

Chapter 4

Operadores de Projeção e separação de escalas de tempo

Um sistema físico constituído por muitas partículas é um ambiente propício para estudarmos fenômenos acontecendo em múltiplas escalas de tempo [21]. Podemos simplificar as equações de movimento desses sistemas através da eliminação dos graus de liberdade rápidos, e ficar com um número reduzido de equações para os graus de liberdade lentos. Muitas vezes, estas descrições coincidem com as descrições físicas macroscópicas desses sistemas. Este é o caso da hidrodinâmica, que pode ser obtida via Equação de Boltzmann através da eliminação de todos os graus rápidos de liberdade, sobrando aí apenas a densidade, temperatura e campo de velocidades do fluido. De fato, a eliminação das variáveis rápidas faz a ligação entre a física microscópica e os fenômenos macroscópicos que nos são familiares.

Nosso objetivo será encontrar uma expansão, possivelmente do tipo perturbativo, que baseada em um parâmetro pequeno ϵ , nos leva às teorias macroscópicas na ordem mais baixa. Quando $\epsilon \rightarrow 0$ as escalas de tempo se tornam mais e mais separadas, e nossa aproximação macroscópica fica cada vez melhor. Isso ocorre quando diferentes mecanismos físicos estão associados a cada escala. Por exemplo, no desenvolvimento da expansão de Chapman-Enskog ¹ a razão entre o livre caminho médio $\lambda \propto 1/n\sigma^2$ (densi-

¹A expansão de Chapman-Enskog corresponde a uma resolução exata, a cada ordem, da Equação de Boltzmann assumindo que a densidade, o campo de velocidades e a temperatura locais no fluido são bem estabelecidas. Essa expansão é auto-consistente e permite o

dade n , diâmetro da partícula σ), representando a adequação local do gás a uma distribuição local de equilíbrio, e escala da variação macroscópica das densidades do sistema L (escala dos gradientes), que varia via processos difusivos, nos fornece $\epsilon = \lambda/L \ll 1$.

Alguns sistemas não possuem uma separação clara de escalas de tempo, tais como sistemas plenamente turbulentos. As escalas dos vórtices estão distribuídas desde o tamanho do sistema até as escalas microscópicas. Assim, não existem escalas naturais que serviriam para obtermos a razão ϵ necessária para a expansão.

Como paradigma, tomemos um sistema constituído por uma partícula Browniana (M) e um banho térmico de partículas pequenas ($m \ll M$). Existem aqui um parâmetro pequeno natural dado pela razão entre as massas $\epsilon = \sqrt{m/M}$. Este parâmetro representa a razão típica entre os valores de equilíbrio típicos dos momentos da partícula Browniana P , e das partículas do banho térmico p : $P/p \sim \epsilon$.

4.1 Sistemas com reduzidos graus de liberdade

A descrição completa de um problema físico requer em geral uma quantidade muito grande de variáveis para sua descrição pois estas tem o mesmo “status” entre si, ou seja, não podemos escolher um subconjunto destas variáveis e eliminá-lo pois a dinâmica total ficaria comprometida.

Contudo, se o acoplamento entre um subconjunto de variáveis com outro pode ser disposto como uma série perturbativa em função de um parâmetro pequeno $\epsilon \ll 1$, podemos tentar eliminar este subconjunto de variáveis em alguma ordem de $\mathcal{O}(\epsilon^n)$.

Como exemplo, sejam (y, z) as variáveis acopladas como segue [21]:

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dt} &= f(y, z), \\ \frac{dy}{dt} &= \epsilon g(y, z), \end{aligned}$$

onde f e g são supostas analíticas. A variável rápida z pode ser eliminada e uma equação para y pode ser encontrada. Este mesmo princípio se aplica à equação de Boltzmann [15], ou no método de Born-Oppenheimer. fazendo

cálculo dos coeficientes de transporte (coeficientes de viscosidade, condutividade térmica, etc) como uma expansão em densidade.

a expansão

$$z = z^{(0)} + \epsilon z^{(1)} + \epsilon^2 z^{(2)} + \epsilon^3 z^{(3)} + \dots, \quad (4.1)$$

podemos reescrever (até ordem $\mathcal{O}(\epsilon^n)$)

$$\begin{aligned} \frac{dz}{dt} &= f(y, z^{(0)}) + (\epsilon z^{(1)} + \epsilon^2 z^{(2)}) f'(y, z^{(0)}) + \frac{(\epsilon z^{(1)})^2}{2} f''(y, z^{(0)}) + \dots, \\ &= \frac{dz^{(0)}}{dt} + \epsilon \frac{dz^{(1)}}{dt} + \epsilon^2 \frac{dz^{(2)}}{dt} + \dots, \\ \frac{dy}{dt} &= \epsilon g(y, z^{(0)}) + \epsilon (\epsilon z^{(1)}) g'(y, z^{(0)}) + \dots \end{aligned}$$

A evolução de z pode ser escrita em cada ordem de ϵ :

$$\begin{aligned} \frac{dz^{(0)}}{dt} &= f(y, z^{(0)}) \\ \frac{dz^{(1)}}{dt} &= z^{(1)} f'(y, z^{(0)}) \\ \frac{dz^{(2)}}{dt} &= z^{(2)} f'(y, z^{(0)}) + \left(\frac{z^{(1)}}{2}\right)^2 f''(y, z^{(0)}) \\ &\vdots \end{aligned}$$

A primeira equação mostra que $z^{(0)}$ evolui rapidamente como função de y (como se diz, “enslaved” por y):

$$z^{(0)} \equiv \lambda(y, t).$$

Sistematicamente podemos obter as ordens seguintes de z . Vejamos então o que acontece com y . Em ordem $\mathcal{O}(\epsilon)$ temos

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= \epsilon g(y, \lambda(y, t)) \\ &= G(y, t), \end{aligned}$$

o que gera uma equação para y que pode ser resolvida, pelo menos numericamente. Podemos melhorar a aproximação incluindo mais ordens de ϵ .

Uma redução do número de variáveis de um problema, como acima exposto, pode levar a soluções possíveis para o número reduzido de variáveis quando as variáveis eliminadas se ajustam rapidamente às variáveis restantes. Na sequência veremos alguns exemplos.

4.2 Operadores de projeção: definições

4.2.1 Construindo o operador

Um operador de projeção é construído a partir da definição de um produto escalar em algum espaço vetorial.

