



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

MÁRCIO DE MELO FREIRE

FUNÇÕES DE GREEN EM MECÂNICA ESTATÍSTICA

FORTALEZA-CE

2014

MÁRCIO DE MELO FREIRE

FUNÇÕES DE GREEN EM MECÂNICA ESTATÍSTICA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de MESTRE em Física. Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho.

FORTALEZA-CE

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca do Curso de Física

F934f

Freire, Márcio de Melo

Funções de Green em Mecânica Estatística / Márcio de Melo Freire. – Fortaleza, 2014.
55 f.: il. enc.: 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 2014.

Orientação: Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

1. Funções de Green. 2. Mecânica Estatística. 3. Função de correlação. 4. Condutividade
elétrica. I. Costa Filho, Raimundo Nogueira da. II. Título.

CDD 530

MÁRCIO DE MELO FREIRE

FUNÇÕES DE GREEN EM MECÂNICA ESTATÍSTICA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física. Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

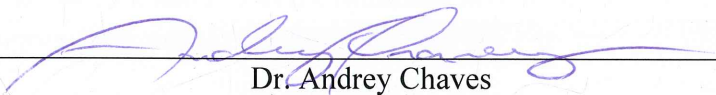
Aprovada em 16 / 07 / 2014 .

BANCA EXAMINADORA



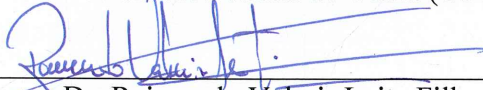
Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho (Orientador)

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Dr. Andrey Chaves

Universidade Federal do Ceará (UFC)



Dr. Raimundo Valmir Leite Filho

Universidade Vale do Acaraú (UVA)

*Aos Meus Pais,
Dona Antônia e seu
Manoel, a meu filho
Christian e a minha
namorada Lucielma.*

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Raimundo Nogueira da Costa Filho, pelo apoio e orientação.

Ao professor Raimundo Valmir Leite, pelo incentivo e por ter me apresentado ao professor Raimundo Nogueira.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro.

Aos meus colegas da pós-graduação em física, Thiago Muniz, Rivânia, Emanuel, Maurício e Naiara, pelo companherismo.

À minha família, por estar sempre do meu lado.

A todos os professores do curso de pós-graduação em física pelos conhecimentos transmitidos.

Ao programa de pós-graduação em física.

RESUMO

Neste trabalho estabeleceremos as definições das funções de Green em mecânica estatística e suas propriedades básicas. Estas funções dependem duplamente do tempo e da temperatura. Isto pode ser observado por meio de suas definições, onde aparecem os valores médios dos produtos de operadores. Neste caso a média é feita sobre o ensemble grão-canônico, por exemplo, $\langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle = Tr\{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\hat{A}(t)\hat{B}(t')\}/\Theta$, com $\beta = 1/k_B T$, sendo T a temperatura absoluta. Os operadores envolvidos nestas funções satisfazem a equação de movimento de Heisenberg, o que nos permite descrever as equações de evolução para as funções de Green. Por meio da representação espectral das funções de correlação temporal ($F_{AB}(t-t') \equiv \langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle$ ou $F_{BA}(t-t') \equiv \langle \hat{B}(t')\hat{A}(t) \rangle$), que é feita através da introdução de uma transformada de Fourier para mudar o sistema do espaço dos tempos para o espaço das frequências, podemos obter as representações espectrais para as funções de Green retardada G_r , avançada G_a e causal G_c . Por último, faremos o uso da função de Green retardada para descrever a condutividade elétrica de um sistema de elétrons submetido a um campo elétrico externo dependente de tempo, em outras palavras, descreveremos o tensor de condutividade elétrica em termos de G_r e, por último, calcularemos a condutividade elétrica de um sistema de elétrons e fônons.

Palavras-chave: Funções de Green. Mecânica Estatística. Função de Correlação . Representação Espectral. Condutividade Elétrica.

ABSTRACT

In this work we will establish the definitions of the Green's functions in statistical mechanics and their basic properties. These functions depend on double-time and temperature. It can be observed by mean of their definitions, where we can find the medium values of the operators product, this average is done over the grand canonical ensemble, for instance, $(F_{AB}(t-t') \equiv \langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle$ ou $F_{BA}(t-t') \equiv \langle \hat{B}(t')\hat{A}(t) \rangle$), with $\beta = 1/k_B T$, and T is the absolute temperature. The operators involved in these functions satisfy the Heisenberg equation of motion, which permit us describe the evolution equations for Green's functions. By mean of spectral representation of the time correlation functions ($F_{AB}(t-t') \equiv \langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle$ or $F_{BA}(t-t') \equiv \langle \hat{B}(t')\hat{A}(t) \rangle$), that is done by the introduction of a Fourier transform to change the system from time-space to frequency-space, we can obtain the spectral representations for the retarded G_r , advanced G_r e causal G_c green's functions. Lastly, we will make the use of retarded green's function to describe the electrical conductivity of a system of electrons under a external time-dependent electric field, in others words, we will write the electrical conductivity tensor in terms of G_r and, at last, we will calculate the electrical conductivity of a system of electrons and phonons.

Keywords: Green's Functions. Statistical Mechanics . Time Correlation Function. Spectral Representation . Electrical Conductivity .

LISTA DE FIGURAS

1	Gráfico da função degrau ou função de Heaveside.	p. 11
2	Contorno de integração da equação (2.36) para valores negativos da variável tempo.	p. 25
3	Contorno de integração da equação (2.36) para valores positivos da variável tempo.	p. 25
4	Possíveis contornos no plano de ω	p. 36

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	p. 8
2	FUNÇÕES DE GREEN EM MECÂNICA ESTATÍSTICA	p. 9
2.1	Funções de Green Retardada, Avançada e Causal	p. 9
2.2	Equações de Evolução para as Funções de Green	p. 13
2.3	Funções de Correlação Temporal	p. 16
2.4	Representação Espectral Para as Funções de Correlação Temporal . . .	p. 18
2.5	Representações Espectrais para G_r e G_a	p. 22
2.6	Representação Espectral para G_C	p. 32
2.7	O Oscilador Harmônico	p. 34
3	FUNÇÃO DE GREEN RETARDADA E O TENSOR DE CONDU- TIVIDADE ELÉTRICA	p. 39
3.1	Evolução Temporal do Operador Estatístico	p. 40
3.2	A Resposta do Sistema	p. 42
3.3	O Tensor de Condutividade Elétrica	p. 44
3.4	Condutividade Elétrica de um Sistema de Elétrons e Fônons	p. 49
4	CONCLUSÃO	p. 52
	REFERÊNCIAS	p. 53

1 INTRODUÇÃO

Historicamente, o conceito de funções de Green se originou com o trabalho em teoria de potencial de um matemático e físico inglês George Green, que nasceu em Nottingham em 14 de julho de 1793[1]. O trabalho de Green, que foi primeiramente um estudo dos métodos na resolução das equações de Laplace e Poisson com várias condições de contorno, continha as origens de uma ampla formulação para resolver uma variedade de problemas de autovalor de operadores lineares e equações não-homogêneas correspondentes.

As funções de Green aparecem em muitas áreas da física (Eletrostática, Física de Partículas Elementares, dentre outras) e em todos os casos elas estão associadas à "influência" que um ponto do espaço exerce sobre outro, podendo essa influência ser eletromagnética, gravitacional, ou através das forças nucleares forte e fraca.

Nosso trabalho consiste em fazer um estudo das funções de Green em mecânica estatística, pois elas representam uma técnica muito adequada na análise de sistemas de partículas em interação. Primeiro faremos uma descrição das propriedades básicas das funções de Green dependentes duplamente do tempo e da temperatura e depois faremos uma aplicação para um sistema de elétrons submetido a um campo elétrico externo (perturbação) dependente do tempo para ver como se comporta a condutividade deste sistema perante esta perturbação.

Finalmente calcularemos a condutividade de um sistema de elétrons e fônons submetidos a um campo elétrico externo dependente do tempo. Para tal sistema o Hamiltoniano é dado por $\hat{\mathcal{H}} = \sum_k E_k a_k^\dagger a_k + \sum_q \gamma_q b_q^\dagger b_q + \sum_{k,q} \lambda_q a_{k+q}^\dagger a_k (b_q + b_{q-q}^\dagger)$ (Hamiltoniano de Frohlich[2, 3]). Com a aplicação de uma perturbação $\hat{\mathcal{H}}_t^1(t) = -\vec{E} \cdot (e\vec{D})e^{-i\omega t+et}$, surge no sistema uma densidade de corrente induzida, que pode ser dada em termos da função de Green retardada $\langle\langle a^\dagger a; \hat{D}_\alpha(\tau) \rangle\rangle_r^{\omega+i\epsilon}$, onde $a^\dagger a$ são, respectivamente, os operadores criação e destruição e $e\vec{D}$ é o momento de dipolo total do sistema.

2 FUNÇÕES DE GREEN EM MECÂNICA ESTATÍSTICA

Na física teórica tem-se diversas classes de funções de Green [4, 5, 6, 7, 8, 9]. A diferença está na forma de tomarmos os valores médios dos produtos de operadores que aparecem. Se a média for tomada no estado fundamental do sistema, tem-se as funções de Green de teoria de campos [10, 11]. Se a média for tomada sobre um ensemble estatístico, tem-se as funções de Green da mecânica estatística ou termodinâmica. Destacamos que na maioria dos casos basta considerar as funções que dependem de dois tempos, tanto retardadas como avançadas.

Neste capítulo estabeleceremos as definições e propriedades das funções de Green, obtendo as equações de evolução para as mesmas. Introduziremos as funções de correlação temporal e representações espectrais.

2.1 Funções de Green Retardada, Avançada e Causal

Podemos considerar em mecânica estatística, assim como em teoria quântica de campos, diferentes tipos de funções de Green, entre elas a função de Green causal de duplo tempo $G_c(t, t')$, definida em termos do valor médio do produto \hat{T} de operadores, ou as funções de Green retardada e avançada, $G_r(t, t')$ e $G_a(t, t')$.

Definimos as funções de Green retardada $G_r(t, t')$, avançada $G_a(t, t')$ e causal $G_c(t, t')$ da seguinte forma [12, 13, 14]:

$$G_r(t, t') = \langle\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle\rangle_r = -i\theta(t - t')\langle[\hat{A}(t), \hat{B}(t')]\rangle; \quad (2.1a)$$

$$G_a(t, t') = \langle\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle\rangle_a = i\theta(t' - t)\langle[\hat{A}(t), \hat{B}(t')]\rangle; \quad (2.1b)$$

$$G_c(t, t') = \langle\langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle\rangle_c = -i\langle T\{\hat{A}(t), \hat{B}(t')\}\rangle, \quad (2.1c)$$

onde $[\hat{A}, \hat{B}] = \hat{A}\hat{B} - \eta\hat{B}\hat{A}$ é o comutador ou anticomutador dos operadores \hat{A} e \hat{B} . O

sinal de η é escolhido positivo ou negativo dependendo do que for mais conveniente para o problema. Usualmente escolhe-se o sinal positivo se \hat{A} e \hat{B} são operadores de Bose (para bósons, temos $\eta = 1$ e a relação entre os operadores será de comutação) e o negativo, se eles são operadores de Fermi (para férmions, temos $\eta = -1$ e a relação entre os operadores será de anticomutação)[15, 14]. Porém, esta não é a única escolha possível.

Nestas definições das funções de Green, aparece a relação $\langle \hat{A}\hat{B} \rangle$ (ou $\langle \hat{B}\hat{A} \rangle$) que corresponde ao valor médio estatístico do produto de operadores. Esta média é feita sobre o ensemble grão-canônico [16, 17].

Ensemble é definido como sendo uma coleção de sistemas físicos, idênticos entre si e preparados nas mesmas condições macroscópicas, que se encontram nos diferentes micro-estados acessíveis. O ensemble grão-canônico possui um volume definido em contato com uma fonte térmica com a qual também troca partículas.

A média feita sobre o ensemble grão-canônico é expressa em termos do traço (soma dos elementos da diagonal principal de uma matriz) deste produto. Assim, o valor médio estatístico de um operador \hat{X} é dado por [14]

$$\langle \hat{X} \rangle = \frac{Tr\{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\hat{X}\}}{\Theta}, \quad (2.2)$$

onde

$$\Theta = Tr\{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\}$$

é a função de grão-partição. O parâmetro β é dado por $\beta = 1/k_B T$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta.

Quanto a μ , trata-se do potencial químico que é definido como sendo a variação na energia E de um sistema físico devido a variação no número total de partículas N [16, 17], ou seja,

$$\mu = \frac{\partial E}{\partial N}.$$

Este potencial é devido a troca de partículas entre o sistema físico e o recipiente que o encerra que é característico de um ensemble grão-canônico.

A aplicação do ensemble grão-canônico é muito conveniente quando o número total de partículas precisa ser levado em consideração e, também, o número de ocupação dos diferentes estados são independentes.

A dependência temporal dos operadores fica explicada por trabalharmos na representação de Heisenberg e sua equação de movimento é satisfeita por estes operadores, de

modo que

$$\hat{A}(t) = e^{\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} \hat{A} e^{-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}} = e^{i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{A} e^{-i\hat{\mathcal{H}}t}, \quad (2.3)$$

onde usamos uma unidade de medida na qual $\hbar = 1$ e definimos $\hat{\mathcal{H}}$ como

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H} - \mu\hat{N}, \quad (2.4)$$

sendo \hat{H} o operador Hamiltoniano independente do tempo e \hat{N} , o operador número total de partículas do sistema.

As funções de Green contêm, também, a função degrau ou função de Heaveside [18] definida como sendo $\theta(t) = 1$, para $t > 0$ e $\theta(t) = 0$, para $t < 0$, conforme mostra a figura 1.

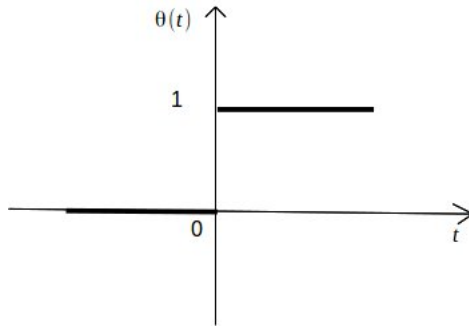


Figura 1: Gráfico da função degrau ou função de Heaveside.

Derivando esta função no ponto $t = 0$, sua derivada tende ao infinito, caracterizando a função delta de Dirac. Matematicamente temos

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = \delta(t) \quad (2.5)$$

e

$$\theta(t) = \int_{-\infty}^t \delta(t) dt \quad (2.6)$$

Na função de Green causal aparece o operador de ordenamento temporal \hat{T} , de modo que

$$\hat{T}\{\hat{A}(t), \hat{B}(t')\} = \hat{A}(t)\hat{B}(t'),$$

para $t > t'$ e

$$\hat{T}\{\hat{A}(t), \hat{B}(t')\} = \eta\hat{B}(t')\hat{A}(t),$$

para $t < t'$, ou ainda:

$$\hat{T}\{\hat{A}(t), \hat{B}(t')\} = \theta(t - t')\hat{A}(t)\hat{B}(t') + \eta\theta(t' - t)\hat{B}(t')\hat{A}(t). \quad (2.7)$$

Devido a função degrau, as funções de Green (retardada, avançada e causal) não estão definidas para $t = t'$.

