Até o momento estudamos sistemas macroscópicos em equilíbrio. Para isso obtivemos valores médios usando os ensembles apropriados. Como vimos mesmo nos sistemas em equilíbrio podem ocorrer flutuações mas estas são pequenas para sistemas macro.

Queremos agora estudar com mais cuidado estas flutuações. Este estudo é importante por diversas razões uma delas é que perto transições de fase (pontos críticos) elas aumentam e podem se tornar importante; na verdade são as responsáveis pela transição. Além disso elas são importantes no estudo de sistemas fora do equilíbrio, sendo o mais conhecido o movimento Browniano. Veremos que neste caso é possível estabelecer relações entre a mobilidade de uma partícula num fluido (ou seja seu coef. de difusão) com as flutuações e tb com a temperatura. Na verdade já vimos relações deste tipo quando mostramos de a capacidade térmica (ou a compressibilidade) é proporcional as flutuações na energia do gás (ou no número de partículas). Veremos que esse relação entre uma propriedade dissipativa, macroscópica e de equilíbrio como viscosidade, resistência elétrica, e propriedades microscópicas relacionadas a flutuações é geral e aparece no conhecido teorema flutuação dissipação.

O estudo do mov. Browniano tb permite entender como um sistema fora do equilíbrio atinge o equilíbrio de forma geral e permane lá. Está é uma pergunta de grande importância para os fundamentos da física estatística: a evolução em direção ao eq. Boltzmann estudou esse problema já nos primordios do desenvolvimento da mec. est. Ele analisou um gás ideal com colisões entre duas part. obtendo uma equação para a evolução temporal do número de

partículas em uma dada posição e momento : $n(\vec{r},\vec{p},t)$
Essa eq. é a eq. de transporte de Boltzmann obtida pelo o que é chamado de teoria cinética. Para obter tal eq. é necessário fazer uma hipótese sobre a distribuição de velocidades de duas partículas que é conhecido como caos molecular : ela assume que as velocidades de duas partículas não estão correlacionadas : $n(\vec{v}_1,\vec{v}_2,t) = n(\vec{v}_1,t)\, n(\vec{v}_2,t)$. Tal hipótese não pode ser justificada microscopicamente e é a responsável pela irreversibilidade da eq. de Boltzmann (para mais detalhes veja Cap. 15 do Salinas). A partir desta eq. Boltzmann tb obteve o teorema H : provou que uma quant (proporcional a entropia moderna) sempre diminui ; um tipo de 2ª lei da termodinâmica. Deve-se mencionar que a eq. de Boltzmann é uma íntegro-diferencial não linear e representa um problema matemático difícil

A primeira teoria do mov. Browniano foi obtida por Einstein (1905) e Smoluchowski (1906) de forma independente e foi uma das primeiras aplicações de sucesso das ideias atomísticas da teoria cinética dos gases.
Em essência o tratamento de Einstein trata o mov. browniano como o problema do passeio aleatório (ou caminhar do bêbado) : uma part. da passos p/ direita ou esquerda de forma aleatória com prob iguais de ½ para esq. ou direita. Após N passos é fácil mostrar que a prob. de ter dado M passos para a direita é uma binomial

$$P_N(m) = \frac{N!}{(N+m)/2!\,(N-m)/2!} \left(\tfrac{1}{2}\right)^N$$

que para $N \gg 1$ pode ser aproximada por uma gaussiana. É fácil ver que

$$\overline{m} = 0 \quad e \quad \overline{m^2} = N$$

Considerando que cada passo leva um tempo τ temos que após um tempo $t = N\tau \gg 1$ a posição média é

$$\overline{x(t)} = 0 \quad e \quad \overline{x^2(t)} = l^2 N \propto t$$

com l o tamanho de cada passo. Assim o desvio quadrático médio da partícula é

$$x_{rms} = \sqrt{\overline{x^2(t)}} \propto \sqrt{t}$$

Note que a princípio estamos considerando o movimento de um ensemble de partículas. Assim x_{rms} dá a distância média do ensemble de part.: seria o tamanho da "mancha" de uma gota de tinta se espalhando. No entanto esperamos que a média no ensemble seja equivalente a no tempo e portanto usamos x_{rms} como uma estimativa da distância percorrida por uma única partícula.