Seja um vetor \mathbf{X} e uma base ortonormal formada por $\hat{\mathbf{e}}_i$. O produto escalar é definido de modo que $(\hat{\mathbf{e}}_i, \hat{\mathbf{e}}_j) = \delta_{ij}$. Podemos escrever

$$\mathbf{X} = \sum_i \hat{\mathbf{e}}_i (\hat{\mathbf{e}}_i, \mathbf{X}).$$

Um subconjunto desses vetores, com $j = 1, \dots, d$, corresponde ao subespaço sobre o qual desejamos projetar os vetores (por exemplo, aos graus lentos de liberdade do problema). Definimos então o operador de projeção \mathcal{P} como o projetor nesse subespaço:

$$\mathcal{P}\mathbf{X} = \sum_{j=1}^d \hat{\mathbf{e}}_j (\hat{\mathbf{e}}_j, \mathbf{X}). \quad (4.2)$$

Podemos definir

$$\mathbf{X} = \mathcal{P}\mathbf{X} + (1 - \mathcal{P})\mathbf{X} = \mathcal{P}\mathbf{X} + \mathcal{Q}\mathbf{X}.$$

Propriedade fundamental da projeção

$$\begin{aligned} \mathcal{P}^2\mathbf{X} &= \mathcal{P}(\mathcal{P}\mathbf{X}) \\ &= \mathcal{P}\left(\sum_{j=1}^d \hat{\mathbf{e}}_j (\hat{\mathbf{e}}_j, \mathbf{X})\right) \\ &= \sum_{l=1}^d \hat{\mathbf{e}}_l \left(\hat{\mathbf{e}}_l, \sum_{j=1}^d \hat{\mathbf{e}}_j (\hat{\mathbf{e}}_j, \mathbf{X})\right) \\ &= \sum_{l=1}^d \sum_{j=1}^d \hat{\mathbf{e}}_l (\hat{\mathbf{e}}_j, \mathbf{X}) (\hat{\mathbf{e}}_l, \hat{\mathbf{e}}_j) \\ &= \sum_{l=1}^d \sum_{j=1}^d \hat{\mathbf{e}}_l (\hat{\mathbf{e}}_j, \mathbf{X}) \delta_{j,l} \\ &= \sum_{l=1}^d \hat{\mathbf{e}}_l (\hat{\mathbf{e}}_l, \mathbf{X}) \\ &= \mathcal{P}\mathbf{X}. \end{aligned}$$

Em geral $\mathcal{P}^{n \geq 2} \mathbf{X} = \mathcal{P} \mathbf{X}$. Também é fácil verificar que

$$\mathcal{Q}^2 = (1 - \mathcal{P})(1 - \mathcal{P}) = 1 - 2\mathcal{P} + \mathcal{P} = 1 - \mathcal{P} = \mathcal{Q},$$

e

$$\mathcal{Q}\mathcal{P} = (1 - \mathcal{P})\mathcal{P} = \mathcal{P} - \mathcal{P} = 0.$$

Esta última relação nos diz que a parte “rápida” da parte “lenta”, de uma função, é nula.

4.2.2 Operador de Liouville e modos lentos e rápidos

A parte lenta e a parte rápida do operador de Liouville são respectivamente $\mathcal{P}i\mathcal{L}$ e $(1 - \mathcal{P})i\mathcal{L} = \mathcal{Q}i\mathcal{L}$. É simples mostrar as identidades

$$e^{(A+B)t} = e^{At} + \int_0^t dt' e^{A(t-t')} B e^{(A+B)t'},$$

e

$$\frac{d}{dt} e^{-i\mathcal{L}t} = -i e^{-i\mathcal{P}\mathcal{L}t} \mathcal{P}\mathcal{L} - \int_0^t dt' e^{-i\mathcal{L}(t-t')} \mathcal{P}\mathcal{L} e^{-i\mathcal{Q}\mathcal{L}t'} \mathcal{Q}\mathcal{L} - i e^{-i\mathcal{Q}\mathcal{L}t} \mathcal{Q}\mathcal{L},$$

onde vemos a parte lenta, a parte com memória e a parte rápida, em separado.

4.2.3 Aplicações

A idéia por trás de operadores de projeção \mathcal{P} é que os mesmos eliminem a dinâmica rápida de um sistema de modo que a projeção do operador rápido L_R seja em seu espaço-nulo esquerdo

$$\mathcal{P} L_R = 0.$$

Assim, as idéias da seção anterior podem ser aplicadas.

Vamos começar definindo quando um operador pode ser classificado como operador de projeção:

- $\mathcal{P}^2 = \mathcal{P}$;
- Seja $\mathcal{Q} = 1 - \mathcal{P}$, então temos $\mathcal{Q}^2 = \mathcal{Q}$ e $\mathcal{Q}\mathcal{P} = \mathcal{P}\mathcal{Q} = 0$.

Vamos supor que uma distribuição evolua no tempo via a dinâmica [22]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = (L_R + \epsilon L_L) \rho,$$

onde $L_{R,L}$ são os operadores de evolução rápido e lento da dinâmica. Podemos observar a clara separação das escalas de tempo lenta e rápida através do parâmetro pequeno $\epsilon \ll 1$.

Definindo $x = \mathcal{P}\rho$ e $y = \mathcal{Q}\rho$, esperamos ter, após aplicar os operadores \mathcal{P} e \mathcal{Q} às equações acima:

$$\begin{aligned} \frac{\partial x}{\partial t} &= \epsilon \mathcal{P} L_L \rho, \\ \frac{\partial y}{\partial t} &= \mathcal{Q} L_R \rho. \end{aligned}$$

As equações acima podem ser entendidas melhor em um contexto mais físico. Nas próximas seções derivaremos as equações de Langevin e Fokker-Planck para um modelo Browniano via a eliminação de variáveis rápidas através do uso de operadores de projeção [22].

4.3 Projetando graus lentos de liberdade

Seja uma função dinâmica $F(X_L, X_R)$, onde as variáveis lentas X_L , e rápidas X_R , estão explicitadas. O projetor \mathcal{P} deve ser tal que faça a média termodinâmica das variáveis rápidas, mantendo as variáveis lentas fixas. Veremos depois que isso nem sempre garante que todos os graus lentos de liberdade foram identificados. Modos hidrodinâmicos lentos podem ser excitados pela passagem de uma partícula Browniana [23], mas estes modos podem não estar incluídos naqueles preservados pelo projetor \mathcal{P} [22].

Tendo em vista as observações acima, vamos definir o sistema e a partir daí definir uma forma conveniente para \mathcal{P} . Seja o Hamiltoniano $H(X_L = \mathbf{R}, \mathbf{P}; X_R = \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ para uma partícula Browniana e N partículas do banho térmico:

$$\begin{aligned} H(\mathbf{R}, \mathbf{P}; \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) &= \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + U(\mathbf{r}^N) + \sum_{n=1}^N \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \sum_{l=1}^N \phi(|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_l|) + \sum_{n=1}^N \phi(|\mathbf{r}_n - \mathbf{R}|), \\ &= \frac{\mathbf{P}^2}{2M} + H_0(\mathbf{R}; \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N). \end{aligned} \quad (4.3)$$

O Liouvilliano associado a este Hamiltoniano é

$$L = L_L + L_R + L_\phi,$$

onde

$$\begin{aligned}
L_L &= -\frac{\mathbf{P}}{M} \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}}, \\
L_R &= -\sum_{n=1}^N \frac{\mathbf{p}_n}{m} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_n} + \sum_{n=1}^N \sum_{j \neq n} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_n} \phi(|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_j|) + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_n} \right) \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_n}, \\
L_\phi &= \sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \phi(|\mathbf{R} - \mathbf{r}_j|) \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} + \sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \phi(|\mathbf{R} - \mathbf{r}_j|) \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j}.
\end{aligned}$$

Forma adimensional do Liouvilliano

Para podermos entender a separação de escalas de tempo devemos analisar o Liouvilliano, que é um operador de evolução temporal, em suas ordens de grandeza. Perto do equilíbrio, o teorema de equipartição da energia nos dá que $P^2/2M \sim p^2/2m \sim k_B T$. Escolhendo como unidade de momento $p_0 = \sqrt{mk_B T}$, podemos escrever ($\mathbf{p}^* \sim \mathbf{P}^* \sim 1$)

$$\begin{aligned}
\mathbf{P} &= \mathbf{P}^* p_0, \\
\mathbf{P} &= \mathbf{P}^* \sqrt{Mk_B T} \\
\mathbf{P} &= \mathbf{P}^* \epsilon^{-1} p_0
\end{aligned}$$