Podemos verificar que tais funções de Green dependem de t e t' através da diferença $t - t'$ calculando o valor médio estatístico de $\hat{A}(t)\hat{B}(t')$. Vejamos.

$$\begin{aligned} \langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle &= \frac{\text{Tr}\{e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}\hat{A}(t)\hat{B}(t')\}}{\Theta} \\ &= \frac{\text{Tr}\{e^{-\beta\hat{H}}e^{i\hat{H}t}\hat{A}e^{-i\hat{H}t}e^{i\hat{H}t'}\hat{B}e^{-i\hat{H}t'}\}}{\Theta} \\ &= \frac{\text{Tr}\{e^{-\beta\hat{H}}e^{i\hat{H}t}e^{-i\hat{H}t'}\hat{A}e^{-i\hat{H}t}e^{i\hat{H}t'}\hat{B}\}}{\Theta} \\ &= \frac{\text{Tr}\{e^{-\beta\hat{H}}e^{i\hat{H}(t-t')}\hat{A}e^{-i\hat{H}(t-t')}\hat{B}\}}{\Theta} \\ &= \frac{\text{Tr}\{e^{-\beta\hat{H}}\hat{A}(t-t')\hat{B}\}}{\Theta}, \end{aligned} \quad (2.8)$$

onde usamos a propriedade de que os operadores podem ser permutados ciclicamente dentro do traço. Então podemos escrever

$$\langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle \equiv F_{AB}(t - t'). \quad (2.9)$$

Considerando que as funções de contêm termos do tipo $\langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle$ e $\langle \hat{B}(t')\hat{A}(t) \rangle$ podemos escrever

$$\langle \langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle \rangle_{r,a,c} = \langle \langle \hat{A}(t - t'); \hat{B} \rangle \rangle_{r,a,c} = \langle \langle \hat{A}; \hat{B}(t' - t) \rangle \rangle_{r,a,c}. \quad (2.10)$$

Assim as funções de Green, em estatística, não dependem somente do tempo mas, também, da temperatura, de modo que, quando esta tende a zero nas equações (2.1), teremos as funções de Green de teoria de campo. Estas funções são as funções de Green causais de tempo múltiplo e são definidas da seguinte maneira:

$$G_C(\vec{X}_1 t_1, \dots, \vec{X}_n t_n, \vec{X}'_1 t'_1, \dots, \vec{X}'_n t'_n) \equiv \langle 0 | \hat{T} \{ \psi(\vec{X}_1 t_1) \dots \psi(\vec{X}_n t_n) \psi^\dagger(\vec{X}'_1 t'_1) \psi^\dagger \dots \psi^\dagger(\vec{X}'_n t'_n) | 0 \rangle,$$

onde \hat{T} é o operador de ordenamento temporal, definido como anteriormente, e $|0\rangle$ é o estado fundamental do sistema. $\psi(\vec{X}_n t_n)$ e $\psi^\dagger(\vec{X}_n t_n)$ são funções de campo na segunda

quantização [15, 9, 10] na representação de Heisenberg

$$\psi(\vec{X}, t) = \sum_k a_k(t) \varphi_k(\vec{X})$$

e

$$\psi^\dagger(\vec{X}, t) = \sum_k a_k^\dagger(t) \varphi_k^*(\vec{X}).$$

a_k e a_k^\dagger são os operadores de aniquilação e destruição (operadores de Fermi ou Bose), $\varphi_k(\vec{X})$ é um conjunto ortogonal completo de funções de uma partícula.

A função de Green retardada é definida somente para $t > t'$ e representa uma informação que foi emitida no tempo t' sendo recebida no instante t , posterior a t' . Já a função de Green avançada é definida apenas para $t < t'$ e representa uma informação que foi emitida num tempo t' e que é recebida no instante t , anterior a t' , apresentando, assim, dificuldades quanto a uma interpretação física, sendo, portanto, uma ferramenta matemática que eventualmente pode ser utilizada como artifício de cálculo em algum problema específico. E quanto a função de Green causal, ela está definida para qualquer valor não-nulo de $t - t'$.

Estas funções são muito convenientemente aplicadas em estatística quântica para problemas envolvendo um sistema de muitas partículas interagentes. Os operadores \hat{A} e \hat{B} podem ser de diferentes tipos, tais como os operadores de criação ou de destruição e seus produtos, operador densidade, dentre outros. A escolha dos operadores \hat{A} e \hat{B} é determinada pelas condições do problema.

2.2 Equações de Evolução para as Funções de Green

Podemos obter um conjunto de equações para as funções de Green. Como estamos trabalhando na representação de Heisenberg, os operadores satisfazem sua equação de movimento de modo que

$$i \frac{d\hat{A}(t)}{dt} = [\hat{A}(t), \hat{\mathcal{H}}], \quad (2.11)$$

onde $\hat{A}(t)$ é um operador qualquer dependente do tempo e $\hat{\mathcal{H}}$ é o hamiltoniano do sistema dado pela equação (2.4). No lado direito desta equação usamos a forma explícita do

Hamiltoniano e as relações de comutação para operadores. Então, para $G_r(t, t')$, teremos:

$$\begin{aligned}
i \frac{dG_r(t, t')}{dt} &= i \frac{d}{dt} \langle \langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle \rangle_r \\
&= i \frac{d}{dt} \{ -i\theta(t-t') \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle \} \\
&= \frac{d\theta(t-t')}{dt} \langle [\hat{A}(t) \hat{B}(t')] \rangle + \theta(t-t') \langle [\frac{d\hat{A}(t)}{dt}, \hat{B}(t')] \rangle \\
&= \delta(t-t') \langle [\hat{A}(t) \hat{B}(t')] \rangle + \theta(t-t') \langle [-i(\hat{A}(t)\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}\hat{A}(t)), \hat{B}(t')] \rangle \\
&= \delta(t-t') \langle [\hat{A}(t) \hat{B}(t')] \rangle + \{ -i\theta(t-t') \langle [(\hat{A}(t)\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}\hat{A}(t)), \hat{B}(t')] \rangle \} \\
&= \delta(t-t') \langle [\hat{A}(t) \hat{B}(t')] \rangle + \langle \langle \hat{A}(t)\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}\hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle \rangle_r. \tag{2.12}
\end{aligned}$$

Podemos fazer o mesmo procedimento para $G_a(t, t')$, o que nos fornece:

$$\begin{aligned}
i \frac{dG_a(t, t')}{dt} &= i \frac{d}{dt} \langle \langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle \rangle_a \\
&= i \frac{d}{dt} \{ i\theta(t'-t) \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle \} \\
&= -\frac{d\theta(t'-t)}{dt} \langle [\hat{A}(t) \hat{B}(t')] \rangle - \theta(t'-t) \langle [\frac{d\hat{A}(t)}{dt}, \hat{B}(t')] \rangle \\
&= -\frac{d[\theta(t'-t)]}{dt} \langle [\hat{A}(t) \hat{B}(t')] \rangle - \theta(t'-t) \langle [-i(\hat{A}(t)\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}\hat{A}(t)), \hat{B}(t')] \rangle \\
&= -\{ -\delta(t-t') \langle [\hat{A}(t) \hat{B}(t')] \rangle \} + i\theta(t'-t) \langle (\hat{A}(t)\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}\hat{A}(t)), \hat{B}(t') \rangle \\
&= \delta(t-t') \langle [\hat{A}(t) \hat{B}(t')] \rangle + i\theta(t'-t) \langle [\hat{A}(t)\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle \\
&= \delta(t-t') \langle [\hat{A}(t) \hat{B}(t')] \rangle + \langle \langle \hat{A}(t)\hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}}\hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle \rangle_a. \tag{2.13}
\end{aligned}$$

E finalmente podemos fazer o mesmo procedimento para $G_c(t, t')$, o que nos dá:

$$\begin{aligned}
i \frac{dG_c(t, t')}{dt} &= i \frac{d}{dt} \langle \langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle \rangle_c \\
&= i \frac{d}{dt} (-i \langle \hat{T} \{ \hat{A}(t), \hat{B}(t') \} \rangle) \\
&= \frac{d}{dt} \langle \theta(t-t') \hat{A}(t) \hat{B}(t') + \eta \theta(t'-t) \hat{A}(t) \hat{B}(t') \rangle \\
&= \frac{d\theta(t-t')}{dt} \langle \hat{A}(t) \hat{B}(t') \rangle + \theta(t-t') \langle \frac{d\hat{A}(t)}{dt} \hat{B}(t') \rangle \\
&\quad + \eta \frac{d\theta(t'-t)}{dt} \langle \hat{B}(t') \hat{A}(t) \rangle + \eta \theta(t'-t) \langle \hat{B}(t') \frac{d\hat{A}(t)}{dt} \rangle \\
&= \delta(t-t') \langle \hat{A}(t) \hat{B}(t') \rangle - i\theta(t-t') \langle [\hat{A}(t), \hat{\mathcal{H}}] \hat{B}(t') \rangle \\
&\quad - \eta \delta(t-t') \langle \hat{B}(t') \hat{A}(t) \rangle - i\eta \theta(t-t') \langle \hat{B}(t') [\hat{A}(t), \hat{\mathcal{H}}] \rangle \\
&= \delta(t-t') (\langle \hat{A}(t) \hat{B}(t') \rangle - \eta \langle \hat{B}(t') \hat{A}(t) \rangle) \\
&\quad - i(\theta(t-t') \langle [\hat{A}(t), \hat{\mathcal{H}}] \hat{B}(t') \rangle - i\eta \theta(t-t') \langle \hat{B}(t') [\hat{A}(t), \hat{\mathcal{H}}] \rangle) \\
&= \delta(t-t') \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle - i \langle \hat{T} [\hat{A}(t), \hat{\mathcal{H}}] \hat{B}(t') \rangle \\
&= \delta(t-t') \langle [\hat{A}(t), \hat{B}(t')] \rangle + \langle \langle \hat{A}(t) \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}} \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle \rangle_c. \tag{2.14}
\end{aligned}$$

Aqui usamos o fato de que

$$\frac{d\theta(t'-t)}{dt} = -\frac{d\theta(t-t')}{dt}.$$

As equações (2.12), (2.13) e (2.14) podem ser escritas como uma única, dada por

$$i \frac{d}{dt} \langle \langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle \rangle_k = \delta(t-t') \langle [\hat{A}(t) \hat{B}(t')] \rangle + \langle \langle \hat{A}(t) \hat{\mathcal{H}} - \hat{\mathcal{H}} \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle \rangle_k \tag{2.15}$$

onde $k = \{ r, a, c \}$.

As funções de Green do lado direito da equação (2.15) são, geralmente falando, de ordem mais alta que as iniciais, ou seja, na equação de movimento para o par de operadores temos uma função de Green de três operadores.

As equações (2.15) são exatas e as soluções desta corrente de equações são geralmente extremamente complicadas. Pode-se, algumas vezes, por algum método aproximativo, desacoplar a corrente de equações (2.15), isto é, reduzi-la a um conjunto finito de equações, que pode ser então resolvido.

2.3 Funções de Correlação Temporal

Já vimos anteriormente que

$$\langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle = \langle \hat{A}(t-t')\hat{B}(0) \rangle = \langle \hat{A}(0)\hat{B}(t'-t) \rangle \equiv F_{AB}(t-t').$$

Chamamos de função de correlação temporal a média sobre o ensemble grão-canônico do produto de operadores na representação de Heisenberg, ou seja,

$$F_{AB}(t-t') \equiv \langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle \quad (2.16)$$

e

$$F_{BA}(t-t') \equiv \langle \hat{B}(t')\hat{A}(t) \rangle. \quad (2.17)$$

Diferentemente das funções de Green (r,a,c), que não estão definidas para $t = t'$ devido ao fator $\theta(t-t')$, as funções de correlação temporal estão, também, definidas neste caso. Assim, de acordo com a definição, temos

$$F_{AB}(0) = \langle \hat{A}(t)\hat{B}(t) \rangle = \langle \hat{A}(t-t)\hat{B}(0) \rangle = \langle \hat{A}(0)\hat{B}(0) \rangle. \quad (2.18)$$

Como exemplo vamos considerar o Hamiltoniano para um sistema de partículas idênticas interatuantes[15] dado por

$$H = \sum_k T_k a_k^\dagger a_k + \frac{1}{2} \sum_{m,n,p,q} \langle mn|V|pq \rangle a_m^\dagger a_n^\dagger a_q a_p. \quad (2.19)$$

Onde

$$\langle mn|V|pq \rangle = \sum_{ij} V_{ij} \langle l_m|k_i \rangle \langle k_i|l_p \rangle \langle l_n|k_j \rangle \langle k_j|l_q \rangle \quad (2.20)$$

A energia do sistema corresponde ao valor médio termodinâmico do Hamiltoniano \hat{H} , que calculado fica:

$$\begin{aligned} E \equiv \langle \hat{H} \rangle &= \sum_k T_k \langle a_k^\dagger a_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{m,n,p,q} \langle mn|V|pq \rangle \langle a_m^\dagger a_n^\dagger a_q a_p \rangle \\ &= \sum_k T_k \langle \hat{\eta}_k \rangle + \frac{1}{2} \sum_{m,n,p,q} \langle mn|V|pq \rangle \langle \hat{A}\hat{B} \rangle \end{aligned}$$

Onde fizemos $\hat{A} = a_m^\dagger a_n^\dagger$, $\hat{B} = a_q a_p$ e $\hat{\eta}_k = a_k^\dagger a_k$. $\hat{\eta}_k$ é o número de ocupação do modo k e a e a^\dagger são os operadores destruição e criação, respectivamente.

Desta forma, concluímos que para obter a energia do sistema, é necessário conhecer as funções de correlação $\langle a_k^\dagger a_k \rangle$ e $\langle a_n^\dagger a_n^\dagger a_q a_p \rangle$, que são bem conhecidas em física estatística.

$\langle a_k^\dagger a_k \rangle$ dá a verdadeira distribuição de momento das partículas e $\langle a_n^\dagger a_n^\dagger a_q a_p \rangle$ descreve a correlação entre duas partículas. O conhecimento da função distribuição de uma partícula nos permite avaliar, em geral, os valores médios de quantidades dinâmicas aditivas, a função distribuição de pares de caráter binário etc.

As funções de correlação temporal (2.16) e (2.17) satisfazem as equações

$$\begin{aligned} i \frac{dF_{BA}(t-t')}{dt} &= i \frac{d\langle \hat{B}(t') \hat{A}(t) \rangle}{dt} \\ &= \langle i \hat{B}(t') \frac{d\hat{A}(t)}{dt} \rangle \\ &= \langle i \hat{B}(t') \frac{1}{i} \{ \hat{A}(t) \hat{\mathcal{H}}(t) - \hat{\mathcal{H}}(t) \hat{A}(t) \} \rangle \\ &= \langle \hat{B}(t') \{ \hat{A}(t) \hat{\mathcal{H}}(t) - \hat{\mathcal{H}}(t) \hat{A}(t) \} \rangle. \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} i \frac{dF_{AB}(t-t')}{dt} &= i \frac{d\langle \hat{A}(t) \hat{B}(t') \rangle}{dt} \\ &= \langle i \frac{d\hat{A}(t)}{dt} \hat{B}(t') \rangle \\ &= \langle i \frac{1}{i} \{ \hat{A}(t) \hat{\mathcal{H}}(t) - \hat{\mathcal{H}}(t) \hat{A}(t) \} \hat{B}(t') \rangle \\ &= \langle \{ \hat{A}(t) \hat{\mathcal{H}}(t) - \hat{\mathcal{H}}(t) \hat{A}(t) \} \hat{B}(t') \rangle, \end{aligned}$$

que foram obtidas pela diferenciação com respeito a t e pela utilização da equação de movimento de Heisenberg para os operadores. Notemos que desde que (2.16) e (2.17) não sejam descontínuas em $t = t'$, as equações acima não têm o termo singular $\delta(t - t')$ que ocorre nas equações (2.15) para as funções de Green.

As funções de correlação podem ser avaliadas também pela integração direta destas equações, a qual deve ser adicionada ainda as condições de contorno, ou indiretamente pela avaliação, primeiramente, das equações (2.15).

O segundo método que devemos usar é consideravelmente mais simples, desde que o faça mais fácil para satisfazer as condições de contorno usando teoremas espectrais (Sec. 2.4).

2.4 Representação Espectral Para as Funções de Correlação Temporal

Levando em consideração que as funções de Green dependem do tempo através da diferença $t - t'$, podemos introduzir expansões em auto-estados que representam um conjunto completo de soluções para as funções de Green, ou seja, podemos através de uma transformada de Fourier[19] passar da dependência temporal para o espaço das frequências e escrever o espectro.

Para resolver as equações para as funções de Green é importante ter estas representações espectrais, que suplementam o conjunto de equações, com as condições de contorno adequadas.