Portanto vemos que $x_{rms} \propto t^{1/2}$ e não $\propto t$ como esperamos de um mov. com veloc. constante obedecendo as leis de Newton. Isso se deve as colisões que a part. recebe e que tb torna o mov. irreversível. Esse comportamento é típico de processos difusivos. a constante de proporcionalidade é o coeficiente de difusão: $D = l^2/2\tau$

Um outro tratamento do mov. Browniano é devido a Langevin (1908) onde tentamos modelar as colisões sofridas.

Teoria de Langevin do mov. Browniano

Part. Browniana em um fluido; sem outras forças externas

Eq. de mov.

$$m \frac{dv}{dt} = F(t)$$

↳ força devido ao impacto dos outros part. do fluido

$F(t)$ pode ser dividido em 2 partes

1) uma parte média que representa a viscosidade e é dada por $-v/B$ (B é a mobilidade)

2) uma parte flutuante: flutua rapidamente, mas após longos intervalos é em média nula: $\overline{F(t)} = 0$

↳ média no ensemble

Assim temos

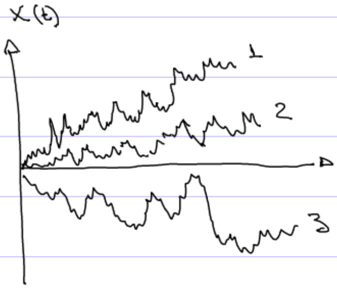
$$m \frac{dv}{dt} = -\frac{v}{B} + F(t) \quad \text{com} \quad \overline{F(t)} = 0$$

$$\frac{dv}{dt} = -\underbrace{\frac{1}{mB}}_{\gamma} v + A(t) \quad \text{com} \quad A(t) = F(t)/m$$

Temos uma eq. diferencial estocástica (aleatória) cujo solução geral é

$$v(t) = v_0 e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t dt' \, e^{\gamma t'} A(t')$$

A partir de $v(t)$ tb podemos obter tb $x(t)$. No entanto como $F(t)$ e $A(t)$ são variáveis estocásticas (aleatórias) $x(t)$ e $v(t)$ tb serão: para cada realização ou partícula $x(t)$ e $v(t)$ serão distintos



trajetória para diferentes realizações

Assim iremos estudar valores médios no ensemble como $\langle x(t)\rangle$, $\langle v(t)\rangle$, $\langle x^2(t)\rangle$, $\langle v^2(t)\rangle$, ...

Considerando um ensemble de part. temos

$$\frac{d\langle v\rangle}{dt} = -\gamma \langle v\rangle$$

já que $\langle F(t)\rangle$ e $\langle A(t)\rangle = 0$ p/ $\forall$ t muito maior que tempo entre colisões

Assim

$$\langle v(t)\rangle = v(0)\, e^{-t/\tau} \quad \text{com} \quad \tau = 1/\gamma = mB$$

Assim a velocidade (de deriva ou drift veloc.) média decai a uma taxa determinada pelo tempo de relaxação τ. Este resultado é típico de sistemas dissipativos e tem uma
↳ como viscosidade

natureza irreversível

Queremos obter agora o desvio quadrático médio $\langle r^2 \rangle$. Para isso usamos que

1) $\vec{r} \cdot \vec{v} = \vec{r} \cdot d\vec{r}/dt = \frac{1}{2} \frac{d(r^2)}{dt}$

2) $\vec{r} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{r} \cdot \frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{1}{2} \frac{d^2 (r^2)}{dt^2} - \left(\frac{dr}{dt}\right)^2$

3) $\langle \vec{r} \cdot \vec{A} \rangle = 0$ com $\vec{A} = \vec{F}(t)/m$

↳ não há correlação entre a posição da part. e a força feita sobre ela pelas part. do fluido

Note que $\langle \vec{v} \cdot \vec{A} \rangle \neq 0$

Temos

$$\left\langle \vec{r} \cdot \frac{d\vec{v}}{dt} \right\rangle = \left\langle - \frac{\vec{r} \cdot \vec{v}}{\tau} \right\rangle + \langle \vec{r} \cdot \vec{A} \rangle$$

$$\frac{1}{2} \frac{d^2 \langle r^2 \rangle}{dt^2} - \langle v^2 \rangle = -\frac{1}{\tau} \frac{1}{2} \frac{d}{dt} \langle r^2 \rangle + 0$$