A velocidade pode ser escalada por $v_0 = p_0/m$. Vamos assumir que todas as energias sejam da ordem de $k_B T$ e que o alcance das interações é da ordem de σ . A unidade básica de tempo pode ser escrita como $t_0 = \sigma/v_0$ ($t = t^* t_0$). Assim, reescrevendo o Liouvilliano na forma adimensional (todos os termos com asteriscos são da ordem de 1) temos:

$$\begin{aligned}
L_L &= -\frac{\epsilon}{t_0} \mathbf{P}^* \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}^*}, \\
L_R &= -\frac{1}{t_0} \sum_{n=1}^N \mathbf{p}_n^* \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_n^*} - \frac{1}{t_0} \sum_{n=1}^N \mathbf{F}_n^* \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_n^*}, \\
L_\phi &= -\frac{\epsilon}{t_0} \mathbf{F}^* \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}^*} + \frac{1}{t_0} \sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j^*} \phi(|\mathbf{R}^* - \mathbf{r}_j^*|) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j^*}.
\end{aligned}$$

onde usamos as definições das forças internas totais sobre a partícula n do banho térmico $\mathbf{F}_n(\mathbf{r}^N)$ e sobre a partícula Browniana $\mathbf{F}(\mathbf{r}^N; \mathbf{R})$:

$$\mathbf{F}_n(\mathbf{r}^N) = -\sum_{j \neq n} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_n} \phi(|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_j|) + \frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_n} \right) \quad (4.4)$$

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}^N; \mathbf{R}) = - \sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \phi(|\mathbf{R} - \mathbf{r}_j|). \quad (4.5)$$

A evolução de qualquer variável pode então ser escrita como (eliminando a escala de tempo t_0):

$$\frac{\partial}{\partial t^*} F = (L_f + \epsilon L_s) F,$$

onde as partes rápida L_f , e lenta L_s , podem ser escritas (eliminando os asteriscos):

$$\begin{aligned} L_f &= - \sum_{n=1}^N \mathbf{p}_n \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_n} - \sum_{j \neq n} \mathbf{F}_n(\mathbf{r}^N) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_n} + \sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \phi(|\mathbf{R} - \mathbf{r}_j|) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j}, \\ L_s &= - \mathbf{P} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} - \mathbf{F} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}}. \end{aligned}$$

Observe que L é anti-Hermitiano

$$\int dX A(X) L B(X) = \int dX B(X) L^\dagger A(X) = - \int dX B(X) L A(X).$$

Operador \mathcal{P}

Agora, fixando os graus de liberdade Brownianos (\mathbf{R}), a distribuição de equilíbrio condicional é

$$\rho_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \equiv \rho_0(\mathbf{R}; \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{e^{-\beta H_0(\mathbf{R}; \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)}}{\int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N e^{-\beta H_0(\mathbf{R}; \mathbf{r}'^N, \mathbf{p}'^N)}} \quad (4.6)$$

Definimos então o operador de projeção

$$\mathcal{P}\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{P}; \mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \rho_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N \Phi(\mathbf{R}, \mathbf{P}; \mathbf{r}'^N, \mathbf{p}'^N). \quad (4.7)$$

É fácil verificar que $\mathcal{P}^2 F = \mathcal{P} F$. Observemos que $\mathcal{P} L_f = 0$:

$$\mathcal{P} L_f = \rho_0 \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{r}'^N \left(- \sum_{n=1}^N \mathbf{p}_n \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_n} - \sum_{n=1}^N \mathbf{F}_n \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_n} + \sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \phi(|\mathbf{R} - \mathbf{r}_j|) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \right).$$

Integrando por partes:

$$\mathcal{P} L_f = \rho_0 \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{r}'^N \left(\sum_{n=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_n} \cdot \mathbf{p}_n + \sum_{n=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_n} \cdot \mathbf{F}_n - \sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_j} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \phi(|\mathbf{R} - \mathbf{r}_j|) \right) = 0.$$

Portanto, como

$$\int dX L_f \mathcal{P}\phi = 0,$$

por integração por partes, podemos ver que $0 = \mathcal{P}L_f = L_f \mathcal{P}$.

Portanto, este operador realmente elimina os graus rápidos de liberdade do sistema. Quando tomamos a projeção de $\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ obtemos

$$\mathcal{P}\rho(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \rho_0(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)W(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t),$$

onde $W(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t)$ é a probabilidade marginal

$$W(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t) = \int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N \rho(\mathbf{r}'^N, \mathbf{p}'^N; \mathbf{R}, \mathbf{P}, t).$$

Nosso objetivo é obter a equação de Langevin para \mathbf{P} e a equação de Fokker-Planck correspondente para $W(\mathbf{R}, \mathbf{P}, t)$.

4.4 Equações de Langevin e Fokker-Planck

Podemos montar Um conjunto de equações para as partes lentas e rápidas de ρ :

$$\begin{aligned} \partial_t \mathcal{P}\rho &= \epsilon \mathcal{P}L_s \mathcal{P}\rho + \epsilon \mathcal{P}L_s \mathcal{Q}\rho, \\ \partial_t \mathcal{Q}\rho &= \mathcal{Q}L_f \mathcal{Q}\rho + \epsilon \mathcal{Q}L_s \mathcal{P}\rho + \epsilon \mathcal{Q}L_s \mathcal{Q}\rho. \end{aligned}$$

Usando a notação $y = \mathcal{P}\rho$, $z = \mathcal{Q}\rho$ e $s = \epsilon t$, podemos reescrever as equações acima como

$$\partial_s y = Ay + Bz, \quad (4.8)$$

$$\partial_s z = \frac{1}{\epsilon} Gz + Cy + Dz, \quad (4.9)$$

onde

$$\begin{aligned} A &= \mathcal{P}L_s \mathcal{P}, \\ B &= \mathcal{P}L_s \mathcal{Q}, \\ G &= \mathcal{Q}L_f \mathcal{Q}, \\ C &= \mathcal{Q}L_s \mathcal{P}, \\ D &= \mathcal{Q}L_s \mathcal{Q}. \end{aligned}$$

Fica claro, pelas equações 4.8-4.9, que y é lenta e z é rápida. Mas para isso temos que fazer uma expansão de z em série de ϵ :

$$z = z_0 + \epsilon z_1 + \epsilon^2 z_2 + \epsilon^3 z_3 + \dots$$

Substituindo em 4.9 temos até ordem $\mathcal{O}(\epsilon)$

$$\begin{aligned} \partial_s y &= A y + B z_0 + \epsilon B z_1 \\ \partial_s z_0 + \epsilon \partial_s z_1 &= \frac{1}{\epsilon} G z_0 + G z_1 + \epsilon G z_2 + C y + D z_0 + \epsilon D z_1 \end{aligned}$$

Após igualarmos as ordens de ϵ de lado a lado observamos que $G z_0 = \mathcal{Q} L_f \mathcal{Q} z_0$ deve ser nula. Como $\mathcal{Q} z_0 = z_0$ e \mathcal{Q} projeta L_f em seu espaço não-nulo, então necessariamente $z_0 = 0$, o que dá $\partial_s z_0 = 0$. Reordenando os termos temos:

$$\begin{aligned} \partial_s y &= A y + \epsilon B z_1 \\ 0 &= G z_1 + C y, \\ \partial_s z_1 &= G z_2 + D z_1. \end{aligned}$$

