\dagger(\vec{r}) \psi(\vec{r})$	Susceptibilidade de carga
Densidade de spin	$\vec{S}(\vec{r}) = \psi_\alpha^\dagger(\vec{r}) \left(\frac{\vec{\sigma}}{2} \right)_{\alpha\beta} \psi_\beta(\vec{r})$	Suscep. de spin
Densidade de corrente	$\frac{e}{m} \psi^\dagger(\vec{r}) \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e \vec{A} \right) \psi(\vec{r})$	Condutividade

Fórmula de Kubo para a condutividade

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

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

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

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

Como

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

Colocando na integral e integrando por partes:

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

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

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

$\vec{J}_{\sigma}^{\nabla} = \frac{ie\hbar}{2m} [(\nabla \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r})) \psi_{\sigma}(\vec{r}) - \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) (\nabla \psi_{\sigma}(\vec{r}))]$	"paramagnético" (I)
$\vec{J}_{\sigma}^A = \frac{e}{m} \vec{A}(\vec{r}) \psi_{\sigma}^{\dagger}(\vec{r}) \psi_{\sigma}(\vec{r}) = \frac{e}{m} \vec{A} \rho(\vec{r})$	"diamagnético" (II)

A "perturbação" H_0 seta 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: $\vec{E}_1(\vec{r}, t) = \sum_{\alpha} E_1^{\alpha}(\vec{r}, t) \hat{e}_{\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$):

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

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

Em geral, podemos escolher um gauge onde $-\nabla \phi_2(\vec{r}, t) = 0$

e
$$\vec{E}_2(\vec{r}, t) = -\nabla \phi_2(\vec{r}, t) - \frac{\partial \vec{A}_2(\vec{r}, t)}{\partial t} = -\frac{\partial \vec{A}_2(\vec{r}, t)}{\partial t}$$

onde $\vec{A}_2(\vec{r}, t)$ é a "perturbação" no potencial vetor:

$$\vec{A} = \vec{A}_0 + \vec{A}_2$$

$$\vec{J}_2 = \vec{J}_0 + \frac{e}{m} \vec{A}_2 \rho(\vec{r})$$

de modo que $H_2 = e \int d\vec{r} \vec{J}_0(\vec{r}) \cdot \vec{A}_2(\vec{r}, t)$ onde $\vec{J}_0 = \vec{J} + \frac{e}{m} \vec{A}_0 \rho(\vec{r})$

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

$$\langle \vec{J}_1(\vec{r}, \omega) \rangle = \int d\vec{r}' \mathcal{O}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) \cdot \vec{E}_1(\vec{r}', \omega) \Rightarrow \mathcal{O}(\vec{r}, \vec{r}', \omega) = ?$$

temos então $\delta \langle \vec{J} \rangle = \langle \vec{J}_1(\vec{r}, \omega) \rangle - \langle \vec{J}_1(\vec{r}, \omega) \rangle_0$ com a perturbação na

forma:

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

$$\Rightarrow \delta \langle \vec{J} \rangle_{\omega} = e \int d\vec{r}' C_{\vec{J}_0(\vec{r}') \vec{J}_0(\vec{r}')}^R(\omega) \frac{E_1^B(\vec{r}', \omega)}{i\omega} \Rightarrow \delta \langle J^{\alpha} \rangle_{\omega} = e \int d\vec{r}' C_{\vec{J}_0^{\alpha}(\vec{r}') \vec{J}_0^B(\vec{r}')}^R \frac{E_1^B(\vec{r}', \omega)}{i\omega}$$

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 $C_{J_0^\alpha(\vec{r}) J_0^\beta(\vec{r}')}^R(\omega)$:

$$\langle \vec{J}_0 \rangle(\omega) = 0 = e \int d\vec{r}' C_{J_0^\alpha(\vec{r}) J_0^\beta(\vec{r}')}^R(\omega) \frac{E_1^\beta(\vec{r}', \omega)}{i\omega}$$

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

Chegamos então ao resultado:

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

sendo $C_{J_0^\alpha(\vec{r}) J_0^\beta(\vec{r}')}^R(\omega) = \int d(t-t') e^{i\omega(t-t')} \left[-i\theta(t-t') \langle [J_0^\alpha(\vec{r}, t), J_0^\beta(\vec{r}', t')]_{\pm} \rangle \right]$

$$C_{J_0^\alpha(\vec{r}) J_0^\beta(\vec{r}')}^R(\omega) = \langle\langle J_0^\alpha(\vec{r}) : J_0^\beta(\vec{r}') \rangle\rangle_{\omega^+}$$

na notação de Zubarev.

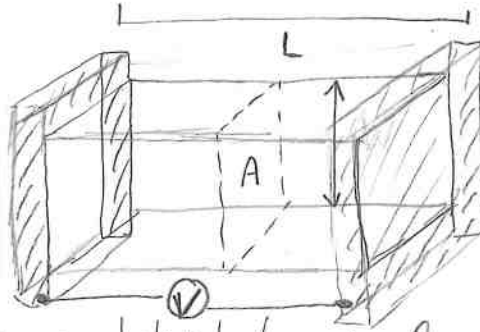
Fórmula de Kubo para a condutância G

(7)

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

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

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



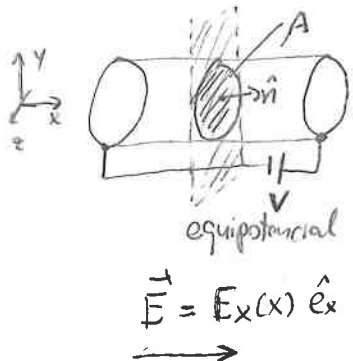
e homogênea

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

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

Em amostras que não são homogêneas 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 $\omega=0$)

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



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

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

Note que $\sigma_{xx}(x, x', \omega) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Re} \left[\frac{e}{i\omega} C_{J_0(x) J_0(x')}^R(\omega) \right]$

$$\begin{aligned}
\text{e que } \int_A dA \int_{A'} dA' C_{J_0(x) J_0(x')}^R(\omega) &= \langle\langle \int_A J_0(x) dA : \int_{A'} J_0(x') dA' \rangle\rangle_\omega \\
&= C_{I(x) I(x')}^R(\omega)
\end{aligned}$$

é a função de correlação corrente-corrente.

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

$$I(x) = \int_0^L dx' \lim_{\omega \rightarrow 0} \text{Re} \left[\frac{e}{i\omega} C_{I(x) I(x')}^R(\omega) \right] E_x(x')$$

$\equiv G(x, x')$

$$I(x) = \int_0^L dx' G(x, x') E_x(x')$$

(para $G = \text{cte} \Rightarrow \underline{I = GV}$)

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

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