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle r^2 \rangle + \frac{1}{\tau} \frac{d}{dt} \langle r^2 \rangle = -2 \langle v^2 \rangle$$

Quando a part. estiver em eq. térmico com o fluido $\langle v^2 \rangle = 3/2\ K_B T/m$ $\left(\langle p^2 \rangle = 3/2\ K_B T \right)$

Assim a solução fica

$$\langle r^2 \rangle = \frac{3 K_B T \tau^2}{m} \left[\frac{t}{\tau} - \left(1 - e^{-t/\tau}\right) \right]$$

onde escolhemos as const tal que em $t = 0$ $\langle r^2 \rangle = 0$ e $d\langle r^2 \rangle / dt = 0$

Note que para $t \ll \tau$

$$\langle r^2 \rangle \approx \frac{3k_BT}{M} t^2 = \langle v^2 \rangle t^2$$

O que é análogo a eq. de mov $r = v t$

Mas para $t \gg \tau$

$$\langle r^2 \rangle \approx \frac{3k_BT}{M} \tau t = (3Bk_BT)\, t$$

que é análogo a $r \sim \sqrt{t}$

Em geral definimos $D = Bk_BT$ como o coef. de difusão e $D = Bk_BT$ é chamado de relação de Einstein

Vemos que um ensemble de part. Brownianos inicialmente na origem se espalha (difunde) conforme t aumenta e quão longe eles "vão" é dado por $\langle r^2 \rangle$

A origem do mov. difusivo são as colisões aleatórias sofridas. A origem da viscosidade são as forças flutuantes (é um tipo de teorema flut-dissipação)

Vamos considerar agora que $\langle v^2(t) \rangle$ ainda não atingiu seu valor de eq.
Assim temos que resolver a eq.

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{v}{\tau} + A(t)$$

Para resolver fazemos

$$\int_0^t du\, e^{u/\tau} \frac{d\vartheta}{dt} = \int_0^t du\, e^{u/\tau} \left(-\vartheta/\tau + A(t)\right)$$

A solução é

$$\vartheta(t) = \vartheta(0)\, e^{-t/\tau} + e^{-t/\tau} \int_0^t e^{t'/\tau} A(t')\, dt'$$

Vemos que $\vartheta(t)$ tb flutua com o tempo
Usando $\langle A(t') \rangle = 0$ recuperamos o resultado anterior

Eq. de Fokker-Planck

Vimos 2 modos de estudar o mov. Browniano. No primeiro adotamos uma prob. de a part. "saltar" para uma direção e a partir disto obtemos a dist. de prob. de sua posição após N saltos; ou seja após um tempo $t = N\tau$. No trat. de Langevin usamos as leis de Newton, com uma força estocástica (aleatória). Assim a posição $x(t)$ da part. tb é uma variável aleatória e tem uma dist. de prob.

Em ambos os casos a dist. de prob. da posição da partícula varia no tempo: $\rho(x,t)$. Nosso objetivo é obter uma eq. que rege a evolução de $\rho(x,t)$

Para isso vamos considerar que temos um processo Markoviano: se temos uma sequencia de eventos aleatórios (x_1,t_1), (x_2,t_2), (x_3,t_3), ... tal que $t_1 < t_2 < t_3$ e a prob. de ocorrer (x_i,t_i) só depende da prob. de ocorrer o evento imediatamente anterior, (x_{i-1},t_{i-1}), dizemos que a sequencia é markoviana (a posição da partícula não depende da história toda dela, mas só de sua posição imediatamente anterior)

Vamos tentar obter uma eq. para $\rho(x,t)$. Para isso é conveniente considerar que $\rho(x,t)dx$, a prob. de encontrar a part. entre x e $x+dx$, é proporcional ao número de part. do ensemble nessa região. Assim temos a analogia com a difusão de um fluido com $\rho(x,t)$ proporcional ao número de partículas em x (como colocar N part. brownianas na origem em $t=0$ e observar o mov. do ensemble). Assim a taxa com que $\rho(x,t)$ varia é igual o número de partículas que entra na região $x+dx$ menos as que saem

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = \Phi_{IN} - \Phi_{out}$$

com

$$\Phi_{IN} = \int \rho(x',t)\, w(x',x)\, dx'$$

$$\Phi_{OUT} = \int \rho(x,t)\, w(x,x')\, dx'$$

e $w(x',x)$ a prob. de que em um intervalo δt a partícula "pule" de x' para x. Note que temos que integrar sobre todas as possíveis posições anteriores da partícula. E o fato de $w(x',x)$ só depender de x e x' mas não do histórico prévio é a hipótese Markoviana.