Das equações acima podemos encontrar uma equação para y se observarmos que $G z_1 = -C y \Rightarrow G \mathcal{Q} z_1 = -C y$. Como o operador $G = \mathcal{Q} L_f \mathcal{Q}$ já opera restrito a seu sub-espaço não-nulo, sua inversa existe e tem valor $G^{-1} = \mathcal{Q} L_f^{-1} \mathcal{Q}$. Portanto temos

$$z_1 = -G^{-1} C y.$$

Combinando tudo:

$$\partial_s y = A y - \epsilon B G^{-1} C y. \quad (4.10)$$

A equação acima deve ser transformada em uma equação para $W(t)$. Podemos inicialmente observar que

$$\partial_s y = \partial_s \mathcal{P} \rho = \partial_s \rho_0 W(\mathbf{R}, \mathbf{P}, s) = \rho_0 \partial_s W(\mathbf{R}, \mathbf{P}, s).$$

Usaremos a definição da média sobre ρ_0 como:

$$\langle \chi \rangle_0(\mathbf{R}, \mathbf{P}) = \int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N \rho_0(\mathbf{R}; \mathbf{r}'^N, \mathbf{p}'^N) \chi(\mathbf{R}, \mathbf{P}; \mathbf{r}'^N, \mathbf{p}'^N).$$

Observe que, dada a posição fixa da partícula Browniana, as moléculas do banho térmico se rearranjam ao redor e temos

$$\langle \mathbf{F} \rangle_0 = \int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N \rho_0(\mathbf{R}; \mathbf{r}'^N, \mathbf{p}'^N) \mathbf{F}(\mathbf{r}'^N; \mathbf{R}) = 0,$$

por simetria. Assim temos

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{R}} = \beta \mathbf{F} \rho_0 - \beta \rho \langle \mathbf{F} \rangle_0 = \beta \mathbf{F} \rho_0.$$

Passemos à ação do operador A sobre y :

$$\begin{aligned} Ay &= -\rho_0 \int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N \left(\mathbf{P} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} + \mathbf{F}(\mathbf{r}'^N; \mathbf{R}) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) \rho_0 W(\mathbf{R}, \mathbf{P}, s) \\ &= -\rho_0 W \mathbf{P} \cdot \int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{R}} - \rho_0 \mathbf{P} \cdot \frac{\partial W}{\partial \mathbf{R}} - \rho_0 \frac{\partial W}{\partial \mathbf{P}} \cdot \langle \mathbf{F}(\mathbf{r}'^N; \mathbf{R}) \rangle_0 \\ &= -\rho_0 W \mathbf{P} \cdot \int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N \beta \mathbf{F} \rho_0 - \rho_0 \mathbf{P} \cdot \frac{\partial W}{\partial \mathbf{R}} \\ &= -\rho_0 \mathbf{P} \cdot \frac{\partial W}{\partial \mathbf{R}}. \end{aligned}$$

Agora necessitamos calcular $\epsilon B G^{-1} C y$. Assim:

$$\begin{aligned} -\epsilon B G^{-1} C y &= -\epsilon \mathcal{P} L_s G^{-1} L_s \rho_0 W \\ &= -\epsilon \rho_0 \int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N L_s G^{-1} L_s \rho_0 W \\ &= -\epsilon \rho_0 \int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N \left(\mathbf{P} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) \times \\ &\quad \times \mathcal{Q} G^{-1} \mathcal{Q} \left(\mathbf{P} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) \rho_0 W. \end{aligned}$$

Seja

$$\begin{aligned} \mathcal{Q} \left(\mathbf{P} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) \rho_0 W &= \left(\mathbf{P} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) \rho_0 W - \\ &\quad - \rho_0 \int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N \left(\mathbf{P} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} + \mathbf{F} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) \rho_0' W \\ &= \rho_0 \mathbf{P} \cdot \frac{\partial W}{\partial \mathbf{R}} + W \mathbf{P} \cdot \frac{\partial \rho_0}{\partial \mathbf{R}} + \rho_0 \mathbf{F} \cdot \frac{\partial W}{\partial \mathbf{P}} - \\ &\quad - \rho_0 \int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N \left(\rho_0' \mathbf{P} \cdot \frac{\partial W}{\partial \mathbf{R}} + W \mathbf{P} \cdot \frac{\partial \rho_0'}{\partial \mathbf{R}} + \rho_0' \mathbf{F}' \cdot \frac{\partial W}{\partial \mathbf{P}} \right) \\ &= \rho_0 \mathbf{P} \cdot \frac{\partial W}{\partial \mathbf{R}} + \beta \rho_0 W \mathbf{P} \cdot \mathbf{F} + \rho_0 \mathbf{F} \cdot \frac{\partial W}{\partial \mathbf{P}} - \\ &\quad - \rho_0 \int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N \left(\rho_0' \mathbf{P} \cdot \frac{\partial W}{\partial \mathbf{R}} + \beta \rho_0' W \mathbf{P} \cdot \mathbf{F}' + \rho_0' \mathbf{F}' \cdot \frac{\partial W}{\partial \mathbf{P}} \right) \\ &= \rho_0 \mathbf{F} \cdot \left(\beta \mathbf{P} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) W. \end{aligned}$$

Faremos agora algumas considerações sobre o operador $G^{-1} = \mathcal{Q} L_f^{-1} \mathcal{Q}$. Se a partícula Browniana está fixa, ela age como uma parede fixa. Assim, o operador L_f é o operador de Liouville do banho térmico. Seus autovalores tem parte real nula ou negativa. Como os autovalores nulos correspondem aos autovetores lentos, a forma $\mathcal{Q} L_f \mathcal{Q}$ (ou $\mathcal{Q} L_f^{-1} \mathcal{Q}$) age apenas sobre os autovetores rápidos (autovalores negativos ou complexos com parte real negativa). A forma

$$G^{-1} = - \int_0^\infty d\theta e^{\theta L_f} \mathcal{Q}, \quad (4.11)$$

pode então ser verificada como o inverso de G . Seja ϕ_n talque $L_f \phi_n = \lambda_n \phi_n$ ($\Re(\lambda_n) \leq 0$). Se $\Re(\lambda_n) = 0$ e $\Im(\lambda_n) \neq 0$, a integral em 4.11 converge npo sentido de Cesàro [24]. Portanto ($L_f \rho_0 = 0$):

$$G^{-1} G \phi_n = - \int_0^\infty d\theta e^{\theta L_f} \mathcal{Q} \mathcal{Q} L_f \mathcal{Q} \phi_n = - \int_0^\infty d\theta e^{\theta L_f} \lambda_n \phi_n = - \int_0^\infty d\theta e^{\theta \lambda_n} \lambda_n \phi_n = \phi_n,$$

onde usamos a convergência da integral quando $\Re(\lambda_n) < 0$. Assim, qualquer função $\Psi = \sum_n^{nonzero} c_n \phi_n$ é um autovetor de auto-valor 1 de GG^{-1} , ou seja, G^{-1} é a inversa de G restrita no espaço ortogonal às funções lentas.