Denotemos o auto estado de $\hat{\mathcal{H}}$ por $|\nu\rangle$ de modo que

$$\hat{\mathcal{H}}|\nu\rangle = E_\nu|\nu\rangle, \quad (2.21)$$

onde a (2.21) é a equação de autovalor, sendo E_ν o autovalor (auto energia) do operador Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}$. Assim teremos, para a função de correlação temporal $F_{BA}(t - t')$:

$$\begin{aligned} F_{BA}(t - t') &= \langle \hat{B}(t') \hat{A}(t) \rangle \\ &= \frac{1}{\Theta} \text{Tr} \{ e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} \hat{B}(t') \hat{A}(t) \} \\ &= \frac{1}{\Theta} \text{Tr} \{ e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} e^{i \hat{\mathcal{H}} t'} \hat{B} e^{-i \hat{\mathcal{H}} t'} e^{i \hat{\mathcal{H}} t} \hat{A} e^{i \hat{\mathcal{H}} t} \} \\ &= \frac{1}{\Theta} \sum_{\nu} \langle \nu | e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} e^{i \hat{\mathcal{H}} t'} \hat{B} e^{-i \hat{\mathcal{H}} t'} e^{i \hat{\mathcal{H}} t} \hat{A} e^{i \hat{\mathcal{H}} t} | \nu \rangle \\ &= \frac{1}{\Theta} \sum_{\nu} \langle \nu | e^{i \hat{\mathcal{H}} t'} \hat{B} e^{-i \hat{\mathcal{H}} t'} e^{i \hat{\mathcal{H}} t} \hat{A} e^{i \hat{\mathcal{H}} t} | \nu \rangle e^{-\beta E_\nu} \\ &= \frac{1}{\Theta} \sum_{\nu} \langle \nu | e^{i \hat{\mathcal{H}} t'} \hat{B} e^{-i \hat{\mathcal{H}} t'} \left(\sum_{\mu} |\mu\rangle \langle \mu| \right) e^{i \hat{\mathcal{H}} t} \hat{A} e^{i \hat{\mathcal{H}} t} | \nu \rangle e^{-\beta E_\nu} \\ &= \frac{1}{\Theta} \sum_{\nu, \mu} \langle \nu | e^{i \hat{\mathcal{H}} t'} \hat{B} e^{-i \hat{\mathcal{H}} t'} |\mu\rangle \langle \mu| e^{i \hat{\mathcal{H}} t} \hat{A} e^{i \hat{\mathcal{H}} t} | \nu \rangle e^{-\beta E_\nu} \\ &= \frac{1}{\Theta} \sum_{\nu, \mu} e^{i E_\nu t'} e^{-i E_\mu t'} \langle \nu | \hat{B} | \mu \rangle \langle \mu | \hat{A} | \nu \rangle e^{i E_\mu t} e^{-i E_\nu t} e^{-\beta E_\nu} \\ &= \frac{1}{\Theta} \sum_{\nu, \mu} \langle \nu | \hat{B} | \mu \rangle \langle \mu | \hat{A} | \nu \rangle e^{-\beta E_\nu} e^{i(E_\mu - E_\nu)t} e^{-i(E_\mu - E_\nu)t'} \\ &= \frac{1}{\Theta} \sum_{\nu, \mu} \langle \nu | \hat{B} | \mu \rangle \langle \mu | \hat{A} | \nu \rangle e^{-\beta E_\nu} e^{i(E_\mu - E_\nu)(t - t')}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Aqui introduzimos o operador unitário $\sum_{\mu} |\mu\rangle\langle\mu|$ que, obviamente, não altera em nada o resultado. Desta forma escrevemos a função de correlação temporal em termos das energias de excitação do sistema.

Podemos fazer o mesmo para $F_{AB}(t - t')$. Vejamos.

$$\begin{aligned}
F_{AB}(t - t') &= \langle \hat{A}(t) \hat{B}(t') \rangle \\
&= \frac{1}{\Theta} \text{Tr} \{ e^{-\beta \hat{H}} \hat{A}(t) \hat{B}(t') \} \\
&= \frac{1}{\Theta} \text{Tr} \{ e^{-\beta \hat{H}} e^{i \hat{H} t} \hat{A} e^{-i \hat{H} t} e^{i \hat{H} t'} \hat{B} e^{-i \hat{H} t'} \} \\
&= \frac{1}{\Theta} \sum_{\nu} \langle \nu | e^{-\beta \hat{H}} e^{i \hat{H} t} \hat{A} e^{-i \hat{H} t} e^{i \hat{H} t'} \hat{B} e^{-i \hat{H} t'} | \nu \rangle \\
&= \frac{1}{\Theta} \sum_{\nu} \langle \nu | e^{i \hat{H} t} \hat{A} e^{-i \hat{H} t} e^{i \hat{H} t'} \hat{B} e^{-i \hat{H} t'} | \nu \rangle e^{-\beta E_{\nu}} \\
&= \frac{1}{\Theta} \sum_{\nu} \langle \nu | e^{i \hat{H} t} \hat{A} e^{-i \hat{H} t} \left(\sum_{\mu} |\mu\rangle\langle\mu| \right) e^{i \hat{H} t'} \hat{B} e^{-i \hat{H} t'} | \nu \rangle e^{-\beta E_{\nu}} \\
&= \frac{1}{\Theta} \sum_{\nu, \mu} \langle \nu | e^{i \hat{H} t} \hat{A} e^{-i \hat{H} t} | \mu \rangle \langle \mu | e^{i \hat{H} t'} \hat{B} e^{-i \hat{H} t'} | \nu \rangle e^{-\beta E_{\nu}} \\
&= \frac{1}{\Theta} \sum_{\nu, \mu} e^{i E_{\nu} t} e^{-i E_{\mu} t} \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle \langle \mu | \hat{B} | \nu \rangle e^{i E_{\mu} t'} e^{-i E_{\nu} t'} e^{-\beta E_{\nu}} \\
&= \frac{1}{\Theta} \sum_{\nu, \mu} \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle \langle \mu | \hat{B} | \nu \rangle e^{-\beta E_{\nu}} e^{i(E_{\nu} - E_{\mu})t} e^{-i(E_{\nu} - E_{\mu})t'} \\
&= \frac{1}{\Theta} \sum_{\nu, \mu} \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle \langle \mu | \hat{B} | \nu \rangle e^{-\beta E_{\nu}} e^{i(E_{\nu} - E_{\mu})(t - t')} \tag{2.23}
\end{aligned}$$

Na equação (2.22) podemos trocar ν por μ e vice-versa, sem perda de generalidade, o que nos leva à seguinte relação:

$$\begin{aligned}
F_{BA}(t - t') &= \frac{1}{\Theta} \sum_{\nu, \mu} \langle \nu | \hat{B} | \mu \rangle \langle \mu | \hat{A} | \nu \rangle e^{-\beta E_{\nu}} e^{i(E_{\mu} - E_{\nu})(t - t')} \\
&= \frac{1}{\Theta} \sum_{\mu, \nu} \langle \mu | \hat{B} | \nu \rangle \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle e^{-\beta E_{\mu}} e^{i(E_{\nu} - E_{\mu})(t - t')} \\
&= \frac{1}{\Theta} \sum_{\mu, \nu} \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle \langle \mu | \hat{B} | \nu \rangle e^{-\beta E_{\mu}} e^{-\beta E_{\nu}} e^{\beta E_{\nu}} e^{i(E_{\nu} - E_{\mu})(t - t')} \\
&= \frac{1}{\Theta} \sum_{\mu, \nu} \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle \langle \mu | \hat{B} | \nu \rangle e^{-\beta E_{\nu}} e^{i(E_{\nu} - E_{\mu})(t - t')} e^{-\beta(E_{\mu} - E_{\nu})} \tag{2.24}
\end{aligned}$$

Assim, encontramos uma relação entre as funções de correlação temporal, de modo

que

$$F_{BA}(t - t') = F_{AB}(t - t')e^{-\beta(E_\mu - E_\nu)}. \quad (2.25)$$

Vamos introduzir a transformada de Fourier $J_{BA}(\omega)$ tal que

$$F_{BA}(t - t') = \int_{-\infty}^{\infty} J_{BA}(\omega)e^{-i\omega(t-t')}d\omega, \quad (2.26)$$

com sua transformada inversa dada por

$$J_{BA}(\omega) = J(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F_{BA}(t - t')e^{i\omega(t-t')}dt. \quad (2.27)$$

Fazendo $\tau = t - t'$, de modo que $dt = d\tau$ e usando a equação (2.24) teremos:

$$\begin{aligned} J_{BA}(\omega) &= J(\omega) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F_{BA}(\tau)e^{-i\omega(\tau)}d\tau \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{\Theta} \sum_{\mu, \nu} \langle \mu | \hat{B} | \nu \rangle \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle e^{-\beta E_\mu} e^{i(E_\nu - E_\mu)(\tau)} \right] e^{-i\omega(\tau)}d\tau \\ &= \frac{1}{\Theta} \frac{1}{2\pi} \sum_{\mu, \nu} \langle \mu | \hat{B} | \nu \rangle \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle e^{-\beta E_\mu} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega\tau} e^{i(E_\nu - E_\mu)\tau}d\tau \\ &= \frac{1}{\Theta} \frac{1}{2\pi} \sum_{\mu, \nu} \langle \mu | \hat{B} | \nu \rangle \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle e^{-\beta E_\mu} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i[E_\mu - E_\nu - \omega]\tau}d\tau. \end{aligned}$$

A integral que aparece na equação acima pode ser calculada da seguinte maneira:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i[E_\mu - E_\nu - \omega]\tau}d\tau = \int_0^{2\pi} \cos[(E_\mu - E_\nu - \omega)\tau]d\tau - i \int_0^{2\pi} \text{sen}[(E_\mu - E_\nu - \omega)\tau]d\tau$$

Para $\omega \neq E_\mu - E_\nu$, teremos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i[E_\mu - E_\nu - \omega]\tau}d\tau = \frac{1}{E_\mu - E_\nu - \omega} ([\text{sen}\phi]_0^{2\pi} + i[\cos\phi]_0^{2\pi}) = 0.$$

Para $\omega = E_\mu - E_\nu$, teremos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i[E_\mu - E_\nu - \omega]\tau}d\tau = \int_0^{2\pi} \cos 0 d\phi - i \int_0^{2\pi} \text{sen} 0 d\phi = [\phi]_0^{2\pi} = 2\pi$$

desta forma podemos concluir que

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i[E_\mu - E_\nu - \omega]\tau}d\tau = 2\pi\delta(E_\mu - E_\nu - \omega). \quad (2.28)$$

Assim a expressão para $J(\omega)$ torna-se:

$$\begin{aligned} J(\omega) &= \frac{1}{\Theta} \frac{1}{2\pi} \sum_{\mu, \nu} \langle \mu | \hat{B} | \nu \rangle \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle e^{-\beta E_\mu} 2\pi \delta(E_\mu - E_\nu - \omega) \\ &= \frac{1}{\Theta} \sum_{\mu, \nu} \langle \mu | \hat{B} | \nu \rangle \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle e^{-\beta E_\mu} \delta(E_\mu - E_\nu - \omega). \end{aligned} \quad (2.29)$$

Analogamente, teremos para a transformada de Fourier de $F_{AB}(t - t')$,

$$F_{AB}(t - t') = \int_{-\infty}^{\infty} J_{AB}(\omega) e^{-i\omega(t-t')} d\omega, \quad (2.30)$$

com sua transformada inversa dada por (usando a equação (2.23)):

$$\begin{aligned} J_{AB}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F_{AB}(t - t') e^{i\omega(t-t')} dt \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F_{AB}(\tau) e^{i\omega\tau} d\tau \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{\Theta} \sum_{\nu, \mu} \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle \langle \mu | \hat{B} | \nu \rangle e^{-\beta E_\nu} e^{i(E_\nu - E_\mu)(t-t')} \right] e^{i\omega\tau} d\tau \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\Theta} \sum_{\nu, \mu} \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle \langle \mu | \hat{B} | \nu \rangle e^{-\beta E_\nu} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E_\nu - E_\mu + \omega)\tau} d\tau \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\Theta} \sum_{\nu, \mu} \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle \langle \mu | \hat{B} | \nu \rangle e^{-\beta E_\mu} e^{-\beta E_\nu} e^{\beta E_\mu} 2\pi \delta(E_\nu - E_\mu + \omega) \\ &= \frac{1}{2\pi} \frac{1}{\Theta} \sum_{\nu, \mu} \langle \nu | \hat{A} | \mu \rangle \langle \mu | \hat{B} | \nu \rangle e^{-\beta E_\mu} \delta(E_\nu - E_\mu + \omega) e^{\beta(E_\mu - E_\nu)} \\ &= J_{BA}(\omega) e^{\beta(E_\mu - E_\nu)} = J(\omega) e^{\beta\omega}. \end{aligned} \quad (2.31)$$

Desta forma podemos escrever as seguintes relações:

$$F_{BA}(t - t') = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{-i\omega\tau} d\omega \quad (2.32)$$

e

$$F_{AB}(t - t') = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{\beta\omega} e^{-i\omega\tau} d\omega. \quad (2.33)$$

As equações (2.32) e (2.33) são as requeridas representações espectrais para as funções de correlação temporal, onde $J(\omega)$ é a densidade espectral da função $F_{BA}(t, t')$. Como exemplo, podemos fazer $\hat{A} \equiv a$ e $\hat{B} \equiv a^\dagger$. Desta forma teremos:

$$F_{a^\dagger a}(t - t') = \int_{-\infty}^{\infty} J_{a^\dagger a}(\omega) e^{-i\omega\tau} d\omega$$

e

$$\begin{aligned}
J_{a^\dagger a}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J_{a^\dagger a}(\omega) e^{i\omega\tau} d\tau \\
&= \frac{1}{\Theta} \sum_{\mu, \nu} \langle \mu | a^\dagger | \nu \rangle \langle \nu | a | \mu \rangle e^{-\beta E_\mu} \delta(E_\mu - E_\nu - \omega) \\
&= \frac{1}{\Theta} \sum_{\mu, \nu} |\langle \nu | a | \mu \rangle|^2 e^{-\beta E_\mu} \delta(E_\mu - E_\nu - \omega)
\end{aligned}$$

Assim $J_{a^\dagger a}(\omega)$ é definida positiva. Outra propriedade das funções de correlação é a seguinte:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{A}(t) \hat{B}(0) \rangle &= \frac{1}{\Theta} \text{Tr} [e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} e^{i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{A} e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{B}] \\
&= \frac{1}{\Theta} \text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} \hat{B} e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} e^{i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{A} e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} e^{\beta \hat{\mathcal{H}}} \right] \\
&= \frac{1}{\Theta} \text{Tr} \left[e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} \hat{B} e^{i(t+i\beta)\hat{\mathcal{H}}} \hat{A} e^{-i(t+i\beta)\hat{\mathcal{H}}} \right] \\
&= \frac{1}{\Theta} \text{Tr} [e^{-\beta \hat{\mathcal{H}}} \hat{B} \hat{A}(t+i\beta)] \\
&= \langle \hat{B}(0) \hat{A}(t+i\beta) \rangle.
\end{aligned} \tag{2.34}$$

Desta forma, a equação (2.33) pode ser obtida a partir da equação (2.32) através da substituição $t - t' \rightarrow t - t' + i\beta$, ou seja,

$$\begin{aligned}
F_{AB}(t - t') &= F_{BA}(t - t' + i\beta) \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{-i\omega(t-t'+i\beta)} d\omega \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{-i\omega(t-t')} e^{\beta\omega} d\omega \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{\beta\omega} e^{-i\omega\tau} d\omega
\end{aligned}$$

2.5 Representações Espectrais para G_r e G_a

Consideremos agora as representações espectrais para as funções de Green retardada e avançada. Podemos obtê-las facilmente por meio das representações espectrais para as funções de correlação temporal.

Primeiro faremos para $G_r(t - t')$. Podemos introduzir a componente de Fourier da

mesma através da relação

$$G_r(t-t') = \int_{-\infty}^{\infty} G_r(E) e^{-iE(t-t')} dE$$

Ou

$$G_r(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} G_r(E) e^{-iE\tau} dE,$$

onde $\tau = t-t'$ e $G_r(E)$ é a componente de Fourier da função de Green retardada $G_r(t-t')$ que é dada por

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_r(\tau) e^{iE\tau} d\tau \quad (2.35)$$

Utilizando a definição de $G_r(t-t')$, teremos a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} G_r(E) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_r(\tau) e^{iE\tau} d\tau \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \{-i\theta(\tau) \langle [\hat{A}(t-t'), \hat{B}(0)] \rangle\} e^{iE\tau} d\tau \\ &= -\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \theta(\tau) \{ \langle \hat{A}(t-t') \hat{B}(0) \rangle - \eta \langle \hat{B}(0) \hat{A}(t-t') \rangle \} e^{iE\tau} d\tau \\ &= -\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \theta(\tau) \{ \langle \hat{A}(\tau) \hat{B}(0) \rangle - \eta \langle \hat{B}(0) \hat{A}(\tau) \rangle \} e^{iE\tau} d\tau, \end{aligned}$$

que contém as funções de correlação temporal. Como

$$\langle \hat{A}(\tau) \hat{B}(0) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{\beta\omega} e^{-i\omega\tau} d\omega$$

e

$$\langle \hat{B}(0) \hat{A}(\tau) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{-i\omega\tau} d\omega,$$

teremos:

$$\begin{aligned} G_r(E) &= -\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \theta(\tau) \left[\int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{\beta\omega} e^{-i\omega\tau} d\omega - \eta \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{-i\omega\tau} d\omega \right] e^{iE\tau} d\tau \\ &= -\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \theta(\tau) \left[\int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{-i\tau} (e^{\beta\omega} - \eta) d\omega \right] e^{iE\tau} d\tau \\ &= -i \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) (e^{\beta\omega} - \eta) \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iE\tau} e^{-i\omega\tau} \theta(\tau) d\tau \\ &= -i \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) (e^{\beta\omega} - \eta) \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E-\omega)\tau} \theta(\tau) d\tau \end{aligned}$$

Para tornar mais simples esta expressão, faremos uso da representação integral de $\theta(\tau)$. Como já vimos antes, podemos escrever esta função descontínua em termos da

função delta de Dirac, $\delta(\tau)$, ou seja,

$$\theta(\tau) = \int_{-\infty}^{\tau} \delta(\tau') d\tau' = \int_{-\infty}^{\tau} e^{\epsilon\tau'} \delta(\tau') d\tau',$$

onde $\epsilon \rightarrow 0$ ($\epsilon > 0$).