Assim obtemos a equação Mestra (master eq.)

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{\infty} dx' \left[\rho(x',t)\, w(x',x) - \rho(x,t)\, w(x,x') \right]$$

Note que $w(x',x)$ pode ser obtido por primeiros princípios, o que em geral é impossível, ou deve-se postular formas plausíveis para a situação desejada

Na situação de eq. $\rho(x,t)$ não depende do tempo explicitamente e temos

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$$

Pode-se verificar a part. da eq. Mestra que uma cond. suficiente para isto é

$$\rho(x',t)\, w(x',x) = \rho(x,t)\, w(x,x')$$

que é chamada de condição, ou princípio, do balanço detalhado: o número de transições de x para x' é igual ao de x' para x (é um tipo de cond. de eq. probabilístico a nível microscópico)

Para prosseguir vamos considerar a hipótese bem razoável de que $w(x, x')$ só tem valores razoáveis para x e x' próximos. Ou seja $w(x, x')$ tem um pico fino em $x' = x$ e cai rapidamente a zero longe de x. Usando $\xi = x' - x$ temos

$$w(x, x') \to w(x, \xi) \quad \to \text{tem pico em torno de } \xi = 0$$
$$w(x', x) \to w(x', -\xi) \qquad x \leftrightarrow x' \Rightarrow \xi \leftrightarrow -\xi$$

E logo

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{\infty} [\rho(x', t)\, w(x', -\xi) - \rho(x,t)\, w(x, \xi)]\, d\xi$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x - \xi, t)\, w(x - \xi, -\xi)\, d\xi - \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x,t)\, w(x, \xi)\, d\xi$$

Assumindo que $w(x, \xi)$ só assume valores razoáveis no entorno de $\xi = 0$ (cai rapidamente com ξ) e que varia lentamente com x. Assumimos tb que $\rho(x,t)$ tb varia lentamente com x. Assim usamos uma expansão de Taylor no integrando do primeiro integral

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \int d\xi\, \rho(x,t)\, w(x, -\xi) + \sum_{K=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!} \int d\xi\, \xi^m \frac{\partial^m}{\partial x^m} [\rho(x,t)\, w(x, -\xi)]$$
$$- \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x,t)\, w(x, \xi)\, d\xi$$

A primeira e a terceira integral se cancelam: na primeira é só trocar $-\xi \to \xi$ e absorver o sinal nos limites da integração. Essa troca tb pode ser feita na 2ª integral

Assim temos

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!} \frac{\partial^m}{\partial x^m}\left[\left(\int d\xi\ \xi^m w(x,\xi)\right) \rho(x,t)\right]$$

Definindo

$$\mu_m(x) = \int d\xi\ \xi^m w(x,\xi) = \frac{\langle \delta x^m \rangle_{\delta t}}{\delta t}$$

↳ é o valor esperado da m potência do deslocamento por unidade de tempo (já que $w(x,\xi)$ é a prob. de "pular" ξ por unidade de tempo)

temos assim

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m!} \frac{\partial^m}{\partial x^m}\left[u_m(x)\, \rho(x,t)\right]$$

Note que esta eq. é idêntica a eq. mestra; se mantivermos todos os termos da série.

Em geral u_m é desprezível para $m > 2$ e temos

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left[u_1(x)\rho(x,t)\right] + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left[u_2(x)\rho(x,t)\right]$$

que é chamada de eq. de Fokker-Planck. O primeiro termo é chamado de termo de transporte ($u_1 = \langle v \rangle$) e o segundo de termo de difusão com u_1 e u_2 os respectivos coef. de difusão e transporte.

Teorema Flutuação - Dissipação

Na teoria de Langevin do mov. Browniano vimos que

$$\frac{1}{B} = \frac{m}{\tau} = \frac{1}{6K_BT}\int_{-\infty}^{\infty} K_F(s)\,ds$$

com $K(s) = \langle F(t)F(t+s)\rangle$ a função de auto-correlação a parte flutuante da força sentida pela part. Browniana.