Por simetria espacial das moléculas do banho térmico, temos

$$\int dX' G^{-1} \rho_0 \mathbf{F} = 0.$$

Além disso, o operador G^{-1} é operador diferencial das variáveis do banho térmico, ou seja, so agem em $\rho_0 \mathbf{F}'$:

Portanto, podemos ver que

$$\begin{aligned} -\epsilon B G^{-1} C y &= -\epsilon \rho_0 \int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N \left(\mathbf{P} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} + \mathbf{F}' \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) \times \\ &\quad \times \left(G^{-1} \rho_0 \mathbf{F}' \right) \cdot \left(\beta \mathbf{P} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) W \\ &= -\epsilon \rho_0 \mathbf{P} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N \left(G^{-1} \rho_0 \mathbf{F}' \right) \cdot \left(\beta \mathbf{P} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) W - \\ &\quad - \epsilon \rho_0 \int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N \mathbf{F}' \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \left(G^{-1} \rho_0 \mathbf{F}' \right) \cdot \left(\beta \mathbf{P} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) W \\ &= -\epsilon \rho_0 \int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N \rho_0 \left(\mathbf{F}' G^{-1} \mathbf{F}' \right) : \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \left(\beta \mathbf{P} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) W \\ &= -\epsilon \rho_0 \sum_{i,j=1}^3 \left\langle F_i G^{-1} F_j \right\rangle_0 \frac{\partial}{\partial P_i} \left(\beta P_j + \frac{\partial}{\partial P_j} \right) W \end{aligned}$$

Temos então

$$\begin{aligned} \left\langle F_i G^{-1} F_j \right\rangle_0 &= - \int_0^\infty d\theta \left\langle F_i e^{\theta L_f} F_j \right\rangle_0 \\ &= - \int_0^\infty d\theta \int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N \rho'_0 F_i e^{\theta L_f} F_j \\ &= - \int_0^\infty d\theta \int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N \rho'_0 F_i(X') F_j(X'^{-\theta}). \end{aligned}$$

Além disso, por simetria, temos

$$\int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N \rho'_0 F_i(X') F_j(X'^{-\theta}) = \delta_{ij} \int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N \rho'_0 F_1(X') F_1(X'^{-\theta}).$$

Resumindo, e assumindo a estacionaridade do processo quando a partícula Browniana esta fixa temos:

$$\begin{aligned} \left\langle F_i G^{-1} F_j \right\rangle_0 &= -\delta_{ij} \int_0^\infty d\theta \int d\mathbf{r}'^N d\mathbf{p}'^N \rho'_0 F_1(X') F_1(X'^{\theta}) \\ &= -\delta_{ij} \gamma, \end{aligned}$$

mostrando que as colisões com as partículas do banho térmico são descorrelacionadas.

Assim, a equação de Fokker-Planck para W vem de

$$\rho_0 \partial_s W(\mathbf{R}, \mathbf{P}, s) = -\rho_0 \mathbf{P} \cdot \frac{\partial W}{\partial \mathbf{R}} + \delta_{ij} \rho_0 \epsilon \gamma \frac{\partial}{\partial P_i} \left(\beta P_j + \frac{\partial}{\partial P_j} \right) W,$$

e finalmente temos

$$\partial_s W = -\mathbf{P} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} W + \gamma \epsilon \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \cdot \left(\beta \mathbf{P} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) W. \quad (4.12)$$

A equação 4.12 pode ser escrita na forma de um fluxo de corrente de probabilidade:

$$\partial_s W = -\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \cdot (\mathbf{P}W) + \epsilon \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \cdot \left(\beta \gamma \mathbf{P} + \gamma \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) W$$

com fluxo de probabilidades

$$\mathcal{J} = \left(\mathbf{P}W; -\epsilon \left(\beta \gamma \mathbf{P} + \gamma \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) W \right).$$

Os termos $\mathbf{P}W$ e $-\beta \gamma \mathbf{P}W$ são arrastos de probabilidades, enquanto que

$$-\gamma \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} W$$

é um termo difusivo no espaço de velocidades.

Seja a função $f(\mathbf{R}; \mathbf{P})$. A evolução da média $\bar{f} = \int d\mathbf{R} d\mathbf{P} f W$ é

$$\partial_s \bar{f} = \overline{\mathbf{P} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{R}}} + \gamma \epsilon \overline{\left(-\beta \mathbf{P} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{P}}}. \quad (4.13)$$

Escolhendo $f = \mathbf{P}$ obtemos

$$\partial_s \bar{\mathbf{P}} = \gamma \epsilon \overline{\left(-\beta \mathbf{P} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{P}} \mathbf{P}} = -\beta \gamma \epsilon \bar{\mathbf{P}}, \quad (4.14)$$

que corresponde à equação macroscópica para os momentos [17]. Para encontrarmos a equação de Langevin correspondente devemos escolher o ruído ξ com as seguintes propriedades:

$$\begin{aligned} \overline{\xi_i(s)} &= 0, \\ \overline{\xi_i(s) \xi_i(s')} &= -2 \epsilon \left\langle F_1 G^{-1} F_1 \right\rangle_0 \delta(s-s') \delta_{ij} = 2 \epsilon \gamma \delta(s-s') \delta_{ij}. \end{aligned}$$

Juntando estes resultados, a equação de Langevin, na ordem $\mathcal{O}(\epsilon)$, associada à equação 4.12 corresponde então a

$$\partial_s \mathbf{P} = -\beta \gamma \epsilon \mathbf{P} + \xi(s), \quad (4.15)$$

onde agora estamos diante de uma equação dinâmica para a variável \mathbf{P} . Nos apêndices estudamos soluções de equações do tipo Fokker-Planck e Langevin como as obtidas acima.

As equações tipo Fokker-Planck e Langevin mostram como

Chapter 5

Teoria da Resposta Linear (LRT)

5.1 Modelo Gaussiano

Seja uma variável aleatória \hat{x} que obedece uma distribuição Gaussiana, com probabilidade $p(x; \alpha) = \langle \delta(x - \hat{x}) \rangle_\alpha$, onde α é um parâmetro. Temos

$$\langle O(\hat{x}) \rangle_\alpha = \int dx p(x; \alpha) O(x).$$

A média $\langle \hat{x} \rangle_\alpha$, e a variância $\sigma_\alpha^2 = \langle \hat{x}^2 \rangle_\alpha - \langle \hat{x} \rangle_\alpha^2$, são funções de α .

Uma mudança no parâmetro $\alpha \rightarrow \alpha + \Delta\alpha$ deve modificar a distribuição de probabilidade para

$$p(x; \alpha + \Delta\alpha) = p(x; \alpha) \frac{e^{u y + v y^2}}{\langle e^{u y + v y^2} \rangle_\alpha},$$

onde $y = x - \langle \hat{x} \rangle_\alpha$, e os coeficiente u e v dependem de α e $\Delta\alpha$ ($u(\Delta\alpha = 0) = v(\Delta\alpha = 0) = 0$).