Porém uma das representações para a função delta de Dirac é dada por [21]

$$\delta(\tau) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iX\tau} dX.$$

Desta forma , $\theta(\tau)$ torna-se:

$$\begin{aligned} \theta(\tau) &= \int_{-\infty}^{\tau} e^{\epsilon\tau'} \delta(\tau') d\tau' \\ &= \int_{-\infty}^{\tau} e^{\epsilon\tau'} \left[\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iX\tau'} dX \right] d\tau' \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dX \int_{-\infty}^{\tau} e^{\epsilon\tau'} e^{-iX\tau'} d\tau' \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dX \int_{-\infty}^{\tau} e^{(\epsilon-iX)\tau'} d\tau' \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dX \left[\frac{1}{\epsilon-iX} e^{(\epsilon-iX)\tau'} \right]_{-\infty}^{\tau} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-iX\tau}}{\epsilon-iX} dX \\ &= \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-iX\tau}}{X+i\epsilon} dX \end{aligned} \tag{2.36}$$

Verifica-se que a função definida desta maneira tem, de fato, as propriedades da função descontínua $\theta(\tau)$. Devemos considerar X como uma variável complexa. Como o integrando contém pólo ($X = -i\epsilon$), a (2.37) será resolvida através do método dos resíduos [20].

Quando $\tau < 0$, o contorno deve ser fechado por cima, não encerrando a singularidade (segundo a figura 2). De acordo com o teorema de Cauchy [20] a integral é nula, ou seja,

$$\theta(\tau) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-iX\tau}}{X+i\epsilon} d\tau = 0.$$

Quando $\tau > 0$, o contorno deve ser fechado por baixo, encerrando a singularidade (segundo a figura 3). Assim, pelo teorema do resíduo, teremos:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-iX\tau}}{X+i\epsilon} dX = -2\pi i \text{Res}f(-i\epsilon),$$

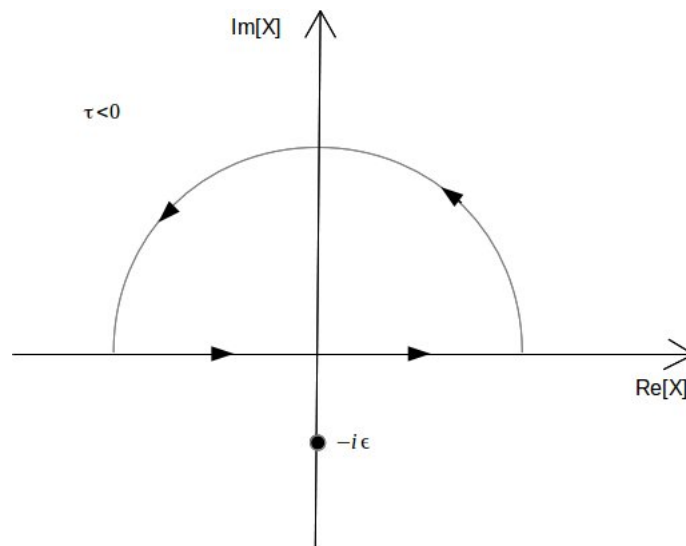


Figura 2: Contorno de integração da equação (2.36) para valores negativos da variável tempo.

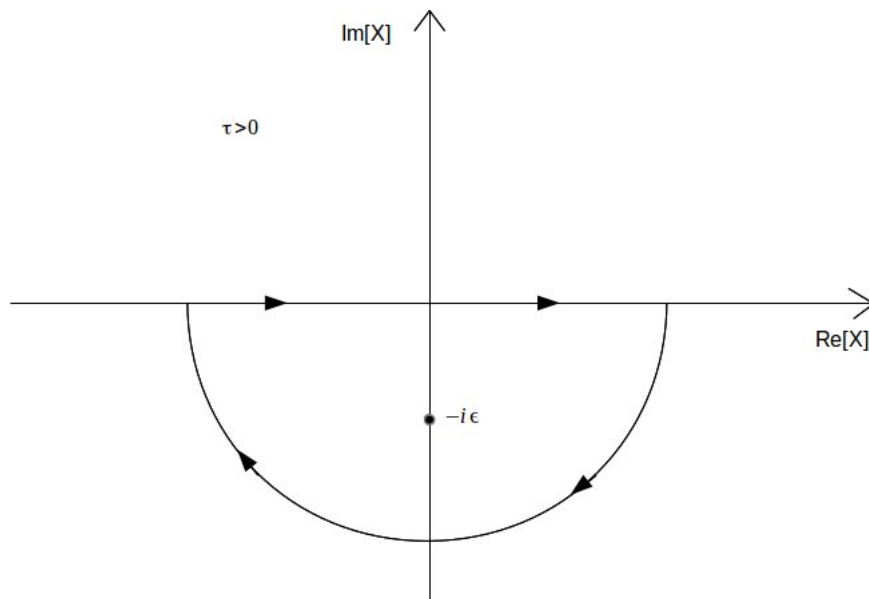


Figura 3: Contorno de integração da equação (2.36) para valores positivos da variável tempo.

onde o sinal de menos é devido o fato de a integração está sendo feita no sentido horário e $Res f(a)$ é o resíduo da função no ponto de singularidade, ou seja, $X = a$, e é dado por:

$$Res f(a) = \lim_{X \rightarrow a} (X - a)f(X).$$

Assim teremos

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-iX\tau}}{X+i\epsilon} dX &= -2\pi i \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \lim_{X \rightarrow -\epsilon i} (X+i\epsilon) \frac{e^{-iX\tau}}{X+i\epsilon} \\
&= -2\pi i \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} e^{-i(-\epsilon i)\tau} \\
&= -2\pi i \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} e^{-\epsilon\tau} = -2\pi i
\end{aligned}$$

e $\theta(\tau)$, será igual a unidade, ou seja,

$$\theta(\tau) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-iX\tau}}{X+i\epsilon} dX = \frac{i}{2\pi} (-2\pi i) = 1.$$

Teremos, então, a seguinte relação:

$$\begin{aligned}
\int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E-\omega)\tau} \theta(\tau) d\tau &= \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E-\omega)\tau} d\tau \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-iX\tau}}{X+i\epsilon} dX \\
&= \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dX}{X+i\epsilon} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E-\omega)\tau} e^{-iX\tau} d\tau \\
&= \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dX}{X+i\epsilon} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E-\omega-X)\tau} d\tau \\
&= \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dX}{X+i\epsilon} 2\pi \delta(E-\omega-X) \\
&= i \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E-\omega-X) \frac{dX}{X+i\epsilon} \\
&= \frac{i}{E-\omega+i\epsilon}.
\end{aligned} \tag{2.37}$$

Desta forma, $G_r(E)$ transforma-se em:

$$\begin{aligned}
G_r(E) &= -i \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) (e^{\beta\omega} - \eta) \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E-\omega)\tau} \theta(\tau) d\tau \\
&= -i \int_{-\infty}^{\infty} d\omega J(\omega) (e^{\beta\omega} - \eta) \frac{1}{2\pi} \frac{i}{E-\omega+i\epsilon} \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) (e^{\beta\omega} - \eta) \frac{d\omega}{E-\omega+i\epsilon}.
\end{aligned} \tag{2.38}$$

Este resultado mostra a relação entre $G_r(E)$ e a função de correlação temporal através de $J(\omega)$.

Analogamente podemos introduzir a componente de Fourier $G_a(E)$ para a função de

Green avançada, ou seja,

$$G_a(t, t') = \int_{-\infty}^{\infty} G_a(E) e^{-iE(t-t')} dE = \int_{-\infty}^{\infty} G_a(E) e^{-iE\tau} dE.$$

Utilizando a definição de função de Green avançada a componente de Fourier $G_a(E)$ torna-se:

$$\begin{aligned} G_a(E) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_a(\tau) e^{iE\tau} d\tau \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} i\theta(-\tau) \langle [\hat{A}(t-t'), \hat{B}(0)] \rangle e^{iE\tau} d\tau \\ &= \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \theta(-\tau) \langle \hat{A}(t-t') \hat{B}(0) - \eta \hat{B}(0) \hat{A}(t-t') \rangle e^{iE\tau} d\tau \\ &= \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{iE\tau} \left[\int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{\beta\omega} e^{-i\omega\tau} d\omega - \eta \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{-i\omega\tau} d\omega \right] \theta(-\tau) \\ &= \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) (e^{\beta\omega} - \eta) d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i(\omega-E)\tau} \theta(-\tau). \end{aligned}$$

Porém,

$$\theta(-\tau) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{iX\tau}}{X + i\epsilon} dX.$$

Desta forma, $G_a(E)$ torna-se:

$$\begin{aligned} G_a(E) &= \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) (e^{\beta\omega} - \eta) d\omega \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i(\omega-E)\tau} \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{iX\tau}}{X + i\epsilon} dX \\ &= -\frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) (e^{\beta\omega} - \eta) d\omega \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dX}{X + i\epsilon} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E-\omega+X)\tau} d\tau \\ &= -\frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) (e^{\beta\omega} - \eta) d\omega \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dX}{X + i\epsilon} 2\pi\delta(E - \omega + X) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) (e^{\beta\omega} - \eta) \frac{d\omega}{E - \omega - i\epsilon}. \end{aligned} \tag{2.39}$$

As equações para $G_r(E)$ e $G_a(E)$ podem ser escritas como uma única equação, ou seja,

$$G_{r,a}(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) (e^{\beta\omega} - \eta) \frac{d\omega}{E - \omega \pm i\epsilon}, \tag{2.40}$$

onde o índice r corresponde ao sinal $+$ e o índice a corresponde ao sinal $-$.

Até agora temos considerado E como uma quantidade real. A função $G_{r,a}(E)$ pode ser analiticamente contínua no plano complexo E . Assim, assumindo que E seja complexo,

teremos:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)(e^{\beta\omega} - \eta) \frac{d\omega}{E - \omega} = \begin{cases} G_r(E), \text{Im}[E] > 0 \\ G_a(E), \text{Im}[E] < 0 \end{cases}, \quad (2.41)$$

Podemos ver que $G_r(E)$ pode ser analiticamente estendida ao plano complexo $\text{Im}(E) > 0$ da seguinte maneira:

$$G_r(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_r(\tau) e^{iE\tau} d\tau,$$

onde $G_r(\tau) = 0$ para $\tau < 0$.

Fazendo $E = \alpha + \beta i$, com $\beta > 0$, teremos:

$$G_r(\alpha + i\beta) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_r(\tau) e^{i(\alpha+i\beta)\tau} d\tau = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_r(\tau) e^{i\alpha\tau} e^{-\beta\tau} d\tau.$$

Então $e^{-\beta\tau}$ desempenha o papel de um fator de corte que faz $G_r(E)$ e suas derivadas com respeito a E convergirem sob hipóteses suficientemente gerais sobre a função $G_r(\tau)$.

Podemos, similarmente, ver que a função $G_a(E)$ pode ser analiticamente contínua dentro do plano complexo $\text{Im}[E] < 0$. Vejamos.

$$G_a(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_a(\tau) e^{iE\tau} d\tau.$$

com $G_a(\tau) = 0$ para $\tau > 0$. Fazendo $E = \alpha + i\beta$, com $\beta < 0$, teremos:

$$G_a(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^0 G_a(\tau) e^{i(\alpha+i\beta)\tau} d\tau = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^0 G_a(\tau) e^{i\alpha\tau} e^{-\beta\tau} d\tau.$$

Novamente o termo $e^{-\beta\tau}$ faz o papel de um fator de corte.

Se conhecermos a função $G(E)$, podemos encontrar também a intensidade espectral $J(\omega)$, ou seja,

$$G(E^+) - G(E^-) \equiv G(E + i\epsilon) - G(E - i\epsilon),$$

onde $E^\pm = E \pm i\epsilon$. Desta forma teremos:

$$G(E^+) - G(E^-) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta) J(\omega) \frac{d\omega}{E^+ - \omega} - \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta) J(\omega) \frac{d\omega}{E^- - \omega} \quad (2.42)$$

Para resolver a equação (2.42) usaremos a identidade de Dirac [7] dada por:

$$\frac{1}{X \pm i\epsilon} = P \left(\frac{1}{X} \right) \mp i\pi\delta(X), \quad (2.43)$$

onde $\epsilon \rightarrow 0^+$ ($\epsilon > 0, \epsilon \rightarrow 0$), X é uma variável real e P denota o valor principal na integração sobre X (parte principal da integral)[20].

A parte principal da integral de uma função $f(x)$, num intervalo $a \leq x \leq b$, contínua neste intervalo, exceto no ponto x_0 ($a \leq x_0 \leq b$), é dada por:

$$P \int_a^b f(x)dx = \lim_{\delta \rightarrow 0} \left[\int_a^{x_0-\delta} f(x)dx + \int_{x_0+\delta}^b f(x)dx \right]. \quad (2.44)$$

O significado desta identidade pode ser percebida considerando a seguinte integral, no limite quando $\epsilon \rightarrow 0$:

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(X)}{X - i\epsilon} dX,$$

de modo que $f(X)$ não tem singularidades no eixo real. O resultado desta integral será:

$$\begin{aligned} \lim_{\epsilon \rightarrow 0^+} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(X)}{X - i\epsilon} dX &= P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(X)}{X} dX + i\pi \int_{-\infty}^{\infty} \delta(X) f(X) dX \\ &= P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(X)}{X} dX + i\pi f(0) \end{aligned}$$

Portanto,

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(X)}{X - i\epsilon} dX = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \lim_{r \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{-r} \frac{f(X)}{X - i\epsilon} dX + \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \lim_{r \rightarrow 0} \int_r^{\infty} \frac{f(X)}{X - i\epsilon} dX + \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \lim_{r \rightarrow 0} \int_r^{\infty} \frac{f(X)}{X - i\epsilon} dX.$$

Assumimos, sem perda de generalidade, que $\epsilon \ll r$. Então

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(X)}{X - i\epsilon} dX = \lim_{r \rightarrow 0} \left[\int_{-\infty}^{-r} \frac{f(X)}{X} dX + \int_r^{\infty} \frac{f(X)}{X} dX \right] + \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \lim_{r \rightarrow 0} \int_r^{\infty} \frac{[f(0) + Xf'(0) + \dots]}{X - i\epsilon} dX.$$

As duas primeiras integrais do lado direito correspondem à parte principal da integral e para o último termo fez-se uma expansão em série de Taylor [21] em torno da origem. uma vez que ϵ é extremamente pequeno, consideraremos apenas o primeiro termo da expansão. Logo,

$$\lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(X)}{X - i\epsilon} dX = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(X)}{X} dX + f(0) \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \lim_{r \rightarrow 0} \int_r^{\infty} \frac{dX}{X - i\epsilon}. \quad (2.45)$$

Calculemos a última integral à direita.

$$\int_{-r}^r \frac{dX}{X - i\epsilon} = \ln(X - i\epsilon)|_{-r}^r = \ln \left(\frac{r - i\epsilon}{-r - i\epsilon} \right) = \ln \left(\frac{ir + \epsilon}{-ir + \epsilon} \right) = \ln \left(\frac{1 + ir/\epsilon}{1 - ir/\epsilon} \right). \quad (2.46)$$

Agora, podemos utilizar a seguinte relação[22]

$$\tanh^{-1} x = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+x}{1-x} \right), \quad (2.47)$$

de modo que

$$\ln \left(\frac{1+ir/\epsilon}{1-ir/\epsilon} \right) = 2 \tanh^{-1}(ir/\epsilon).$$

Porém, se usarmos $\tanh^{-1}(ix) = i \tan^{-1} x$, teremos

$$\ln \left(\frac{1+ir/\epsilon}{1-ir/\epsilon} \right) = 2i \tan^{-1}(r/\epsilon).$$

Assim a equação (2.46) torna-se:

$$\int_{-r}^r \frac{dX}{X-i\epsilon} = \ln \left(\frac{1+ir/\epsilon}{1-ir/\epsilon} \right) = 2i \tan^{-1}(r/\epsilon). \quad (2.48)$$

Logo a equação (2.45) fica

$$\begin{aligned} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(X)}{X-i\epsilon} dX &= P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(X)}{X} dX + 2if(0) \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \lim_{r \rightarrow 0} \tan^{-1}(r/\epsilon) \\ &= P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(X)}{X} dX + 2if(0) \frac{\pi}{2} \\ &= P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f(X)}{X} dX + i\pi f(0). \end{aligned} \quad (2.49)$$

O que mostra a equação (2.43).

