1 Primi passi della teoria della risposta lineare...

Consideriamo una Hamiltoniana perturbata

$$H = H_0 + A\theta(t)$$

dove θ e' la funzione di Heaviside e in cui la perturbazione (debole) e' accesa a tempo zero (nota che uso il segno $+$ per sommare la perturbazione. Molti libri usano $-$. Alla fine basta cambiare il segno di A).

Supponiamo di voler veder come l' osservabile B varia nel tempo. A tempo infinito il sistema e' in equilibrio e

$$< B >_H = \frac{\int B(\mathbf{r}_1,..,\mathbf{r}_N)d\mathbf{r}_1...d\mathbf{r}_N e^{-\beta H_0} e^{-\beta A(\mathbf{r}_1,..,\mathbf{r}_N)}}{\int d\mathbf{r}_1...d\mathbf{r}_N e^{-\beta H_0} e^{-\beta A}}$$

Sviluppando in serie di Taylor $e^{-\beta A}$,

$$< B >_H = \frac{\int B(\mathbf{r}_1,..,\mathbf{r}_N)d\mathbf{r}_1...d\mathbf{r}_N e^{-\beta H_0}(1 - \beta A(\mathbf{r}_1,..,\mathbf{r}_N))}{\int d\mathbf{r}_1...d\mathbf{r}_N e^{-\beta H_0}[1 - \beta A(\mathbf{r}_1,..,\mathbf{r}_N)]} =$$

$$< B >_H = \frac{< B >_{H_0} - \beta < A\ B >_{H_0}}{[1 - \frac{\int d\mathbf{r}_1...d\mathbf{r}_N e^{-\beta H_0}\beta A(\mathbf{r}_1,..,\mathbf{r}_N)}{\int d\mathbf{r}_1...d\mathbf{r}_N e^{-\beta H_0}}]} = \frac{< B >_{H_0} - \beta < A\ B >_{H_0}}{1 - \beta < A >_{H_0}}$$

Se l' operatore A e' a media nulla (o se $\beta < A >_{H_0} << 1$), l' espressione si semplifica in

$$\Delta B(t \to \infty) \equiv < B >_H - < B >_{H_0} = -\beta < A\ B >_{H_0}$$

E' possibile risalire teoricamente non solo al valore asintotico a grandi tempi, ma anche alla dipendenza temporale di $\Delta B(t)$?. La teoria della risposta lineare offre una soluzione a questa domanda.

1.0.1 Ripasso

Definiamo un osservabile come $A(t) = A[\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p^N(t)}]$, cioe' come una quantita' la cui dipendenza dal tempo e' tutta contenuta nella evoluzione dinamica del sistema $[\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p^N(t)}]$. L' evoluzione nel tempo di A e' controllata da $dA/dt = \sum_{i,\alpha}(\frac{\partial A}{\partial r_{i,\alpha}}\frac{\partial r_{i,\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial A}{\partial p_{i,\alpha}}\frac{\partial p_{i,\alpha}}{\partial t})$ e, dalle equazioni di Hamilton

$$\frac{dr_{i,\alpha}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{i,\alpha}} \qquad \frac{dp_{i,\alpha}}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r_{i,\alpha}}$$

$$\frac{dA}{dt} = \sum_{i,\alpha}(\frac{\partial A}{\partial r_{i,\alpha}}\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_{i,\alpha}} - \frac{\partial A}{\partial p_{i,\alpha}}\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial r_{i,\alpha}}) = \{A, \mathcal{H}\} = -\{\mathcal{H}, A\}$$

e definendo $\mathcal{L}A = i\{\mathcal{H}, A\}$ possiamo scrivere simbolicamente l'evoluzione di A come

$$\frac{dA}{dt} = -i\mathcal{L}A$$

e l'evoluzione temporale di A come

$$A(t) = e^{-i\mathcal{L}t}A(0)$$

2 Risposta lineare ad una perturbazione a gradino $\theta(t)$

La distribuzione di probabilita' e' controllata dalla equazione di Liouville

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \{\mathcal{H}, f\}$$

con

$$\{A, B\} = \sum_{i,\alpha} \left(\frac{\partial A}{\partial r_{i,\alpha}} \frac{\partial B}{\partial p_{i,\alpha}} + \frac{\partial A}{\partial p_{i,\alpha}} \frac{\partial B}{\partial r_{i,\alpha}} \right)$$

Definendo $\mathcal{L}.... = i\{\mathcal{H}, ...\}$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -i\mathcal{L}f$$

Nel nostro caso $H = H_0 + A\theta(t)$ e

$$\frac{\partial f}{\partial t} = i\{\mathcal{H}_{\prime} + A\theta(t), ...\} = -i\mathcal{L}_0 f + \{A\theta(t), f\}$$

se la perturbazione modifica di poco la distribuzione di probabilita', $f = f_0 + \Delta f$, e

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial t} = -i\mathcal{L}_0 \Delta f + \{A, f_0\}\theta(t)$$

La soluzione formale di questa equazione differenziale e'

$$\Delta f(t) = \int_0^t e^{-i(t-s)\mathcal{L}_0} \{A, f_0\}\theta(s)ds$$

Infatti, derivando rispetto al tempo troviamo

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial t} = \lim_{dt \to 0} \frac{\int_0^{t+dt} e^{-i(t+dt-s)\mathcal{L}_0} \{A, f_0\}\theta(s)ds - \int_0^t e^{-i(t-s)\mathcal{L}_0} \{A, f_0\}\theta(s)ds}{dt} =$$