A relação acima estabelece uma relação entre a parte média da força flutuante, dada por B, e o caráter estatístico da parte flutuante. Ou seja relaciona relaciona o coef. de viscosidade, que representa as forças dissipativas, com o caráter temporal das flutuações. Por isso é chamado de teorema flutuação - dissipação

Note que as flutuações ocorrem no estado de equilíbrio enquanto o processo dissipativo na prática ocorre quando uma força externa tira o sist. do eq. Assim o teorema permite obter propriedades fora do eq. a partir do conhecimento das flut. que ocorrem no sist. quando ele está em eq.

Relações deste tipo aparecem em toda situação que envolve um mecanismo de dissipação. Por exemplo, flutuações no mov. de $\bar{e}$ num resistor elétrico geram uma f.e.m térmica "espontânea". Tal como na eq. de Langevin podemos dividir está f.e.m em duas partes: uma parte média dada por $-RI(t)$ que representa o aspecto dissipativo e uma parte flutuante

V(t) que em média sobre longos intervalos é nulo

Assim temos que a corrente "espontanea" fica

$$L \frac{dI}{dt} = -RI + V(t) \qquad \text{com } \langle V(t) \rangle = 0$$

E por analogia devemos ter

$$R = \frac{1}{6K_BT} \int_{-\infty}^{\infty} \langle V(0) \cdot V(t) \rangle \, dt$$

Relações flutuação-dissipação foram bem estudados por Kubo

Teor. flut.-dissip a partir de Teoria de resposta linear

A ideia é mostrar que a resposta de um sist. a uma força externa que o tira do eq. está relacionado a flutuações temporais no eq.

Vamos usar o formalismo quântico e de op. densidade
Queremos obter as mudanças em um observável A devido a pequenos campos externos que dependem do tempo, $h(t)$, e acoplam linearmente com algum observável B
A hamiltoniana fica

campos externos que controlamos

$$H(t) = H_0 - h(t)\,B$$

H_0 hamilt. não perturbado do est. de eq.

O est. de eq. é

$$\rho_{eq} = \frac{e^{-\beta H_0}}{Tr[e^{-\beta H_0}]}$$

No eq. temo $\langle A \rangle_{eq} = Tr[\rho_{eq} A]$

Vamos considerar que o sist. estava em eq. $(h(t)=0)$ e o campo é ligado em $t=0$ induzindo uma pequena mudança no sistema. Assim iremos usar teoria de perturbação. É mais fácil trabalhar no formalismo de interação onde os estados evoluem somente com a perturbação H_{PERT} e os operadores evoluem somente com H_0 (sempre melhor qnd só uma parte de H depende de t)

Assim

$$\rho(t) = U(t)\rho_0 U(t)^{-1}$$ (ρ é um operador que evolve como estado $\rho = |t\rangle\langle t|$)

$$U(t,t_0) \quad T \quad e^{-i\int_{t_0}^{t} H_{PERT}(t')dt'}$$

↳ ordenamento temporal

Logo

$$\begin{aligned}
\langle A(t) \rangle &= Tr[A(t)\rho(t)] \\
&= Tr[A(t)U(t)\rho_0 U^{-1}(t)] \\
&= Tr[\rho_0 U^{-1}(t) A(t) U(t)]
\end{aligned}$$

e usando teoria de pert. até primeira ordem

$$U(t) \approx 1 - i\int_{t_0}^{t} H_{PERT}(t')dt'$$

$$\langle A(t) \rangle \approx Tr\left[\rho_0 \left(1 + i\int_{t_0}^{t} H_p(t')dt'\right) A(t) \left(1 - i\int_{t_0}^{t} H_p(t')dt'\right)\right]$$

$$\approx Tr[\rho_0 A(t)] + Tr\left[\rho_0\, i\int_{t_0}^{t}\left(H_p(t')A(t) - A(t)H_p(t')\right)dt'\right]$$

$$\approx Tr[\rho_0 A(t)] + \int_{t_0}^{t} dt' \langle [H_p(t'), A(t)] \rangle_{eq}$$