Agora, utilizando tal identidade, com $f(X) = (e^{\beta\omega} - \eta)J(\omega)$ e $X = E - \omega$, a equação (2.42) torna-se:

$$\begin{aligned} G(E^+) - G(E^-) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta)J(\omega) \frac{d\omega}{E - \omega + i\epsilon} - \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta)J(\omega) \frac{d\omega}{E - \omega - i\epsilon} \\ &= \frac{1}{2\pi} \left[\int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta)J(\omega) \frac{d\omega}{E - \omega} - i\pi \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta)J(\omega) \delta(E - \omega) \right] \\ &\quad - \frac{1}{2\pi} \left[P \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta)J(\omega) \frac{d\omega}{E - \omega} + i\pi \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta)J(\omega) \delta(E - \omega) \right] \\ &= \frac{1}{2\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta)J(\omega) \frac{d\omega}{E - \omega} - \frac{1}{2\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta)J(\omega) \frac{d\omega}{E - \omega} \\ &\quad - \frac{1}{2\pi} i\pi (e^{\beta E} - \eta)J(E) - \frac{1}{2\pi} i\pi (e^{\beta E} - \eta)J(E) \\ &= -i(e^{\beta E} - \eta)J(E) \end{aligned} \quad (2.50)$$

e podemos, então, escrever a seguinte relação para $J(\omega)$:

$$J(\omega) = i \frac{G(E^+) - G(E^-)}{e^{\beta\omega} - \eta} = i \frac{G(\omega + i\epsilon) - G(\omega - i\epsilon)}{e^{\beta\omega} - \eta}. \quad (2.51)$$

Com este resultado, podemos escrever a função de correlação temporal $F_{BA}(t - t')$ da seguinte forma:

$$F_{BA}(t - t') = i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{G(E^+) - G(E^-)}{e^{\beta\omega} - \eta} e^{-i\omega(t-t')} d\omega. \quad (2.52)$$

Desta maneira concluímos que o conhecimento da função de Green permite obter a função de correlação temporal, e a componente de Fourier de $G_r(t - t')$ pode ser dada por

$$\begin{aligned} G_r(E) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta) J(\omega) \frac{d\omega}{E^+ - \omega} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta) J(\omega) \frac{d\omega}{E - \omega + i\epsilon} \\ &= \frac{1}{2\pi} \left[\int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta) J(\omega) \frac{d\omega}{E - \omega} - i\pi (e^{\beta E} - \eta) J(E) \right] \\ &= \frac{1}{2\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta) J(\omega) \frac{d\omega}{E - \omega} - \frac{i}{2} (e^{\beta E} - \eta) J(E), \end{aligned} \quad (2.53)$$

de modo que

$$Im[G_r(\omega)] = -\frac{1}{2} (e^{\beta\omega} - \eta) J(\omega)$$

e

$$\begin{aligned} Re[G_r(E)] &= \frac{1}{2\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta) J(E) \frac{d\omega}{E - \omega} \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[-\frac{1}{2} (e^{\beta\omega} - \eta) J(\omega) \right] \frac{d\omega}{\omega - E} \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{Im[G_r(\omega)]}{\omega - E} d\omega, \end{aligned} \quad (2.54)$$

que é a relação entre as partes real e imaginária da função de Green retardada.

Analogamente, para $G_a(E)$, teremos:

$$\begin{aligned} G_a(E) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta) J(\omega) \frac{d\omega}{E^- - \omega} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta) J(\omega) \frac{d\omega}{E - \omega - i\epsilon} \\ &= \frac{1}{2\pi} \left[\int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta) J(\omega) \frac{d\omega}{E - \omega} + i\pi (e^{\beta E} - \eta) J(E) \right] \\ &= \frac{1}{2\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta) J(\omega) \frac{d\omega}{E - \omega} + \frac{i}{2} (e^{\beta E} - \eta) J(E), \end{aligned}$$

de modo que

$$\text{Im}[G_a(\omega)] = \frac{1}{2}(e^{\beta\omega} - \eta)J(\omega)$$

e

$$\begin{aligned} \text{Re}[G_a(E)] &= \frac{1}{2\pi}P \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta)J(\omega) \frac{d\omega}{E - \omega} \\ &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{1}{2}(e^{\beta\omega} - \eta)J(\omega) \right] \frac{d\omega}{\omega - E} \\ &= -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im}[G_a(\omega)]}{\omega - E} d\omega. \end{aligned} \quad (2.55)$$

Temos aqui uma conexão entre as partes real e imaginária da função de Green avançada.

2.6 Representação Espectral para G_C

Trataremos, agora, da representação espectral para a função de Green causal. Consideremos a componente $G_C(E)$ de $G_C(t - t')$ de modo que

$$G_C(\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} G_C(E) e^{-iE\tau} dE$$

e

$$G_C(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} G_C(\tau) e^{iE\tau} d\tau,$$

onde E é real.

Temos as seguintes relações:

$$G_C(t, t') = -i[\theta(t - t')\langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle + \eta\theta(t' - t)\langle \hat{B}(t')\hat{A}(t) \rangle],$$

que é a definição da função de Green causal;

$$F_{AB}(t - t') \equiv \langle \hat{A}(t)\hat{B}(t') \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{\beta\omega} e^{-i\omega\tau} d\omega;$$

$$F_{BA}(t - t') \equiv \langle \hat{B}(t')\hat{A}(t) \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{-i\omega\tau} d\omega.$$

As duas últimas relações são as funções de correlação temporal, já vistas anterior-

mente. Assim, usando-as, calcularemos a componente de Fourier $G_C(E)$. Vejamos.

$$\begin{aligned}
G_C(E) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \{-i[\theta(t-t')\langle\hat{A}(t)\hat{B}(t')\rangle + \eta\theta(t'-t)\langle\hat{B}(t')\hat{A}(t)\rangle]\}e^{iE\tau}d\tau \\
&= -\frac{i}{2\pi} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)e^{\beta\omega}e^{-i\omega\tau}d\omega e^{iE\tau}\theta(\tau)d\tau + \eta \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)e^{-i\omega\tau}d\omega e^{iE\tau}\theta(-\tau)d\tau \right) \\
&= -\frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)e^{\beta\omega}d\omega \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E-\omega)\tau}\theta(\tau)d\tau + \eta \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)d\omega \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E-\omega)\tau}\theta(-\tau)d\tau.
\end{aligned}$$

Fazendo uso das (2.37) e (2.39), teremos:

$$\begin{aligned}
G_C(E) &= -\frac{i}{2\pi} \left[\int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)e^{\beta\omega}d\omega \frac{i}{E-\omega+i\epsilon} + \eta \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)d\omega \frac{i}{\omega-E-i\epsilon} \right] \\
&= \frac{1}{2\pi} \left[\int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)e^{\beta\omega} \frac{d\omega}{E-\omega+i\epsilon} - \eta \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) \frac{d\omega}{E-\omega-i\epsilon} \right]
\end{aligned}$$

Utilizando novamente a equação(2.43), teremos:

$$\begin{aligned}
G_C(E) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)e^{\beta\omega}d\omega \left[P\left(\frac{1}{E-\omega}\right) - i\pi\delta(E-\omega) \right] \\
&\quad - \frac{1}{2\pi}\eta \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)d\omega \left[P\left(\frac{1}{E-\omega}\right) + i\pi\delta(E-\omega) \right] \\
&= \frac{1}{2\pi}P \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)e^{\beta\omega} \frac{d\omega}{E-\omega} - \frac{1}{2\pi}i\pi \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)e^{\beta\omega}\delta(E-\omega)d\omega \\
&\quad - \frac{1}{2\pi}\eta P \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) \frac{d\omega}{E-\omega} - \frac{1}{2\pi}i\pi\eta \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)\delta(E-\omega)d\omega \\
&= \frac{1}{2\pi}P \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)e^{\beta\omega} \frac{d\omega}{E-\omega} - \frac{\eta}{2\pi}P \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) \frac{d\omega}{E-\omega} \\
&\quad - \frac{1}{2\pi}i\pi J(E)e^{\beta E} - \frac{\eta}{2\pi}i\pi J(E) \\
&= \frac{1}{2\pi}P \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega)(e^{\beta\omega} - \eta) \frac{d\omega}{E-\omega} - \frac{i}{2}J(E)e^{\beta E} - \frac{i\eta}{2}J(E) \\
&= \frac{1}{2\pi}P \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta)J(\omega) \frac{d\omega}{E-\omega} - \frac{iJ(E)}{2}(e^{\beta E} + \eta),
\end{aligned}$$

de modo que a parte imaginária de $G_C(E)$ será

$$Im[G_C(E)] = -\frac{1}{2}J(E)(e^{\beta E} + \eta)$$

e sua parte real será dada por

$$\begin{aligned}
\operatorname{Re}[G_C(E)] &= \frac{1}{2\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} (e^{\beta\omega} - \eta) J(\omega) \frac{d\omega}{E - \omega} \\
&= \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \left[-\frac{1}{2} J(\omega) (e^{\beta\omega} + \eta) \right] \frac{(e^{\beta\omega} - \eta)}{(e^{\beta\omega} + \eta)} \frac{d\omega}{\omega - E} \\
&= \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(e^{\beta\omega} - \eta)}{(e^{\beta\omega} + \eta)} \frac{\operatorname{Im}[G_C(\omega)]}{\omega - E} d\omega,
\end{aligned} \tag{2.56}$$

que é a relação entre as partes real e imaginária da componente de Fourier $G_C(E)$.

2.7 O Oscilador Harmônico

Como exemplo do uso das funções de Green, consideraremos o método da função de Green convencional aplicado ao oscilador harmônico simples clássico unidimensional de massa m e frequência angular ω_0 .

A equação de movimento é,

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\omega_0^2 x = f(t), \tag{2.57}$$

onde $f(t)$ é uma força dependente do tempo. A solução formal desta equação pode ser escrita como,

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t-t') f(t') dt', \tag{2.58}$$

onde $G(t-t')$ é a função de Green que satisfaz a equação

$$\left[m \frac{d^2}{dt^2} + m\omega_0^2 \right] G(t-t') = \delta(t-t'). \tag{2.59}$$

Aqui $\delta(t-t')$ é a função delta de Dirac.

Considerando a forma integral de Fourier na representação da função delta de Dirac, temos,

$$\delta(t-t') = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i\omega(t-t')] d\omega, \tag{2.60}$$

nos obtemos da Eq. (2.59),

$$\begin{aligned}
G(t-t') &= \left[m \frac{d^2}{dt^2} + m\omega_0^2 \right]^{-1} \delta(t-t') \\
&= \left[m \frac{d^2}{dt^2} + m\omega_0^2 \right]^{-1} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[i\omega(t-t')] d\omega \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp[i\omega(t-t')] d\omega}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \\
&= \frac{1}{\sqrt{(2\pi)}} \int_{-\infty}^{\infty} G(\omega) \exp[i\omega(t-t')] d\omega
\end{aligned} \tag{2.61}$$

onde $G(\omega)$ é a transformada de Fourier de $G(t)$, que é dado por,

$$G(\omega) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)}m(\omega_0^2 - \omega^2)}. \tag{2.62}$$

Substituindo a Eq.(2.61) na Eq.(2.58) nos obtemos,

$$\begin{aligned}
x(t) &= \int_{-\infty}^{\infty} dt' \left[\frac{1}{\sqrt{(2\pi)}} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega G(\omega) \exp(i\omega t) \right] \exp(-i\omega t') f(t') \\
&= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega G(\omega) F(\omega) \exp(i\omega t),
\end{aligned} \tag{2.63}$$

onde,

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)}} \int_{-\infty}^{\infty} f(t) \exp(-i\omega t) dt. \tag{2.64}$$

A resolução das integrais nas Eq.(2.61) e Eq.(2.63) apresentam problema por causa da ocorrência de polos simples em $G(\omega)$ em $\omega = \pm\omega_0$ no contorno da integração, isto é, no eixo real. O contorno pode ser recuado sobre esses polos no plano de ω de várias maneiras onde cada escolha leva a uma Função de Green particular. Na Fig.(1.5), temos quatro possíveis contornos dos muitos que podem ser tomados.

Os contornos (a) e (b), que são fechados por semicirculos na metade superior e plano-inferior sendo $(t-t') > 0$ ou $(t-t') < 0$, conduz respectivamente para as Funções de Green avançada e retardada respectivamente,

$$\begin{aligned}
G_A(t-t') &= \frac{1}{2\pi} \oint \frac{\exp[i\omega(t-t')] d\omega}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \\
&= -\frac{\text{Sin}\omega_0(t-t')}{m\omega_0} \theta(t'-t),
\end{aligned} \tag{2.65}$$

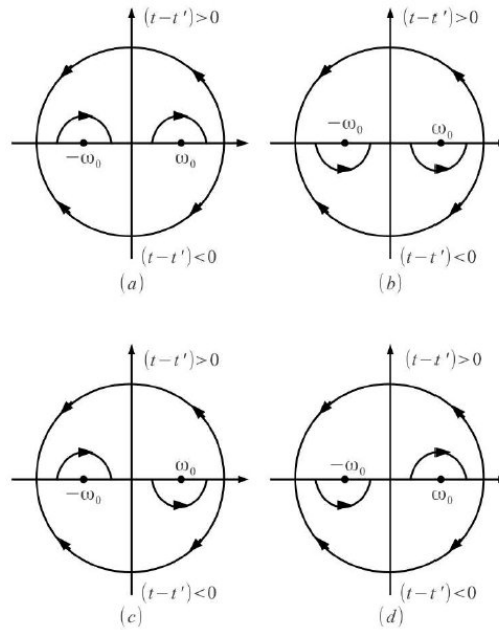


Figura 4: Possíveis contornos no plano de ω .

e

$$G_R(t-t') = \frac{\text{Sin}\omega_0(t-t')}{m\omega_0} \theta(t-t'). \quad (2.66)$$

Onde $\theta(t)$ é a Função degrau de Heaviside, tendo a seguinte propriedade,

$$\begin{aligned} \theta(t) &= 0, \quad \text{para } t < 0, \\ \theta(t) &= \frac{1}{2}, \quad \text{para } t = 0, \\ \theta(t) &= 1, \quad \text{para } t > 0. \end{aligned} \quad (2.67)$$

Neste problema de mecânica clássica $G_R(t-t')$ é a função de Green útil, desde que o seu uso na Eq.(2.58) dê a solução para $x(t)$ com a característica desejável que seu valor em t não seja influenciado por $f(t')$ para $t' > t$, isto é, o deslocamento atual do oscilador não é influenciado por uma futura forma de uma força. Em outras palavras, usamos a Função de Green retardada dada como uma solução que satisfaz o princípio da causalidade, segundo a qual a causa (força) deve preceder o efeito (deslocamento).

Isto é uma conexão entre o princípio da causalidade e a propriedade analítica de $G_R(\omega)$, a Transformada de Fourier da Função de Green retardada.

$$G_R(\omega) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0^+} \frac{1}{\sqrt{(2\pi)m[\omega_0^2 - (\omega - i\varepsilon)^2]}} \quad (2.68)$$

O contorno pode ser então ao longo do eixo real. A Eq.(2.68) indica que $G_R(\omega)$ é analítica na metade do plano inferior; esta característica de $G_R(\omega)$ implica que sua transformada de Fourier de $G_R(t)$ desaparecia para $t < 0$. Se mantivermos o sinal de convenção no expoente no integrando da transformada de Fourier da Função de Green como na Eq.(2.61). O princípio da casualidade é analítico no semiplano. Isto é de fato a propriedade da transformada de Fourier para algumas funções que desaparece para valores negativos de seus argumentos.