Podemos encontrar o efeito da mudança no parâmetro sobre a média é

$$\begin{aligned} \langle \hat{x} \rangle_{\alpha + \Delta\alpha} &= \frac{\langle \hat{x} e^{u y + v y^2} \rangle_\alpha}{\langle e^{u y + v y^2} \rangle_\alpha} \\ &= \langle \hat{x} \rangle_\alpha + \frac{\langle y e^{u y + v y^2} \rangle_\alpha}{\langle e^{u y + v y^2} \rangle_\alpha} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \langle \hat{x} \rangle_\alpha + \frac{\langle y (1 + u_1 \Delta\alpha y + v_1 \Delta\alpha y^2) \rangle_\alpha}{\langle (1 + u_1 \Delta\alpha y + v_1 \Delta\alpha y^2) \rangle_\alpha} \\
&= \langle \hat{x} \rangle_\alpha + \frac{\langle y + u_1 \Delta\alpha y^2 + v_1 \Delta\alpha y^3 \rangle_\alpha}{\langle (1 + u_1 \Delta\alpha y + v_1 \Delta\alpha y^2) \rangle_\alpha} \\
&= \langle \hat{x} \rangle_\alpha + u_1 \Delta\alpha \langle y^2 \rangle_\alpha \\
\Rightarrow \lim_{\Delta\alpha \rightarrow 0} \frac{\langle \hat{x} \rangle_{\alpha+\Delta\alpha} - \langle \hat{x} \rangle_\alpha}{\Delta\alpha} &= u_1 \langle y^2 \rangle_\alpha.
\end{aligned}$$

Seja o exemplo onde α é um campo de força agindo na partícula em x . Temos

$$p(x; \alpha) \propto \exp \left\{ -\frac{x^2}{2 \langle \hat{x}^2 \rangle_{\alpha=0}} + \frac{\alpha x}{k_B T} \right\} \propto \exp \left\{ -\frac{\left(x - \frac{\alpha \langle \hat{x}^2 \rangle_{\alpha=0}}{k_B T} \right)^2}{2 \langle \hat{x}^2 \rangle_{\alpha=0}} \right\},$$

o que dá

$$\langle \hat{x} \rangle_\alpha = \frac{\alpha \langle \hat{x}^2 \rangle_{\alpha=0}}{k_B T} \Rightarrow \frac{\partial \langle \hat{x} \rangle_\alpha}{\partial \alpha} = \frac{\langle \hat{x}^2 \rangle_{\alpha=0}}{k_B T},$$

que mostra que u_1^{-1} é uma temperatura efetiva.

5.2 Função Resposta

A Teoria da Resposta Linear (LRT) trata de sistemas que são perturbados de seu estado de equilíbrio por um “campo” externo, que pode ter várias formas: variações de potencial termodinâmico, campos elétricos ou magnéticos, entre outros.

Suponhamos que um sistema esteja em equilíbrio (Hamiltoniano H_0) e que em um certo instante $t = 0$ um campo externo seja ligado, gerando um termo H_1 no Hamiltoniano. Representaremos esse termo como uma perturbação da forma

$$H_1 = -B(\Gamma) h_B(t), \quad (5.1)$$

onde Γ representa o pondo no espaço de fases, ou seja, $\rho(t = 0) = \rho_{eq}$. Suporemos por simplicidade que o campo local é pequeno e uniforme, não dependendo de Γ . O hamiltoniano total é

$$H = H_0 + H_1 = H_0 - B h_B.$$

A distribuição de probabilidades evolui de acordo com o teorema de Liouville:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\rho &= L\rho \\ &= \{H_0, \rho\} + \{H_1, \rho\} \\ &= \{H_0, \rho\} - \{B(\Gamma), \rho\} h_B(t).\end{aligned}\quad (5.2)$$

A distribuição de probabilidades pode ser expressa como ($\Delta\rho(0) = 0$)

$$\rho(t) = \rho_{eq} + \Delta\rho(t), \quad (5.3)$$

com

$$\rho_{eq} = \frac{e^{-\beta H}}{Z} \quad (5.4)$$

o que nos leva a

$$\frac{\partial}{\partial t}\Delta\rho(t) = \{H_0, \Delta\rho(t)\} - \{B(\Gamma), (\rho_{eq} + \Delta\rho(t))\} h_B(t), \quad (5.5)$$

dado que

$$\{H_0, \rho_{eq}\} = 0.$$

A LRT supõe que os campos externos sejam fracos, de modo que podemos linearizar a equação acima obtendo:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\Delta\rho(t) &= \{H_0, \Delta\rho(t)\} - \{B(\Gamma), \rho_{eq}\} h_B(t) \\ &= L_0\Delta\rho(t) - \{B, \rho_{eq}\} h_B(t).\end{aligned}\quad (5.6)$$

Podemos integrar a equação acima e obter:

$$\Delta\rho(t) = - \int_0^t ds e^{(t-s)L_0} \{B, \rho_{eq}\} h_B(s) \quad (5.7)$$

A média de uma variável dinâmica $A(\Gamma)$ é modificada pela presença do campo h_B conjugado à variável $B(\Gamma)$

$$\begin{aligned}\langle \Delta A \rangle(t) &= \langle A \rangle - \langle A \rangle_{eq} \\ &= \int d\Gamma A \Delta\rho(t) \\ &= - \int d\Gamma \int_0^t ds A h_B(s) e^{(t-s)L_0} \{B, \rho_{eq}\}.\end{aligned}$$

Como $L_0^\dagger = -L_0$, podemos tomar o adjunto acima e escrever (como h_B não depende de Γ , temos $L_0 h_B = 0$):

$$\begin{aligned}\langle \Delta A \rangle(t) &= - \int d\Gamma \int_0^t ds \{B, \rho_{eq}\} h_B(s) e^{(s-t)L_0} A \\ &= - \int d\Gamma \int_0^t ds \{B, \rho_{eq}\} h_B(s) A(t-s).\end{aligned}\quad (5.8)$$

Podemos definir a chamada “after-effect function (AEF)” $\Phi_{AB}(t-s)$ que conecta a variação de A com a presença de B :

$$\langle \Delta A \rangle(t) = \int_0^t ds \Phi_{AB}(t-s) h_B(s), \quad (5.9)$$

$$\Phi_{AB}(t-s) = - \int d\Gamma \{B, \rho_{eq}\} A(t-s). \quad (5.10)$$

A AEF é chamada de **função resposta**. Aqui lembramos que a nomenclatura de Função Resposta mais adequada ainda é a usada para a transformada de Fourier da AEF, como na literatura [41].

A equação 5.9 nos mostra que a função resposta age como uma função memória para o sistema.

Como

$$\{B, \rho_{eq}\} = \{B, H\} \rho'_{eq} = -\beta \rho_{eq} \{B, H\} = -\beta \rho_{eq} L B = -\beta \rho_{eq} \dot{B},$$

temos

$$\begin{aligned}\Phi_{AB}(\tau) &= \beta \int d\Gamma \dot{B} \rho_{eq} A(\tau) \\ &= \beta \langle \dot{B} A(\tau) \rangle_{eq}\end{aligned}\quad (5.11)$$

Integrando por partes podemos obter também (lembrando que $L\rho_{eq} = 0$)

$$\begin{aligned}\Phi_{AB}(\tau) &= \beta \int d\Gamma L B \rho_{eq} A(\tau) \\ &= -\beta \int d\Gamma B \rho_{eq} L A(\tau) \\ &= -\beta \langle B \dot{A}(\tau) \rangle_{eq}\end{aligned}\quad (5.12)$$