↳ $\langle A(t) \rangle_{eq}$ já que ρ_0 é o estado de eq. em t_0

$$\delta \langle A(t) \rangle = \langle A(t) \rangle - \langle A(t) \rangle_{eq}$$

$$\delta \langle A(t) \rangle = i \int_{t_0}^{t} dt' \; \langle [H_p(t'), A(t)] \rangle_{eq}$$

Vamos considerar que $t_0 \to \infty$: sistema está no equilíbrio desde o $-\infty$.

$$\delta \langle A(t) \rangle = i \int_{-\infty}^{t} dt' \; \langle [B(t'), A(t)] \rangle_{eq} \, h(t')$$

Vemos que a resposta do sistema a perturbação externa (que é uma propriedade fora do eq.) depende do valor esperado do comutador de A e B em tempos distintos e no equilíbrio. Note que o efeito do campo externo é causal já que a perturbação em t depende somente do campo antes ($t' < t$). É como esperado a resposta é linear com a perturbação (h)

Podemos reescrever

$$\delta \langle A(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \quad \chi(t-t') \, h(t')$$

com

$$\chi(t-t') = -i \; \Theta(t-t') \langle [B(t'), A(t)] \rangle_{eq} \;\to\; \text{conhecido como fórmula de Kubo}$$

onde colocamos uma função degrau para extender o limite da integração e usamos a invariância por translação temporal que fornece $\chi(t, t') = \chi(t-t')$ (não importa qnd fazemos a perturbação mas somente após qnt tempo após ela medimos a resposta do sistema)

$\chi(t-t')$ é chamado de função resposta (em relação a perturbação hB e observável A)

Note que em mecânica clássica $\chi(t-t')$ é simplesmente a função de green do sistema e por isso muitas vezes usa-se G ao invés de χ e usamos o termo função de green para χ.

Lembrando que se temos uma eq.

$$x'' + w^2 x = F(t) \qquad (x'' = d^2x/dt^2 \text{ e } x(0) = x'(0) = 0)$$

↳ força externa

então a solução é

$$x(t) = \int_0^\infty G(t,t')\, f(t')\, dt'$$

com $G(t,t')$ a solução da eq. para $F(t') = \delta(t'-t)$ sendo a função de green (como $\forall$ $F(t)$ pode ser escrito em termos de deltas de Dirac pode-se construir uma solução geral a partir da solução para a delta)

Pode-se dizer que é a resposta é "não-local" no tempo já que depende do que ocorreu em todo intervalo $t_0 - t$. Matematicamente temos uma convolução de χ e h. Fazendo a transformada de Fourier temos

$$\delta\langle A(w)\rangle = \chi(w)\, h(w)$$

ou seja, é local em frequencia: se fosse perturba na freq. w o sist. responde na freq. w. Isso é uma conseq. da aprox. linear. Indo além teremos acoplamento entre as diferentes frequencias.

Propriedades de χ

Se o campo h é real e B hermitiano, então

- $x(t)$ é real

Isto tem implicações para a transf. de Fourier $\chi(\omega)$. Escrevemos $\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega)$ com χ' a parte real e χ'' a parte imaginária de χ.

A parte imaginária pode ser escrita como

$$\chi''(\omega) = \frac{\chi(\omega) - \chi^*(\omega)}{2i}$$

Usamos que $\chi^*(\omega) \equiv F[x(t)]^* = \underbrace{F}_{\text{Fourier transf.}}[x^*(-t)]$

Prova:
$$\begin{aligned}
\chi^*(\omega) &= \left[\int dt \; x(t) \, e^{-i\omega t} \right]^* \\
&= \int dt \; x^*(t) \, e^{i\omega t} \\
&= \int dt \; x^*(t) \, e^{-i\omega(-t)} \\
&= \int dt \; x^*(-t) \, e^{-i\omega t} \\
&= F[x^*(-t)]
\end{aligned}$$

Note que fizemos $t \to -t$ mas sem alterar $dt \to -dt'$. Temos que $F[x^*(-t)] = \int dt \; x(-t) \, e^{-i\omega t}$. A integração atua como um operador sobre a função e portanto a mudança de variáveis não ocorre na integração

Com isso temos

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2i}\int_{-\infty}^{\infty} dt\; e^{-i\omega t}\,[x(t) - x^*(-t)]$$

$$= \frac{1}{2i}\int_{-\infty}^{\infty} dt\; e^{i\omega t}\,\underbrace{[x(t) - x(-t)]}$$

função que não é invariante por reversão temporal $t \to -t$. Ela é na verdade ímpar e logo $\chi''(-\omega) = -\chi''(\omega)$