A Eq.(2.63) tem um significado importante. A integral de Fourier pode ser invertida para dar,

$$\begin{aligned} x(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{(2\pi)}} \int_{-\infty}^{\infty} x(t) \exp(-i\omega t) dt \\ &= G(\omega) F(\omega) \sqrt{(2\pi)} \end{aligned} \quad (2.69)$$

Disto se segue que a transformada de Fourier da resposta (deslocamento) é proporcional ao estímulo (força), e a constante de proporcionalidade é a Função de Green $G(\omega)$. Assim, $G(\omega)$ tem a característica de susceptibilidade generalizada, isto é, da capacidade de um sistema para responder a estímulos. Por exemplo, se $f(t)$ é uma força senoidal da forma,

$$f(t) = f_0 \exp(i\omega_1 t), \quad (2.70)$$

então

$$F(\omega) \sim f_0 G(\omega_1) \delta(\omega - \omega_1), \quad (2.71)$$

e

$$x(\omega) \sim f_0 G(\omega_1) \delta(\omega - \omega_1), \quad (2.72)$$

portanto

$$x(t) \sim f_0 G(\omega_1) \exp(i\omega_1 t). \quad (2.73)$$

Assim, $G(\omega_1)$ é o raio do deslocamento da força senoidal de frequência ω_1 . Se $\chi_D(\omega)$ representa a susceptibilidade do deslocamento da força senoidal de frequência ω , então claramente,

$$\chi_D(\omega) \equiv G(\omega) \sqrt{(2\pi)}. \quad (2.74)$$

Podemos de forma análoga definir outros tipos de susceptibilidade. Por exemplo, $\chi_V(\omega)$ definido como

$$\chi_V(\omega) = i\omega G(\omega)\sqrt{(2\pi)}, \quad (2.75)$$

conectando a velocidade da partícula de uma força senoidal de frequência ω .

3 FUNÇÃO DE GREEN RETARDADA E O TENSOR DE CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Neste capítulo faremos uma aplicação das funções de Green. Veremos como a condutividade elétrica pode ser escrita em termos da função de Green retardada.

De acordo com a lei de Ohm, a corrente elétrica I que flui em um fio é proporcional à queda de potencial V ao longo do fio: $V = RI$, onde R , a resistência do fio, depende de suas dimensões, mas independe do tamanho da corrente ou da queda de potencial. A resistividade ρ é definida como a constante de proporcionalidade entre o campo elétrico \vec{E} em um ponto no metal e a densidade de corrente que ela induz, ou seja,

$$\vec{E} = \rho \vec{J}.$$

Podemos também escrever esta relação como

$$\vec{J} = \sigma \vec{E},$$

onde $\sigma = 1/\rho$ é a condutividade elétrica do metal. Em geral, \vec{E} e \vec{J} não precisam ser paralelos. Define-se, então, um tensor de condutividade [23].

Para calcular a corrente induzida em um metal, por exemplo, por um campo elétrico dependente de tempo, resolve-se, em geral, uma equação de movimento para os elétrons [23, 24, 25]. Porém, aqui, faremos de uma maneira diferente, utilizando a função de Green retardada.

As funções de Green não são somente aplicadas a casos de equilíbrio estatístico. Elas são, também, um meio conveniente de estudar sistemas de não equilíbrio, tais como a resposta de um sistema de elétrons à aplicação de um campo elétrico externo.

Quando o desvio do estado de equilíbrio é pequeno, ou seja, quando os campos aplicados não são muito intensos, pode-se avaliar os coeficientes de transporte desses sistemas em termos da função de Green retardada, definida no caso de equilíbrio.

3.1 Evolução Temporal do Operador Estatístico

Consideremos a reação de um sistema quântico -mecânico com um Hamiltoniano independente do tempo $\hat{\mathcal{H}}$ quando submetido a uma perturbação externa $\hat{\mathcal{H}}_t^1$. O hamiltoniano total será dado por

$$\hat{\mathcal{H}}_T = \hat{\mathcal{H}} + \hat{\mathcal{H}}_t^1, \quad (3.1)$$

onde assumimos que não havia perturbação externa em $t = -\infty$, ou seja, $\hat{\mathcal{H}}_t^1 \rightarrow 0$ quando $t \rightarrow -\infty$.

Denotaremos o operador estatístico, ou matriz densidade [14, 13], de equilíbrio por $\hat{\rho}_0$, que é dado por

$$\hat{\rho}_0 \equiv \frac{e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}}{\Theta} = \frac{e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}}{\text{Tr}\{e^{-\beta\hat{\mathcal{H}}}\}}. \quad (3.2)$$

Na representação da interação ou representação de Dirac [15], teremos as seguintes relações para $\hat{\rho}(t)$ e $\hat{\mathcal{H}}$

$$\hat{\rho}_1(t) = e^{i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\rho}(t) e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \quad (3.3)$$

e

$$\hat{\mathcal{H}}_t^1(t) = e^{i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\mathcal{H}}_t^1 e^{-i\hat{\mathcal{H}}t}, \quad (3.4)$$

onde $\hat{\rho}_1(t)$ e $\hat{\mathcal{H}}_t^1(t)$ são, respectivamente, o operador densidade e o operador Hamiltoniano da perturbação externa na representação de Dirac. Aqui, novamente, usamos uma unidade de medida na qual $\hbar = 1$.

Multiplicando cada membro das (3.3) e (3.4) por $e^{-i\hat{\mathcal{H}}t}$ pelo lado esquerdo e por $e^{i\hat{\mathcal{H}}t}$ pelo lado direito, teremos:

$$e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\rho}_1(t) e^{i\hat{\mathcal{H}}t} = e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} e^{i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\rho}(t) e^{i\hat{\mathcal{H}}t} e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} = \hat{\rho}(t) \quad (3.5)$$

e

$$e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\mathcal{H}}_t^1(t) e^{i\hat{\mathcal{H}}t} = e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} e^{i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\mathcal{H}}_t^1 e^{i\hat{\mathcal{H}}t} e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} = \hat{\mathcal{H}}_t^1 \quad (3.6)$$

O operador densidade satisfaz a equação de Liouville. Tal equação é dada pela seguinte

expressão:

$$i \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = [\hat{\mathcal{H}}_T, \hat{\rho}(t)] = [\hat{\mathcal{H}} + \hat{\mathcal{H}}_t^1, \hat{\rho}(t)] = [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}(t)] + [\hat{\mathcal{H}}_t^1, \hat{\rho}(t)], \quad (3.7)$$

com a condição de contorno $\hat{\rho}(t \rightarrow -\infty) = \hat{\rho}_0$. Aqui usamos a seguinte propriedade da comutação

$$[\hat{A} + \hat{B}, \hat{C}] = [\hat{A}, \hat{C}] + [\hat{B}, \hat{C}],$$

sendo \hat{A} , \hat{B} e \hat{C} , operadores quaisquer.

Levando em conta a equação (3.5) teremos para a equação de Liouville:

$$\begin{aligned} i \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} &= i \frac{d}{dt} \{ e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\rho}_1(t) e^{i\hat{\mathcal{H}}t} \} = i \frac{d\{e^{-i\hat{\mathcal{H}}t}\}}{dt} \hat{\rho}_1(t) e^{i\hat{\mathcal{H}}t} + i e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \frac{d\hat{\rho}_1(t)}{dt} e^{i\hat{\mathcal{H}}t} + i e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\rho}_1(t) \frac{d\{e^{i\hat{\mathcal{H}}t}\}}{dt} \\ &= \hat{\mathcal{H}} e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\rho}_1(t) e^{i\hat{\mathcal{H}}t} - e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\rho}_1(t) e^{i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\mathcal{H}} + i e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \frac{d\hat{\rho}_1(t)}{dt} e^{i\hat{\mathcal{H}}t} \\ &= \hat{\mathcal{H}} \hat{\rho}(t) - \hat{\rho}(t) \hat{\mathcal{H}} + i e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \frac{d\hat{\rho}_1(t)}{dt} e^{i\hat{\mathcal{H}}t} \\ &= [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}(t)] + i e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \frac{d\hat{\rho}_1(t)}{dt} e^{i\hat{\mathcal{H}}t}. \end{aligned}$$

Agora, pela equação (3.7), teremos:

$$i \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}(t)] + [\hat{\mathcal{H}}_t^1, \hat{\rho}(t)] = [\hat{\mathcal{H}}, \hat{\rho}(t)] + i e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \frac{d\hat{\rho}_1(t)}{dt} e^{i\hat{\mathcal{H}}t},$$

de modo que

$$i e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \frac{d\hat{\rho}_1(t)}{dt} e^{i\hat{\mathcal{H}}t} = [\hat{\mathcal{H}}_t^1, \hat{\rho}(t)].$$

Porém, se multiplicarmos, ambos os membros desta equação, por $e^{i\hat{\mathcal{H}}t}$ pelo lado esquerdo e por $e^{-i\hat{\mathcal{H}}t}$, pelo lado direito, teremos:

$$e^{i\hat{\mathcal{H}}t} [\hat{\mathcal{H}}_t^1, \hat{\rho}(t)] e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} = i e^{i\hat{\mathcal{H}}t} e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \frac{d\hat{\rho}_1(t)}{dt} e^{i\hat{\mathcal{H}}t} e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} = i \frac{d\hat{\rho}_1(t)}{dt},$$

de modo que

$$\begin{aligned} i \frac{d\hat{\rho}_1(t)}{dt} &= e^{i\hat{\mathcal{H}}t} [\hat{\mathcal{H}}_t^1, \hat{\rho}(t)] e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} = e^{i\hat{\mathcal{H}}t} [\hat{\mathcal{H}}_t^1, e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\rho}_1(t) e^{i\hat{\mathcal{H}}t}] e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \\ &= e^{i\hat{\mathcal{H}}t} \{ \hat{\mathcal{H}}_t^1 e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\rho}_1(t) e^{i\hat{\mathcal{H}}t} - e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\rho}_1(t) e^{i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\mathcal{H}}_t^1 \} e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \\ &= e^{i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\mathcal{H}}_t^1 e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\rho}_1(t) e^{i\hat{\mathcal{H}}t} e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} - e^{i\hat{\mathcal{H}}t} e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\rho}_1(t) e^{i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\mathcal{H}}_t^1 e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \\ &= e^{i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\mathcal{H}}_t^1 e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\rho}_1(t) - \hat{\rho}_1(t) e^{i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\mathcal{H}}_t^1 e^{-i\hat{\mathcal{H}}t}. \end{aligned}$$

Pela equação (3.4), resulta que

$$i \frac{d\hat{\rho}_1(t)}{dt} = \hat{\mathcal{H}}_t^1(t) \hat{\rho}_1(t) - \hat{\rho}_1(t) \hat{\mathcal{H}}_t^1(t) = [\hat{\mathcal{H}}_t^1(t), \hat{\rho}_1(t)], \quad (3.8)$$

que é a equação que $\hat{\rho}_1(t)$ satisfaz, com a condição de contorno $\hat{\rho}_1(t \rightarrow -\infty) = \hat{\rho}_0$.

A equação (3.8) diz que a evolução temporal do operador densidade transformado $\hat{\rho}_1(t)$ é governado pelo Hamiltoniano de interação transformado $\hat{\mathcal{H}}_t^1(t)$.

3.2 A Resposta do Sistema

Estamos interessados em descobrir a resposta do sistema frente a um campo externo. Para tanto, é de fundamental importância sabermos como se calcula o valor médio termodinâmico de uma variável \hat{A} . Segundo a mecânica estatística, isto é obtido através da relação [14]

$$\langle \hat{A} \rangle = Tr(\hat{A}\hat{\rho}). \quad (3.9)$$

Então precisamos obter $\hat{\rho}$ para a situação de não equilíbrio. Integrando a equação (3.8) tem-se:

$$\begin{aligned} i \frac{d\hat{\rho}_1(t)}{dt} &= [\hat{\mathcal{H}}_t^1(t), \hat{\rho}_1(t)] \implies \\ i \int_{-\infty}^t d\hat{\rho}_1(t') &= \int_{-\infty}^t [\hat{\mathcal{H}}_{t'}^1(t'), \hat{\rho}_1(t')] dt' \implies \\ \hat{\rho}_1(t) - \hat{\rho}_1(t - \infty) &= \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t [\hat{\mathcal{H}}_{t'}^1(t'), \hat{\rho}_1(t')] dt' \implies \\ \hat{\rho}_1(t) &= \hat{\rho}_0 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t [\hat{\mathcal{H}}_{t'}^1(t'), \hat{\rho}_1(t')] dt'. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Multiplicando ambos os membros desta equação por $e^{-i\hat{\mathcal{H}}t}$ pelo lado esquerdo e por $e^{i\hat{\mathcal{H}}t}$, pelo lado direito, teremos:

$$e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\rho}_1(t) e^{i\hat{\mathcal{H}}t} = e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{\rho}_0 e^{i\hat{\mathcal{H}}t} + \frac{1}{i} e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \left[\int_{-\infty}^t [\hat{\mathcal{H}}_{t'}^1(t'), \hat{\rho}_1(t')] dt' \right] e^{i\hat{\mathcal{H}}t}.$$

Como a integração é feita em t' , os termos $e^{-i\hat{\mathcal{H}}t}$ e $e^{i\hat{\mathcal{H}}t}$ podem ir para dentro da integral. Quanto ao operador densidade $\hat{\rho}_0$, pela equação (3.2), vemos que ele comuta com $e^{-i\hat{\mathcal{H}}t}$ ou com $e^{i\hat{\mathcal{H}}t}$. Assim, tendo em conta a equação (3.5), podemos escrever

$$\begin{aligned} \hat{\rho}(t) &= \hat{\rho}_0 e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} e^{i\hat{\mathcal{H}}t} + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} [\hat{\mathcal{H}}_{t'}^1(t'), \hat{\rho}_1(t')] e^{i\hat{\mathcal{H}}t} dt' \\ &= \hat{\rho}_0 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} [\hat{\mathcal{H}}_{t'}^1(t'), \hat{\rho}_1(t')] e^{i\hat{\mathcal{H}}t} dt'. \end{aligned}$$

Porém,

$$\begin{aligned}
[\hat{\mathcal{H}}_v^1(t'), \hat{\rho}_1(t')] &= \hat{\mathcal{H}}_v^1(t')\hat{\rho}_1(t') - \hat{\rho}_1(t')\hat{\mathcal{H}}_v^1(t') \\
&= e^{i\hat{\mathcal{H}}t'}\hat{\mathcal{H}}_v^1 e^{-i\hat{\mathcal{H}}t'} e^{i\hat{\mathcal{H}}t'}\hat{\rho}(t')e^{-i\hat{\mathcal{H}}t'} - e^{i\hat{\mathcal{H}}t'}\hat{\rho}(t')e^{i\hat{\mathcal{H}}t'}\hat{\mathcal{H}}_v^1 e^{-i\hat{\mathcal{H}}t'} \\
&= e^{i\hat{\mathcal{H}}t'}\hat{\mathcal{H}}_v^1 \hat{\rho}(t')e^{-i\hat{\mathcal{H}}t'} - e^{i\hat{\mathcal{H}}t'}\hat{\rho}(t')\hat{\mathcal{H}}_v^1 e^{-i\hat{\mathcal{H}}t'} \\
&= e^{i\hat{\mathcal{H}}t'}\{\hat{\mathcal{H}}_v^1 \hat{\rho}(t') - \hat{\rho}(t')\hat{\mathcal{H}}_v^1\}e^{-i\hat{\mathcal{H}}t'} \\
&= e^{i\hat{\mathcal{H}}t'}[\hat{\mathcal{H}}_v^1, \hat{\rho}(t')]e^{-i\hat{\mathcal{H}}t'},
\end{aligned}$$

onde fizemos o uso das equações (3.3) e (3.4). Assim, $\hat{\rho}(t)$, torna-se:

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}(t) &= \hat{\rho}_0 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} e^{i\hat{\mathcal{H}}t'} [\hat{\mathcal{H}}_v^1, \hat{\rho}(t')] e^{-i\hat{\mathcal{H}}t'} e^{i\hat{\mathcal{H}}t} dt' \\
&= \hat{\rho}_0 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t e^{i\hat{\mathcal{H}}(t'-t)} [\hat{\mathcal{H}}_v^1, \hat{\rho}(t')] e^{-i\hat{\mathcal{H}}(t'-t)} dt'.
\end{aligned} \tag{3.11}$$

Tem-se uma expressão simples para se fazer uma aproximação às soluções para a matriz $\hat{\rho}(t)$ do problema de não equilíbrio.

Se trocarmos $\hat{\rho}(t)$ por seu valor de equilíbrio, $\hat{\rho}_0$, no segundo membro da equação (3.10), teremos uma aproximação linear para $\hat{\rho}(t)$ com a perturbação externa $\hat{\mathcal{H}}_t^1$.