Uma forma mais simétrica é obtida fazendo uma integração por partes:

$$\Phi_{AB}(\tau) = - \int d\Gamma \sum_i \left(\frac{\partial B}{\partial q_i} \frac{\partial \rho_{eq}}{\partial p_i} - \frac{\partial B}{\partial p_i} \frac{\partial \rho_{eq}}{\partial q_i} \right) A(\tau)$$

$$\begin{aligned}
&= \int d\Gamma \sum_i \rho_{eq} \left(\frac{\partial B}{\partial q_i} \frac{\partial A(\tau)}{\partial p_i} - \frac{\partial B}{\partial p_i} \frac{\partial A(\tau)}{\partial q_i} \right) + \\
&+ \int d\Gamma \sum_i \rho_{eq} \left(\frac{\partial B}{\partial q_i \partial p_i} - \frac{\partial B}{\partial p_i \partial q_i} \right) A(\tau) \\
&= \int d\Gamma \sum_i \rho_{eq} \left(\frac{\partial B}{\partial q_i} \frac{\partial A(\tau)}{\partial p_i} - \frac{\partial B}{\partial p_i} \frac{\partial A(\tau)}{\partial q_i} \right) \\
&= \langle \{B, A(\tau)\} \rangle_{eq}. \tag{5.13}
\end{aligned}$$

A passagem à versão quântica é imediata

$$\langle \{B, A(\tau)\} \rangle_{eq} \rightarrow \frac{i}{\hbar} \langle [B, A(\tau)] \rangle.$$

Podemos definir esta última forma mais simétrica como a função de correlação C_{AB}

$$C_{AB}(t + \tau, t) = - \langle \{A(t + \tau), B(t)\} \rangle_{eq}. \tag{5.14}$$

Nessa forma a resposta de uma variável à presença de um campo depende da variação desse campo e sua correlação com esse campo. veremos na sequência que existe uma forma de relacionar a resposta de um sistema a uma perturbação via a função de autocorrelação da variável: esse é o método de Green-Kubo.

Os resultados contidos nas equações 5.9 e 5.10 podem ser calculados também de modo mecânico através da perturbação da trajetória das partículas linearmente pelo campo aplicado. Essa é a essência da linearidade mecânica por trás da LRT.

Mas é óbvio que a linearidade mecânica dos resultados não se mantêm em tempos macroscópicos: as trajetórias desviam umas das outras exponencialmente no espaço de fases mesmo quando o campo aplicado é fraco (expoentes de Liapunov positivos).

Por outro lado um campo fraco deve levar apenas a uma perturbação fraca da distribuição de probabilidades no espaço de fases, o que torna a linearização de $\rho(\Gamma)$ correta, experimentalmente satisfeita.

Este aparente conflito entre não-linearidade mecânica e linearidade estatística pode ser resolvida observando que os tempos de decaimento das correlações são geralmente muito curtos de modo que o intervalo de tempo em que vale a linearidade mecânica corresponde a grosso modo ao intervalo de tempo em que as correlações são apreciavelmente diferentes de zero. Para mais detalhes, ver seção **7.6** do livro de Hansen & McDonald [41].

5.3 AEF e a Função Resposta

Tomando a transformada de Laplace da equação 5.9, com $z = i\omega + \epsilon$, temos

$$\begin{aligned} \langle \Delta \tilde{A} \rangle(\omega) &= \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} dt e^{-z(t-s)-zs} \int_0^t ds \Phi_{AB}(t-s) h_B(s) \\ &= \chi_{AB} \tilde{h}_B(\omega), \end{aligned} \quad (5.15)$$

onde a *susceptibilidade dinâmica* ou *função resposta*

$$\chi_{AB}(\omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_0^{\infty} ds e^{-i\omega s - \epsilon s} \Phi_{AB}(s) \quad (5.16)$$

$$= \chi'_{AB}(\omega) + i\chi''_{AB}(\omega) \quad (5.17)$$

Quando a AEF depende da posição \mathbf{r} , podemos tomar a transformada de Fourier da posição também:

$$\chi_{AB}(\mathbf{k}, \omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{x}} \int_0^{\infty} ds e^{-i\omega s - \epsilon s} \Phi_{AB}(\mathbf{r}, s) \quad (5.18)$$

$$= \chi'_{AB}(\mathbf{k}, \omega) + i\chi''_{AB}(\mathbf{k}, \omega) \quad (5.19)$$

A partir da equação 5.12 podemos encontrar via transformada de Fourier-Laplace:

$$\begin{aligned} \chi_{AB}(\mathbf{k}, z) &= -\beta \int d\Gamma B \rho_{eq} \dot{A}(\tau) \\ &= -\beta \int d\Gamma B \rho_{eq} \int_0^{\infty} d\tau e^{-z\tau} \dot{A}(\tau) \\ &= z\beta \tilde{C}_{AB}(\mathbf{k}, z) - \beta C_{AB}(\mathbf{k}, \tau = 0). \end{aligned} \quad (5.20)$$

Observe que se $A = B$ e $\tau = 0$ temos das equações 5.11 e 5.12:

$$\Phi_{AA}(0) = -\beta \langle A \dot{A} \rangle_{eq} = \beta \langle \dot{A} A \rangle_{eq} \Rightarrow \Phi_{AA}(0) = 0.$$

Tomando $z = i\omega + \epsilon$ no limite quando $\epsilon \rightarrow 0$ para $B = A$ temos da equação 5.18 sem tomar a transformação de Fourier

$$\chi_{AA}(\mathbf{r}, \omega) = C_{AA}(\mathbf{r}, \omega) = i\omega\beta \tilde{C}_{AA}(\mathbf{r}, \omega - i\epsilon) - \beta C_{AA}(\mathbf{r}, t = 0),$$

onde $C_{AA}(\mathbf{r}, t = 0)$ é real, o que implica que

$$\Im(\chi_{AA}(\mathbf{r}, \omega)) = \chi''_{AA}(\mathbf{r}, \omega - i\epsilon) = \omega\beta \tilde{C}_{AA}(\mathbf{r}, \omega - i\epsilon)$$

Uma relação entre transformadas de Laplace e de Fourier existe que nos dá

$$C_{AA}(\mathbf{r}, \omega) = \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \frac{1}{\pi} \Re \tilde{C}_{AA}(\mathbf{r}, \omega - i\epsilon).$$

Assim vemos que

$$C_{AA}(\mathbf{r}, \omega) = \frac{1}{\beta\pi\omega} \chi''_{AA}(\mathbf{r}, \omega). \quad (5.21)$$

Esta é uma das formas do teorema flutuação-dissipação. A parte imaginária da função resposta está associada à dissipação de energia do sistema.

Podemos calcular a taxa de dissipação para um sistema (quase) periódico como abaixo:

$$\begin{aligned} \frac{dE}{dt} &= \frac{d}{dt} \int d\Gamma \rho(t) (H - B h_B(t)) \\ &= \int d\Gamma \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} (H - B h_B(t)) - \frac{\partial h_B(t)}{\partial t} \int d\Gamma \rho(t) B \\ &= \int d\Gamma \{H - B h_B(t), \rho(t)\} (H - B h_B(t)) - \frac{\partial h_B(t)}{\partial t} \langle B(t) \rangle \\ &= -\frac{\partial h_B(t)}{\partial t} \langle B(t) \rangle, \end{aligned} \quad (5.22)$$

onde usamos a identidade (é só fazer uma integração por partes):

$$\int d\Gamma \{A, B\} C = \int d\Gamma \{B, C\} A = \int d\Gamma \{C, A\} B. \quad (5.23)$$

Vamos por simplicidade supor que o campo real $h_B(\tau)$ é monocromático e usando

$$\langle B(t) \rangle = \chi_{BB}(\omega) h_{B0} \cos(\omega t), \quad (5.24)$$

podemos calcular a quantidade de energia dissipada por período τ é

$$\begin{aligned} \frac{\Delta E}{\tau} &= -\Re \left[\frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \frac{\partial h_B(t)}{\partial t} \langle B(t) \rangle \right] \\ &= -\Re \left[\frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt i\omega h_{B0} e^{i\omega t} \chi_{BB}(\omega) h_{B0} \cos(\omega t) \right] \\ &= -\frac{\omega h_{B0}^2}{2} \chi''_{BB}(\omega). \end{aligned} \quad (5.25)$$

Acima fica claro o papel da parte complexa da susceptibilidade dinâmica na dissipação.