Assim $\chi''(\omega)$ tem origem na parte de $x(t)$ que não é invariante por reversão temporal. E esta parte deve ter origem em processos dissipativos (que envolvem perda de energia, como a força de atrito). Logo $\chi''(\omega)$ esta relacionado a dissipação de energia. $\chi''(\omega)$ é chamado de parte dissipativa da função resposta. Tb é conhecido como função espectral. Ela contém informação sobre a parte da densidade de estados que participa do processo dissipativo.

Do mesmo modo pode-se mostrar que

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} dt\; e^{i\omega t}\,[x(t) + x(-t)]$$

Ou seja é invariante por inversão temporal. Ela é em geral chamada de parte reativa da função resposta

Dissipação

Trabalho feito sobre o sistema $Tr[\rho H]$

$$\frac{dW}{dt} = \frac{d}{dt} Tr[\rho H] = Tr[\dot{\rho} H + \rho \dot{H}]$$

Vamos usar o formalismo de Schrodinger onde $\dot{\rho} = -i/\hbar [H, \rho]$

Assim $Tr[\dot{\rho} H] = -i/\hbar \, Tr([H, \rho] H)$
$-i/\hbar \, Tr(H\rho H - \rho H H)$
$-i/\hbar \, (Tr(\rho H^2) - Tr[\rho H^2]) = 0$

E temos

$$\frac{dW}{dt} = Tr[\rho \dot{H}]$$

Assumindo $\dot{H} = \dot{h}(t) B$

$$\frac{dW}{dt} = Tr[\rho B \dot{h}(t)] = \dot{h}(t) \langle B \rangle$$
$$= \dot{h}(t) [\langle B \rangle_0 + \delta \langle B \rangle]$$

Para uma pert. periodico

$$h(t) = Re\,(h_0 e^{-i\Omega t})$$

E o trabalho médio durante um ciclo

$$\overline{\frac{dW}{dt}} = \frac{\Omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\Omega} dt \; dW/dt$$

O termo $\langle B \rangle_0$ tem contribuição nula e ficamos com

$$\overline{dW/dt} = \Omega/2\pi \int_0^{2\pi/\Omega} dt \ \dot{h}(t)\ \delta\langle B \rangle$$

como $$\delta\langle B(t)\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} dt' \ \chi(t-t')\, h(t')$$

$$\overline{dW/dt} = \Omega/2\pi \int_0^{2\pi/\Omega} dt \int_{-\infty}^{\infty} dt' \ \chi(t-t')\, \dot{h}(t)\, h(t')$$

$$\dot{h}(t) = -h_0 \Omega \operatorname{sen} \Omega t = \operatorname{Im}\{\Omega h_0 e^{-i\Omega t}\}$$
$$= \Omega \frac{i}{2}(h_0 e^{-i\Omega t} - h_0^* e^{+i\Omega t})$$

$$h(t) = \operatorname{Re}\{h_0 e^{-i\Omega t}\} = \frac{(h_0 e^{-i\Omega t} + h_0^* e^{i\Omega t})}{2}$$

Logo

$$\overline{dW/dt} = \Omega/2\pi \int_0^{2\pi/\Omega} dt \int_{-\infty}^{\infty} dt' \ \chi(t-t')\, \Omega i/2 (h_0 e^{-i\Omega t} - h_0^* e^{i\Omega t})(h_0 e^{-i\Omega t'} + h_0^* e^{i\Omega t'}) \tfrac{1}{2}$$

$$\chi(\omega) = \int dt \ e^{i\omega(t-t')}\, \chi(t-t')$$
$$\chi(-\omega) = \int dt' \ e^{i\omega(t-t')}\, \chi(t-t')$$

$$\overline{dW/dt} = \Omega/2\pi \int_0^{2\pi/\Omega} dt \int_{-\infty}^{\infty} dt' \ i\Omega/2\ \chi(t-t')\{h_0^2 e^{-i\Omega(t+t')} + |h_0|^2 e^{-i\Omega(t-t')}$$
$$- |h_0|^2 e^{-i\Omega(t'-t)} - h_0^{*2} e^{i\Omega(t+t')}\}$$

$$= \frac{\Omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\Omega} dt \ i\Omega/2\ |h_0|^2 [\chi(\Omega) - \chi(-\Omega)]$$

$$= \frac{i\Omega^2}{2\pi} \frac{2\pi}{\Omega} |h_0|^2 [\chi(\Omega) - \chi(-\Omega)] = i\Omega |h_0|^2 [\chi(\Omega) - \chi(-\Omega)]$$