Consequentemente, os valores termodinâmicos calculados nesta aproximação, constituem a resposta linear do sistema. Desta forma teremos, para $\hat{\rho}(t)$:

$$\begin{aligned}
\hat{\rho}(t) &\simeq \hat{\rho}_0 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} e^{i\hat{\mathcal{H}}t'} \{\hat{\mathcal{H}}_v^1 \hat{\rho}_0 - \hat{\rho}_0 \hat{\mathcal{H}}_v^1\} e^{-i\hat{\mathcal{H}}t'} e^{i\hat{\mathcal{H}}t} dt' \\
&\simeq \hat{\rho}_0 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \{e^{i\hat{\mathcal{H}}t'} \hat{\mathcal{H}}_v^1 e^{-i\hat{\mathcal{H}}t'} \hat{\rho}_0 - \hat{\rho}_0 e^{i\hat{\mathcal{H}}t'} \hat{\mathcal{H}}_v^1 e^{-i\hat{\mathcal{H}}t'}\} e^{i\hat{\mathcal{H}}t} dt' \\
&\simeq \hat{\rho}_0 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \{\hat{\mathcal{H}}_v^1(t') \hat{\rho}_0 - \hat{\rho}_0 \hat{\mathcal{H}}_v^1(t')\} e^{i\hat{\mathcal{H}}t} dt' \\
&\simeq \hat{\rho}_0 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} [\hat{\mathcal{H}}_v^1(t'), \hat{\rho}_0] e^{i\hat{\mathcal{H}}t} dt'
\end{aligned} \tag{3.12}$$

Vimos, anteriormente, que o valor médio estatístico de um observável qualquer \hat{A} , é dado pela equação (3.9). Desta forma, fazendo uso da equação (3.11), este valor médio

torna-se:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{A} \rangle &= Tr(\hat{A}\hat{\rho}) \\
&\simeq Tr\left(\left[\hat{\rho}_0 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} [\hat{\mathcal{H}}_{\nu'}^1(t'), \hat{\rho}_0] e^{i\hat{\mathcal{H}}t} dt'\right] \hat{A}\right) \\
&= Tr\left(\hat{\rho}_0 \hat{A} + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} [\hat{\mathcal{H}}_{\nu'}^1(t'), \hat{\rho}_0] e^{i\hat{\mathcal{H}}t} dt' \hat{A}\right) \\
&= Tr\{\hat{\rho}_0 \hat{A}\} + Tr\left(\frac{1}{i} \int_{-\infty}^t e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} [\hat{\mathcal{H}}_{\nu'}^1(t'), \hat{\rho}_0] e^{i\hat{\mathcal{H}}t} dt' \hat{A}\right) \\
&= \langle \hat{A} \rangle^0 + Tr\left(\frac{1}{i} \int_{-\infty}^t [\hat{\mathcal{H}}_{\nu'}^1(t'), \hat{\rho}_0] e^{-i\hat{\mathcal{H}}t} \hat{A} e^{i\hat{\mathcal{H}}t} dt'\right) \\
&= \langle \hat{A} \rangle^0 + Tr\left(\frac{1}{i} \int_{-\infty}^t [\hat{\mathcal{H}}_{\nu'}^1(t'), \hat{\rho}_0] A(t) dt'\right) \\
&= \langle \hat{A} \rangle^0 + Tr\left(\frac{1}{i} \int_{-\infty}^t [\hat{A}(t), \hat{\mathcal{H}}_{\nu'}^1(t')] \hat{\rho}_0 dt'\right) \\
&= \langle \hat{A} \rangle^0 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t Tr\{[\hat{A}(t), \hat{\mathcal{H}}_{\nu'}^1(t')] \hat{\rho}_0\} dt' \\
&= \langle \hat{A} \rangle^0 + \frac{1}{i} \int_{-\infty}^t \langle [\hat{A}(t), \hat{\mathcal{H}}_{\nu'}^1(t')]^0 \rangle dt',
\end{aligned}$$

onde $\langle \hat{A} \rangle^0 \equiv Tr(\hat{A}\hat{\rho}_0)$, ou seja, é o valor médio de \hat{A} para o caso de equilíbrio.

Porém, pela definição das funções de Green retardadas, o valor médio termodinâmico de \hat{A} pode ser escrito da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{A} \rangle &= \langle \hat{A} \rangle^0 + \int_{-\infty}^t \{-i\langle [\hat{A}(t), \hat{\mathcal{H}}_{\nu'}^1(t')]^0 \rangle\} dt' \\
&= \langle \hat{A} \rangle^0 + \int_{-\infty}^{\infty} \{-i\theta(t-t')\langle [A(t), \hat{\mathcal{H}}_{\nu'}^1(t')]^0 \rangle\} dt',
\end{aligned}$$

onde $\theta(t-t') = 1$ para $t > t'$ e $\theta(t-t') = 0$ para $t < t'$. Assim $\langle \hat{A} \rangle$ torna-se:

$$\langle \hat{A} \rangle = \langle \hat{A} \rangle^0 + \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle \hat{A}(t); \hat{\mathcal{H}}_{\nu'}^1(t') \rangle \rangle_r dt' \quad (3.13)$$

Deste modo a resposta do sistema, frente à perturbação externa, se expressa em termos da função de Green retardada.

3.3 O Tensor de Condutividade Elétrica

Agora vamos estabelecer a conexão entre o tensor de condutividade elétrica e a função de Green retardada.

Tomemos o caso em que a perturbação é causada pela introdução de um campo elétrico externo $\vec{E}_{ext}(t)$ adiabaticamente tal que a condição $\hat{\mathcal{H}}_{t \rightarrow -\infty}^1 = 0$ seja satisfeita. Este campo é uniforme no espaço e varia periodicamente no tempo com a frequência ω , tal que

$$\vec{E}_{ext}(t) = \vec{E} \cos(\omega t), \quad (3.14)$$

onde \vec{E} é um vetor constante.

Tomemos o campo como complexo, pela simplicidade de tratamento, para depois extrair somente a parte real, de modo que

$$\vec{E}_{ext}(t) = \vec{E} e^{-i\omega t + \epsilon t}, \quad (3.15)$$

onde $\epsilon \rightarrow 0^+$. O correspondente operador de interação é dado por

$$\hat{\mathcal{H}}_t^1(t) = - \sum_{j,\alpha} e_j \hat{X}_{j,\alpha} E_\alpha e^{-i\omega t + \epsilon t} \quad (3.16)$$

onde e_j é a carga da j -ésima partícula, j soma sobre os N elétrons do sistema e α indica a componente carteziana.

Sob a influência da perturbação $\hat{\mathcal{H}}_t^1(t)$ surge no sistema uma densidade de corrente elétrica \vec{J} , a qual queremos calcular pela equação (3.13):

$$\langle \hat{J}_\beta \rangle = \langle \hat{J}_\beta \rangle^0 + \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle \hat{J}_\beta(t); \hat{\mathcal{H}}_{t'}^1(t') \rangle \rangle_r dt'$$

Para o sistema em equilíbrio, ou seja, não há perturbação, não há densidade de corrente, de modo que $\langle \hat{J}_\beta \rangle^0 = 0$ e, então,

$$\begin{aligned} \langle \hat{J}_\beta \rangle &= \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle \hat{J}_\beta(t); \left(- \sum_{j,\alpha} e_j \hat{X}_{j,\alpha} E_\alpha e^{-i\omega t + \epsilon t} \right) \rangle \rangle_r dt' \\ &= - \sum_{j,\alpha} e_j E_\alpha \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle \hat{J}_\beta(t); \hat{X}_{j,\alpha}(t') \rangle \rangle_r e^{-i\omega t' + \epsilon t'} dt'. \end{aligned}$$

Porém, pela equação (2.3), ou seja,

$$\langle \langle \hat{A}(t); \hat{B}(t') \rangle \rangle_r = \langle \langle \hat{A}(0); \hat{B}(t' - t) \rangle \rangle_r,$$

podemos escrever

$$\langle \langle \hat{J}_\beta(t); \hat{X}_{j,\beta}(t') \rangle \rangle_r = \langle \langle \hat{J}_\beta(0); \hat{X}_{j,\beta}(t' - t) \rangle \rangle_r \quad (3.17)$$

Destá forma, $\langle \hat{J}_\beta \rangle$, torna-se:

$$\begin{aligned} \langle \hat{J}_\beta \rangle &= - \sum_{j,\alpha} e_j E_\alpha \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle \hat{J}_\beta(t); \hat{X}_{j,\alpha}(t') \rangle \rangle_r e^{-i\omega t' + \epsilon t'} dt' \\ &= - \sum_{j,\alpha} e_j E_\alpha \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle \hat{J}_\beta(0); \hat{X}_{j,\alpha}(t' - t) \rangle \rangle_r e^{-i\omega t' + \epsilon t'} dt' \\ &= - \sum_{j,\alpha} e_j E_\alpha \int_{-\infty}^{\infty} \{-i\theta(t - t') \langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{X}_{j,\alpha}(t' - t)] \rangle\} e^{-i\omega t' + \epsilon t'} dt'. \end{aligned}$$

Fazendo $\tau = t' - t$, teremos $d\tau = dt'$, de modo que

$$\begin{aligned} \langle \hat{J}_\beta \rangle &= - \sum_{j,\alpha} e_j E_\alpha \int_{-\infty}^0 \{-i \langle [\hat{J}_\beta(0); \hat{X}_{j,\alpha}(\tau)] \rangle\} e^{-i\omega t'} e^{i\omega t} e^{-i\omega t} e^{\epsilon t'} e^{-\epsilon t} e^{\epsilon t} dt' \\ &= \sum_{j,\alpha} e_j E_\alpha e^{-i\omega t + \epsilon t} i \int_{-\infty}^0 \langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{X}_{j,\alpha}(\tau)] \rangle e^{-i\omega(t'-t)} e^{\epsilon(t'-t)} dt' \\ &= \sum_{j,\alpha} e_j E_\alpha e^{-i\omega t + \epsilon t} i \int_{-\infty}^0 \langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{X}_{j,\alpha}(\tau)] \rangle e^{(\epsilon - i\omega)\tau} d\tau. \end{aligned}$$

A integral do lado direito nesta equação pode ser calculada por partes. Então façamos

$$\begin{aligned} u &= \langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{X}_{j,\alpha}(\tau)] \rangle \Rightarrow \\ \frac{du}{d\tau} &= \frac{d \langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{X}_{j,\alpha}(\tau)] \rangle}{d\tau} = \langle [\hat{J}_\beta(0), \frac{d\hat{X}_{j,\alpha}(\tau)}{d\tau}] \rangle \Rightarrow \\ du &= \langle [\hat{J}_\beta(0), \dot{\hat{X}}_{j,\alpha}(\tau)] \rangle d\tau, \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} dv &= e^{(\epsilon - i\omega)\tau} d\tau \Rightarrow \\ \int dv &= \int e^{(\epsilon - i\omega)\tau} d\tau \Rightarrow \\ v &= \frac{1}{\epsilon - i\omega} e^{(\epsilon - i\omega)\tau}. \end{aligned}$$

Façamos, agora, a integração por partes.

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^0 \langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{X}_{j,\alpha}(\tau)] \rangle e^{(\epsilon - i\omega)\tau} d\tau &= \langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{X}_{j,\alpha}(\tau)] \rangle \frac{1}{\epsilon - i\omega} e^{(\epsilon - i\omega)\tau} \Big|_{-\infty}^0 \\ &\quad - \int_{-\infty}^0 \frac{e^{(\epsilon - i\omega)\tau}}{\epsilon - i\omega} \langle [\hat{J}_\beta(0), \dot{\hat{X}}_{j,\alpha}(\tau)] \rangle d\tau \\ &= \langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{X}_{j,\alpha}(0)] \rangle \frac{i}{\omega + i\epsilon} - i \int_{-\infty}^0 \frac{e^{(\epsilon - i\omega)\tau}}{\omega + i\epsilon} \langle [\hat{J}_\beta(0), \dot{\hat{X}}_{j,\alpha}(\tau)] \rangle d\tau. \end{aligned} \tag{3.18}$$

Desta forma $\langle \hat{J}_\beta \rangle$ torna-se:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{J}_\beta \rangle &= \sum_{j,\alpha} e_j E_\alpha e^{-i\omega t + \epsilon t} i \int_{-\infty}^0 \langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{X}_{j,\alpha}(\tau)] \rangle e^{(\epsilon - i\omega)\tau} d\tau \\
&= \sum_{j,\alpha} e_j E_\alpha e^{-i\omega t + \epsilon t} i \left(\langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{X}_{j,\alpha}(0)] \rangle \frac{i}{\omega + i\epsilon} - i \int_{-\infty}^0 \frac{e^{(\epsilon - i\omega)\tau}}{\omega + i\epsilon} \langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{X}_{j,\alpha}(\tau)] \rangle d\tau \right) \\
&= - \sum_{j,\alpha} e_j E_\alpha e^{-i\omega t + \epsilon t} \left(\langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{X}_{j,\alpha}(0)] \rangle \frac{1}{\omega + i\epsilon} - \int_{-\infty}^0 \frac{e^{(\epsilon - i\omega)\tau}}{\omega + i\epsilon} \langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{X}_{j,\alpha}(\tau)] \rangle d\tau \right).
\end{aligned} \tag{3.19}$$

\hat{J}_β é o operador densidade de corrente dado pela seguinte expressão:

$$\begin{aligned}
J_\beta &= \frac{1}{A} \sum_j \frac{dQ_j}{dt} = \frac{1}{A} \sum_j \frac{d(n e_j A X_{j,\beta}(t))}{dt} = \sum_j e_j \dot{X}_{j,\beta}(t) \\
&= \frac{1}{m} \sum_j e_j (m_j \dot{X}_{j,\beta}(t)) = \frac{1}{m} \sum_j e_j P_{j,\beta}(t),
\end{aligned} \tag{3.20}$$

onde $P_{j,\beta}$ é a componente β do momento linear da partícula j e $n = \frac{1}{V}$ é o número de partículas (no caso somente a partícula j) por unidade de volume, aqui considerado unitário. Desta forma teremos:

$$\begin{aligned}
\langle J_\beta \rangle &= - \sum_{j,\alpha} e_j E_\alpha e^{-i\omega t + \epsilon t} \left(\left\langle \left[\frac{1}{m} \sum_j e_j \hat{P}_{j,\beta}(0), \hat{X}_{j,\alpha}(0) \right] \right\rangle \frac{1}{\omega + i\epsilon} - \int_{-\infty}^0 \frac{e^{(\epsilon - i\omega)\tau}}{\omega + i\epsilon} \langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{X}_{j,\alpha}(\tau)] \rangle d\tau \right) \\
&= - \sum_{j,\alpha} e_j E_\alpha e^{-i\omega t + \epsilon t} \left(\left\langle \left[\frac{1}{m} \sum_j e_j \hat{P}_{j,\beta}(0), \hat{X}_{j,\alpha}(0) \right] \right\rangle \frac{1}{\omega + i\epsilon} - \int_{-\infty}^0 \frac{e^{(\epsilon - i\omega)\tau}}{\omega + i\epsilon} \langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{X}_{j,\alpha}(\tau)] \rangle d\tau \right) \\
&= - \sum_{j,\alpha} e_j E_\alpha e^{-i\omega t + \epsilon t} \left(\frac{1}{m} \sum_j e_j \langle [\hat{P}_{j,\beta}(0), \hat{X}_{j,\alpha}(0)] \rangle \frac{1}{\omega + i\epsilon} - \int_{-\infty}^0 \frac{e^{(\epsilon - i\omega)\tau}}{\omega + i\epsilon} \langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{X}_{j,\alpha}(\tau)] \rangle d\tau \right).
\end{aligned} \tag{3.21}$$