Oscilador harmônico amortecido e forçado

Vamos tomar um exemplo a equação para o oscilador harmônico forçado e amortecido:

$$(m \partial_t + \gamma \partial_t + k) x(t) = f(t), \quad (5.26)$$

onde a função de Green $G(t)$ obedece

$$(m \partial_t + \gamma \partial_t + k) G(t - t') = \delta(t - t'). \quad (5.27)$$

Tomando

$$x(0) = v(0) = 0.$$

A solução é a solução particular

$$x(t) = \int_0^\infty dt' G(t - t') f(t'). \quad (5.28)$$

Tomando a transformada de Fourier de 5.27 temos

$$(-m \omega^2 + i \gamma \omega + k) \tilde{G}(\omega) = 1 \Rightarrow \tilde{G}(\omega) = \frac{1}{m(-\omega^2 + i \theta \omega + \omega_0^2)}, \quad (5.29)$$

where

$$\theta = \frac{\gamma}{m}, \quad \omega_0^2 = \frac{k}{m}.$$

A transformada da equação 5.28 nos dá

$$\tilde{x}(\omega) = \tilde{G}(\omega) \tilde{f}(\omega). \quad (5.30)$$

Portanto a solução $x(t)$ is given by:

$$x(t) = \int_{-\infty}^\infty d\omega \frac{e^{-i\omega t}}{m(-\omega^2 + i \theta \omega + \omega_0^2)} \tilde{f}(\omega). \quad (5.31)$$

Comparando com a equação 5.15 vemos que a susceptibilidade dinâmica é dada por

$$\chi = \frac{1}{m(-\omega^2 + i \theta \omega + \omega_0^2)}, \quad (5.32)$$

onde

$$\chi' = \frac{(\omega_0^2 - \omega^2)}{m(\theta^2 \omega^2 + (\omega_0^2 - \omega^2)^2)}, \quad (5.33)$$

$$\chi'' = -\frac{\theta \omega}{m(\theta^2 \omega^2 + (\omega_0^2 - \omega^2)^2)}. \quad (5.34)$$

Observe que $\chi'' \propto \theta = \frac{\gamma}{m}$: se existe dissipação, então $\chi'' \neq 0$ e o sistema perderá energia.

5.4 Aplicações do formalismo da LRT

Apresentaremos nesta seção uma rápida visão das aplicações da LRT para a obtenção de coeficientes de transporte na forma Green-Kubo.

Coefficientes de transporte correspondem aos fatores de proporção entre os fluxos de quantidades extensivas (energia, massa, carga elétrica) e os gradientes de grandezas intensivas (temperatura, densidade, potencial elétrico).

Seja por exemplo uma partícula marcada, índice 1, sob a ação de uma força externa \mathcal{F}_0 constante na direção x . Essa força é aplicada a partir do instante $t = 0$. A perturbação no Hamiltoniano do sistema se escreve:

$$H \rightarrow H - \mathcal{F}_0 x_1.$$

Se a velocidade da partícula na direção x é u_1 , podemos definir

$$B = x_1, \quad (5.35)$$

$$h_B = \mathcal{F}_0, \quad (5.36)$$

$$A = u_1. \quad (5.37)$$

Quando o campo não é aplicado:

$$\langle u_1 \rangle_{eq} = 0 \rightarrow \langle \Delta u_1 \rangle = \langle u_1 \rangle$$

Das equações 5.9 e 5.11 temos (lembrando que $\dot{x}_1 = u_1$):

$$\begin{aligned} \langle u_1(t) \rangle &= \beta \int_0^t ds \langle u_1(s) \dot{x}_1 \rangle \mathcal{F}_0, \\ &= \beta \mathcal{F}_0 \int_0^t ds \langle u_1(s) u_1 \rangle. \end{aligned} \quad (5.38)$$

A mobilidade μ é definida para o estado estacionário ($t \rightarrow \infty$) como

$$\mu = \frac{\langle u_1 \rangle}{\mathcal{F}_0}. \quad (5.39)$$

Como as correlações decaem rapidamente, para tempos grandes podemos usar:

$$\langle u_1 \rangle = \beta \mathcal{F}_0 \int_0^\infty ds \langle u_1(s) u_1 \rangle, \quad (5.40)$$

$$\Rightarrow \mu = \beta \int_0^\infty ds \langle u_1(s) u_1 \rangle. \quad (5.41)$$

A equação 5.4 é um exemplo da forma de Green-Kubo para um coeficiente de transporte. Quando correlações decaem exponencialmente no tempo, a integral converge e μ fica bem definida. Nesta forma, o coeficiente de transporte associado ao fluxo u_1 corresponde à integral da correlação $C_{u_1 u_1}(t)$. Esta forma é bastante geral.

Um outro exemplo interessante é o de partículas carregadas em um condutor sob a ação de um campo elétrico constante \mathbf{E}_0 . Neste caso, para as cargas dentro de um volume V , podemos definir a corrente de maneira microscópica como $\mathbf{j}(t) = q \sum_i \dot{\mathbf{r}}_i$.

A perturbação no Hamiltoniano é dada por:

$$H' = -q \sum_i \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{E}_0.$$

$$B = q \sum_i \mathbf{r}_i, \quad (5.42)$$

$$h_B = \mathbf{E}_0, \quad (5.43)$$

$$A = \mathbf{j}(t), \quad (5.44)$$

sabendo que

$$\langle \mathbf{j}(t) \rangle_{eq} = 0 \rightarrow \langle \Delta \mathbf{j}(t) \rangle = \langle \mathbf{j}(t) \rangle.$$

A corrente macroscópica induzida $\mathbf{J} = \mathbf{j}(t \rightarrow \infty)$ por volume é

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= \frac{1}{V} \langle \mathbf{j}(t \rightarrow \infty) \rangle \\ &= \frac{\beta}{V} \int_0^\infty ds \left\langle \mathbf{j}(s) q \sum_i \dot{\mathbf{r}}_i \right\rangle \cdot \mathbf{E}_0, \\ &= \mathbf{E}_0 \frac{\beta}{V} \int_0^\infty ds \langle \mathbf{j}(s) \cdot \mathbf{j} \rangle. \end{aligned} \quad (5.45)$$

Supondo o meio isotrópico podemos escrever que a corrente macroscópica é $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}_0$. A condutividade estática σ é

$$\sigma = \frac{\beta}{V} \int_0^\infty ds \langle \mathbf{j}(s) \cdot \mathbf{j} \rangle. \quad (5.46)$$