Lembrando que

$Re\{X(w)\}$ é par
$Im\{X(w)\}$ é ímpar

Temos

$$\overline{dW/dt} = i\Omega|h_0|^2 [i\chi''(\Omega) - i\chi''(-\Omega)]$$
$$= -2\Omega|h_0|^2 \chi''(\Omega)$$

Assim temos que a energia recebida pelo sistema depende da parte imaginária de $X(\Omega)$

Teorema Flut.-Dissip.

Vimos que

$$\chi(t-t') = -\frac{i}{\hbar}\,\Theta(t-t')\,\langle [A(t), B(t')] \rangle$$

já é a essência do teorema flut.-dissip., mas pode ser feita mais precisa

Usamos uma função de correlação mais básica

$$S_{AB}(t) \equiv \langle A(t)\, B(0) \rangle$$

↳ usamos a invariância por transl. temporal para escolher $t'=0$

$$S_{AB}(\omega) = \int dt \; e^{i\omega t}\, S_{AB}(t)$$

Temos que

$$\begin{aligned}
\chi''_{AB}(t) &= -i/2\,\left[\chi_{AB}(t) - \chi^{*}_{AB}(t)\right] \\
&= -i/2\,\left[\chi_{AB}(t) - \chi_{BA}(-t)\right] \\
&= \frac{\Theta(t)}{2\hbar}\,\langle [A(t), B(0)] \rangle - \frac{\Theta(-t)}{2\hbar}\,\langle [B(-t), A(0)] \rangle\,)
\end{aligned}$$

$$= \frac{\Theta(t)}{2\hbar}\Big(\langle A(t)B(0)\rangle - \langle B(0)A(t)\rangle\Big) - \frac{\Theta(-t)}{2\hbar}\Big(\langle B(-t)A(0)\rangle - \langle A(0)B(-t)\rangle\Big)$$

uso $\langle B(-t)A(0)\rangle = \langle B(0)A(t)\rangle$ e $\Theta(t) + \Theta(-t) = 1$

$$= \frac{1}{2\hbar}\,\langle A(t)\,B(0)\rangle - \frac{1}{2\hbar}\,\langle B(-t)\,A(0)\rangle$$

Agora usamos que

$$\langle B(-t)\,A(0)\rangle = \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta H}\,B(-t)\,A(0)\right]$$

$$= \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta H}\,B(-t)\,e^{\beta H}\,e^{-\beta H}A(0)\right]$$

uso $e^{-\beta H}\,B(-t)\,e^{\beta H} = B(-t+i\beta)$

↳ evolução no tempo imaginário $i\beta$

$$= \mathrm{Tr}\left[B(-t+i\beta)\,e^{-\beta H}\,A(0)\right]$$
$$= \mathrm{Tr}\left[e^{-\beta H}\,A(0)\,B(-t+i\beta)\right]$$
$$= \langle A(0)\,B(-t+i\beta)\rangle$$

uso invar. transl temporal no eixo $i\beta$

$$\langle B(-t)A(0)\rangle = \langle A(t-i\beta)\,B(0)\rangle$$

Assim

$$\chi''_{AB}(t) = \frac{1}{2\hbar}\left[\langle A(t)B(0)\rangle - \langle A(t-i\beta)\,B(0)\rangle\right]$$

Fazendo transf. de Fourier

$$\chi''_{AB}(\omega) = \frac{1}{2\hbar}\left[S_{AB}(\omega) - \int dt\, e^{i\omega t}\langle A(t-i\beta)\,B(0)\rangle\right]$$

$t' = t-i\beta$

$$-\int dt'\; e^{i\omega t'}\,e^{-\beta\omega}\,\langle A(t')B(0)\rangle$$

$$\chi''_{AB}(\omega) = \frac{1}{2\hbar}\left[1-e^{-\beta\omega}\right]S_{AB}(\omega)$$