Porém, sabemos da mecânica quântica que a relação de comutação entre as componentes da posição e do momento linear de uma partícula é dada por

$$[\hat{X}_\alpha, \hat{P}_\beta] = i\hbar \delta_{\alpha,\beta}$$

e, então

$$[\hat{P}_\beta, \hat{X}_\alpha] = -i\hbar \delta_{\alpha,\beta}. \tag{3.22}$$

onde $\hbar = 1$. Substituindo a equação (3.22) na (3.21), teremos:

$$\begin{aligned}
\langle \hat{J}_\beta \rangle &= - \sum_{j,\alpha} e_j E_\alpha e^{-i\omega t + \epsilon t} \left(\frac{1}{m} \sum_j e_j \langle [\hat{P}_{j,\beta}(0), \hat{X}_{j,\alpha}(0)] \rangle \frac{1}{\omega + i\epsilon} - \int_{-\infty}^0 \frac{e^{(\epsilon - i\omega)\tau}}{\omega + i\epsilon} \langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{X}_{j,\alpha}(\tau)] \rangle d\tau \right) \\
&= - \sum_{j,\alpha} e_j E_\alpha e^{-i\omega t + \epsilon t} \left(\frac{-i}{m} \sum_j e_j \delta_{\alpha,\beta} \frac{1}{\omega + i\epsilon} - \int_{-\infty}^0 \frac{e^{(\epsilon - i\omega)\tau}}{\omega + i\epsilon} \langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{X}_{j,\alpha}(\tau)] \rangle d\tau \right) \\
&= \sum_\alpha e_j E_\alpha e^{-i\omega t + \epsilon t} \left(\sum_j \frac{e_j^2}{m} \frac{i}{\omega + i\epsilon} \delta_{\alpha,\beta} + \sum_j e_j \int_{-\infty}^0 \frac{e^{(\epsilon - i\omega)\tau}}{\omega + i\epsilon} \langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{X}_{j,\alpha}(\tau)] \rangle d\tau \right) \\
&= \sum_\alpha E_\alpha e^{-i\omega t + \epsilon t} \left(\sum_j \frac{e_j^2}{m} \frac{i}{\omega + i\epsilon} \delta_{\alpha,\beta} + \int_{-\infty}^0 \frac{e^{(\epsilon - i\omega)\tau}}{\omega + i\epsilon} \left\langle \left[\hat{J}_\beta(0), \sum_j e_j \hat{X}_{j,\alpha}(\tau) \right] \right\rangle d\tau \right) \\
&= \sum_\alpha E_\alpha e^{-i\omega t + \epsilon t} \left(\sum_j \frac{e_j^2}{m} \frac{i}{\omega + i\epsilon} \delta_{\alpha,\beta} + \int_{-\infty}^0 \frac{e^{(\epsilon - i\omega)\tau}}{\omega + i\epsilon} \langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{J}_\alpha(\tau)] \rangle d\tau \right) \\
&= \sum_\alpha \sigma_{\alpha\beta} E_\alpha e^{-i\omega t + \epsilon t}, \tag{3.23}
\end{aligned}$$

onde

$$\sigma_{\alpha\beta} = \sum_j \frac{e_j^2}{m} \frac{i}{\omega + i\epsilon} \delta_{\alpha,\beta} + \int_{-\infty}^0 \frac{e^{(\epsilon - i\omega)\tau}}{\omega + i\epsilon} \langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{J}_\alpha(\tau)] \rangle d\tau, \tag{3.24}$$

é definido como o tensor de condutividade elétrica. Podemos escrever este tensor em termos da função de Green retardada. Vejamos:

$$\begin{aligned}
\sigma_{\alpha\beta} &= \frac{iNe^2}{m(\omega + i\epsilon)} \delta_{\alpha,\beta} + \int_{-\infty}^0 \frac{e^{(\epsilon - i\omega)\tau}}{\omega + i\epsilon} \langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{J}_\alpha(\tau)] \rangle d\tau \\
&= \frac{iNe^2}{m(\omega + i\epsilon)} \delta_{\alpha,\beta} + \int_{-\infty}^{\infty} \{i\theta(\tau) \langle [\hat{J}_\beta(0), \hat{J}_\alpha(\tau)] \rangle\} \frac{e^{(\epsilon - i\omega)\tau}}{i\omega - \epsilon} d\tau \\
&= \frac{iNe^2}{m(\omega + i\epsilon)} \delta_{\alpha,\beta} + \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle \hat{J}_\beta(0); \hat{J}_\alpha(\tau) \rangle \rangle_r \frac{e^{(\epsilon - i\omega)\tau}}{\epsilon - i\omega} d\tau.
\end{aligned}$$

Como $\epsilon \rightarrow 0$, podemos escrever

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{iNe^2}{m\omega} \delta_{\alpha,\beta} + \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle \hat{J}_\beta(0); \hat{J}_\alpha(\tau) \rangle \rangle_r \frac{e^{(\epsilon - i\omega)\tau}}{\epsilon - i\omega} d\tau. \tag{3.25}$$

Nesta equação o primeiro termo corresponde à condutividade elétrica de um sistema de cargas livres e não está conectada com a interação das partículas.

Desta forma, podemos encontrar a condutividade elétrica por meio da função de Green retardada, que era a nossa proposta inicial.

3.4 Condutividade Elétrica de um Sistema de Elétrons e Fônons

Se considerarmos o caso onde os elétrons são espalhados por ondas de rede (fônons), o movimento de um elétron não pode ser separado dos outros devido a interação mútua deles através do campo de fônons. Assim temos que considerar como um problema de muitos corpos.

Um sistema de elétrons e fônons é descrito pelo Hamiltoniano de Frohlich,

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_k E_k a_k^\dagger a_k + \sum_q \gamma_q b_q^\dagger b_q + \sum_{k,q} \lambda_q a_{k+q}^\dagger a_k (b_q + b_{q-q}^\dagger). \quad (3.26)$$

Aqui a_k^\dagger e a_k são os operadores de criação e destruição, respectivamente, para um elétron no estado $|k\rangle$, E_k é a energia cinética de um elétron livre, enquanto b_q^\dagger , b_q e γ_q são as quantidades correspondentes para fônons ($\hbar = 1$). A soma em q se estende sobre a primeira zona de Brillouin, enquanto a soma sobre k se estende por todo o espaço dos momentos. A função λ_q com a propriedade $\lambda_q = \lambda_{-q}$, determina o acoplamento entre elétrons e fônons.

No caso da condutividade elétrica, a perturbação externa é dada por

$$\mathcal{H}_t^1(t) = -\vec{E} \cdot (e\vec{D})e^{-i\omega t + \epsilon t}, \quad (3.27)$$

onde $e\vec{D}$ é o momento de dipolo total do sistema, e , a carga de um elétron, enquanto a ν -ésima componente de \vec{D} é dada por

$$\hat{D}_\nu = \int r_\nu \psi^\dagger(r) \psi(r) dr, \quad (3.28)$$

sendo

$$\psi(r) = \sum_k a_k \langle r|k\rangle \quad (3.29)$$

e

$$\psi^\dagger(r) = \sum_k a_k^\dagger \langle k|r\rangle. \quad (3.30)$$

$\langle r|k\rangle$ é a função de onda do estado $|k\rangle$.

A β -ésima componente da densidade de corrente elétrica é dada por

$$\hat{J}_\beta = \sum_k (J_K)_\beta a_k^\dagger a_k, \quad (3.31)$$

onde $(j_k)_\beta$ é a β -ésima componente do operador densidade de corrente elétrica de um

elétron que é diagonal na base k .

Pela equação (3.13), com $\langle J_\beta \rangle^0 = 0$, o valor médio de \hat{J}_β por unidade de volume é dado por

$$\langle \hat{J}_\beta \rangle = \frac{1}{V} \int \langle \langle \hat{J}_\beta(t); \hat{\mathcal{H}}_\nu^1(t') \rangle \rangle_r dt', \quad (3.32)$$

onde $\langle \langle \hat{J}_\beta(t); \hat{\mathcal{H}}_\nu^1(t') \rangle \rangle_r$ é a função de Green retardada. Assim teremos, para o valor médio de \hat{J}_β por unidade de volume:

$$\begin{aligned} \langle \hat{J}_\beta \rangle &= -\frac{1}{V} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle \hat{J}_\beta(t); e\vec{E} \cdot \vec{D} e^{-i\omega t' + \epsilon t'} \rangle \rangle_r dt' \\ &= -\sum_{\alpha} \frac{e}{V} E_{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle \hat{J}_\beta(t); \hat{D}_{\alpha}(t') \rangle \rangle_r e^{-i\omega t' + \epsilon t'} dt' \\ &= -\sum_{\alpha} \frac{e}{V} E_{\alpha} e^{-i\omega t + \epsilon t} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle \hat{J}_\beta(0); \hat{D}_{\alpha}(\tau) \rangle \rangle_r e^{-i\omega\tau + \epsilon\tau} d\tau \\ &= -\sum_{\alpha} \frac{e}{V} E_{\alpha} e^{-i\omega t + \epsilon t} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle \hat{J}_\beta(0); \hat{D}_{\alpha}(\tau) \rangle \rangle_r e^{-i(\omega+i\epsilon)\tau} d\tau, \end{aligned} \quad (3.33)$$

com $\tau = t - t'$.

Definamos a seguinte transformada de Fourier,

$$\begin{aligned} \langle \langle \hat{J}_\beta(0); \hat{D}_{\alpha}(\tau) \rangle \rangle_r^{\omega+i\epsilon} &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle \hat{J}_\beta(0); \hat{D}_{\alpha}(\tau) \rangle \rangle_r^t e^{-i\omega\tau + \epsilon\tau} d\tau \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle \langle \hat{J}_\beta(0); \hat{D}_{\alpha}(\tau) \rangle \rangle_r^t e^{-i(\omega+i\epsilon)\tau} d\tau. \end{aligned} \quad (3.34)$$

Desta forma, $\langle \hat{J}_\beta \rangle$ torna-se:

$$\begin{aligned} \langle \hat{J}_\beta \rangle &= -\sum_{\alpha} \frac{e}{V} E_{\alpha} e^{-i\omega t + \epsilon t} 2\pi \langle \langle \hat{J}_\beta(0); \hat{D}_{\alpha}(\tau) \rangle \rangle_r^{\omega+i\epsilon} \\ &= \sum_{\alpha} E_{\alpha} e^{-i\omega t + \epsilon t} \left[-\frac{2\pi e}{V} \langle \langle \hat{J}_\beta(0); \hat{D}_{\alpha}(\tau) \rangle \rangle_r^{\omega+i\epsilon} \right] \\ &= \sum_{\alpha} \sigma_{\alpha,\beta}(\omega) E_{\alpha} e^{-i\omega t + \epsilon t}, \end{aligned} \quad (3.35)$$

onde

$$\sigma_{\alpha,\beta}(\omega) = -\frac{2\pi e}{V} \langle \langle \hat{J}_\beta(0); \hat{D}_{\alpha}(\tau) \rangle \rangle_r^{\omega+i\epsilon} \quad (3.36)$$

é o tensor de condutividade elétrica. Usando a equação (3.29), teremos:

$$\begin{aligned}\sigma_{\alpha,\beta}(\omega) &= -\frac{2\pi e}{V} \left\langle \left\langle \sum_k (j_k)_\beta a_k^\dagger a_k; \hat{D}_\alpha(\tau) \right\rangle \right\rangle_r^{\omega+i\epsilon} \\ &= -\frac{2\pi e}{V} \sum_k (j_k)_\beta \langle \langle a_k^\dagger a_k; \hat{D}_\alpha(\tau) \rangle \rangle_r^{\omega+i\epsilon}.\end{aligned}\quad (3.37)$$

Assim a condutividade elétrica do sistema é descrita em termos da função de Green retardada $\langle \langle a_k^\dagger a_k; \hat{D}_\alpha(\tau) \rangle \rangle_r^{\omega+i\epsilon}$ sendo que $a_k^\dagger a_k$ dá a distribuição dos elétrons no estado $|k\rangle$. A contribuição dos fônons ocorre através do Hamiltoniano deste sistema ao calcularmos a média dos produtos de operadores sobre o ensemble grã-canônico.

4 CONCLUSÃO

Ao estudar as propriedades básicas das funções de Green de duplo tempo verificou-se que estas podem ser analiticamente contínuas no plano complexo. As funções de Green são analíticas em todo o plano complexo das energias, porém, elas têm, geralmente, um corte sobre o eixo real. Tais funções constituem um meio conveniente para estudar sistemas formados por um grande número de partículas em interação.

No capítulo 2 vimos que as funções de Green satisfazem um conjunto de equações acopladas. Em tais equações aparecem funções de duplo tempo (funções de correlação temporal). Teoremas espectrais permitem-nos formular condições de contorno para estas equações.

No capítulo 3 verificou-se que a presença de um campo elétrico externo induz uma densidade de corrente em um sistema de elétrons cuja condutividade pode ser calculada pelo método da função de Green. Neste caso podemos escrever o tensor de condutividade elétrica, que relaciona a densidade de corrente com o campo elétrico que a induziu pela lei de Ohm [26, 27], em termos da função de Green retardada, o que facilita bastante a obtenção da condutividade dos elétrons, pois não foi necessário formular uma equação de transporte. Com isso calculamos o tensor de condutividade elétrica complexo, dependente da frequência, para um sistema de elétrons e fônons.

As propriedades das funções de Green ilustradas por nós, para o caso da condutividade elétrica, também ocorre para outros sistemas que são estudados em mecânica estatística. Com este trabalho, temos uma ferramenta poderosa para obter os coeficientes cinéticos que controlam os processos de transporte nesses sistemas. A nossa pretensão é usar esta ferramenta para estudar, a partir do Hamiltoniano correspondente, a condutividade ou, até mesmo, outras propriedades de tais sistemas.

REFERÊNCIAS

- [1] Teixeira, Marcos Vieira, *O Método Das Funções de Green*, Revista Brasileira de História da Matemática.
- [2] Michel, K.H. and Van Leeuwen J.M.J *Green's Functions Approach to Electrical Conductivityband Phonon Drag* Instituut voor theoretische fysica der Katholieke Universiteit, Nijmegen, Nederland 1994.
- [3] S. Fujita and R. Abe *Theory of Transport Coefficients. I. General Theory and Electrical Conductivity of Electron-Phonon System* Department of Physics, Northwestern University, Evanston, IUinois 1962.
- [4] Economou, E. N. *Green's Functions in Quantum Physics*. Berlin; Spring-Verlag, 1983.
- [5] Friend, H. M. *Green Functions and Ordered Exponentials*. Cambridge University Press.
- [6] Rickayzen, G. *Green's Functions and Condensed Matter* The University of Kent at Canterbury, 1980.
- [7] Mahanty, J. *the green Function method In Solid state Physics*. Indian institute of technology, Kanpur India.
- [8] Doniach, S. e Sondheimer, E. H. *Green's Functions for Solid State Physicists*. Imperial College Press - 57 Shelton Street - Convent Garden - London WC2H9HE.
- [9] Duffy, Dean G. *Green's Functions With Applications*. Chapman e Hall/CRC - Boca Raton - London - New York - Washington, D.C.
- [10] Ng, Tai-Kai. *Introduction to Classical and Quantum Field Theory*. WILEY Verlag GmbH e Co.KGaA.
- [11] Kaku, Michio *QUANTUM FIELD THEORY A modern Introduction*. New York Oxford- Oxford University Press 1993.
- [12] Costa Filho, Raimundo Nogueira da, *Propagação de polaritons magnons em gratings, Filmes e super-redes*, Universidade do Ceará-Departamento de Física.
- [13] Zubarev, D. N., *Double-time Green Functions in Statistical Physics* , Soviet Physics Uspekhi,1960.
- [14] Nazareno, Hugo N. *Mecânica estatística e funções de Green*, Universidade de Brasília, 2010.
- [15] Sakurai, J. J., *Modern quantum mechanics*, Late, University of California, Los Angeles.

- [16] Pathria, R. K., *Statistical Mechanics*, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada.
- [17] Huang, Kerson, *Statistical Mechanics*, Massachusetts Institute of Technology.
- [18] Bassalo, José Maria Filardo, Cattani, Mauro Sérgio Dorsa. *Elementos de Física Matemática, volume I* Editora Livraria da Física-Casa Editorial Maluhy e Co. São Paulo-2010.
- [19] Butkov, Eugene, *Mathematical Physics*, St. John's University, New York.
- [20] Brown, James Ward; Churchill, Ruel V., *Complex Variables and Applications*, Published by McGraw-Hill, a business unit of The McGraw-Hill Companies, Inc., 1221 Avenue of the Americas, New York, NY 10020.
- [21] Weber, Hans J. and Arfken, George B. *Essential Mathematical Methods for Physicists*. Academic Press Amsterdam - Boston - London - New York - Oxford - Paris - San Diego - San Francisco - Singapore - Sydney - Tokyo.
- [22] Leithold, Louis. *The Calculus with Analytic Geometry* University of Southern California.
- [23] Ashcroft, Neil W. and Mermin, N. David *Física do estado Sólido* CEGAGE Learning-Tradução: Maria Lucia Godinho de Oliveira.
- [24] Kittel, Charles *Introdução à Física do Estado Sólido* LTC Editora-tradução: Ronaldo Sérgio de Biasi, Ph.D.
- [25] Dalven, Richard *Introduction to Applied Solid State Physics* Plenum Press- New York and London 1990.
- [26] Machado, Kleber Daum, *Teoria do Eletromagnetismo, volume II*, Editora UEPG, 2006.
- [27] Reitz, John R., Milford, Frederick J., Christy, Robert W. *Fundamentos da Teoria Eletromagnética*. Editora Campos.