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial t} = \lim_{dt \to 0} \frac{\int_0^{t+dt} e^{-i(t-s)\mathcal{L}_0} e^{-idt\mathcal{L}_0} \{A, f_0\}\theta(s)ds - \int_0^t e^{-i(t-s)\mathcal{L}_0} \{A, f_0\}\theta(s)ds}{dt} =$$

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial t} = \lim_{dt\to 0} \frac{\int_0^{t+dt} e^{-i(t-s)\mathcal{L}_0}[1-idt\mathcal{L}_0]\{A,f_0\}\theta(s)ds - \int_0^t e^{-i(t-s)\mathcal{L}_0}\{A,f_0\}\theta(s)ds}{dt} =$$

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial t} = \lim_{dt\to 0} \frac{\int_0^{t+dt} e^{-i(t-s)\mathcal{L}_0}\{A,f_0\}\theta(s)ds - idt\mathcal{L}_0\int_0^{t+dt} e^{-i(t-s)\mathcal{L}_0}\{A,f_0\}\theta(s)ds - \int_0^t e^{-i(t-s)\mathcal{L}_0}\{A,f_0\}\theta(s)ds}{dt} =$$

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial t} = \lim_{dt\to 0} \frac{\int_t^{t+dt} e^{-i(t-s)\mathcal{L}_0}\{A,f_0\}\theta(s)ds - idt\mathcal{L}_0\int_0^{t+dt} e^{-i(t-s)\mathcal{L}_0}\{A,f_0\}\theta(s)ds}{dt} =$$

e riconoscendo nell' ultimo termine proprio la soluzione Δf

$$\frac{\partial \Delta f}{\partial t} = \{A,f_0\}\theta(t) - i\mathcal{L}_0\int_0^{t+dt} e^{-i(t-s)\mathcal{L}_0}\{A,f_0\}\theta(s)ds = \{A,f_0\}\theta(t) - i\mathcal{L}_0\Delta f$$

Dunque

$$\Delta f(t) = \int_0^t e^{-i(t-s)\mathcal{L}_0}\{A,f_0\}\theta(s)ds$$

ed il cambio risultante in $<\Delta B(t)>$ sara'

$$<\Delta B(t)> = \int\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \Delta f(t) B(\mathbf{r}_1,..,\mathbf{r}_N) =$$

$$\int\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \int_0^t e^{-i(t-s)\mathcal{L}_0}\{A,f_0\}\theta(s)ds B(\mathbf{r}_1,..,\mathbf{r}_N)$$

per la hermitianita' di $\mathcal{L}_0$,

$$e^{-i(t-s)\mathcal{L}_0}\{A,f_0\} = \{A,f_0\}e^{+i(t-s)\mathcal{L}_0}$$

e

$$<\Delta B(t)> = \int\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \{A,f_0\}e^{+i(t-s)\mathcal{L}_0} B\theta(s)ds = \int\int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \{A,f_0\}B(t-s)\theta(s)ds$$

dove

$$B(t) \equiv B(\mathbf{r}_1(t),..,\mathbf{r}_N(t)) = e^{+it\mathcal{L}_0}B(\mathbf{r}_1(0),..,\mathbf{r}_N(0))$$

La parentesi di Poisson $\{A,f_0\}$ e' data da

$$\{A, f_0\} = \sum_{i,\alpha} \left(\frac{\partial A}{\partial r_{i,\alpha}} \frac{\partial f_0}{\partial p_{i,\alpha}} + \frac{\partial A}{\partial p_{i,\alpha}} \frac{\partial f_0}{\partial r_{i,\alpha}} \right) =$$

$$-\beta \sum_{i,\alpha} \left(\frac{\partial A}{\partial r_{i,\alpha}} \frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial p_{i,\alpha}} + \frac{\partial A}{\partial p_{i,\alpha}} \frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial r_{i,\alpha}} \right) f_0 = -\beta (i\mathcal{L}_0 A) f_0 = -\beta \dot{A} f_0$$

per cui

$$< \Delta B(t) >= -\beta \int \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \dot{A} f_0 B(t-s) \theta(s) ds = -\beta \int_0^t < \dot{A} B(t-s) > \theta(s) ds$$

Ricordandoci che $< \dot{A} B(t) >= - < A \dot{B}(t) >= -\frac{d}{dt} < AB(t) >$

$$< \Delta B(t) >= \beta \int_0^t \frac{d}{d(t-s)} < AB(t-s) > \theta(s) ds$$

cambiando variabile $t' = t - s$ e notando che l' argomento della funzione θ e' sempre positivo

$$< \Delta B(t) >= -\beta \int_t^0 \frac{d}{dt'} < AB(t') > \theta(t'-t) dt' =$$

invertendo i limiti di integrazione

$$= \beta \int_0^t \frac{d}{dt'} < AB(t') > dt' = \beta (< AB(t) > - < AB >)$$

Al tempo infinito, $< AB(t) >= 0$ (se $< A >= 0$ o $< B >= 0$) e ritroviamo il risultato termodinamico $< \Delta B(\infty) >= -\beta < AB >$. Quindi, se io accendo una perturbazione al tempo zero, la variazione temporale di B e' la stessa che descrive la funzione di correlazione all' equilibrio $< B(t) A(0) >$

2.1 Un caso spesso usato

Capita spesso di vedere una perturbazione del tipo

$$A = \rho_k + \rho_k^*$$

cioe' una perturbazione periodica reale alla lunghezza d'onda $2\pi/k$. Se come osservabile guardiamo la densita' allo stesso k, il cui valor medio all' equilibrio e' zero,

$$B = \rho_k$$

abbiamo

$$< \rho_k > (t) = \beta (< [\rho_k(t) + \rho_k^*(t)] \rho_k(0) > - < [\rho_k(0) + \rho_k^*(0)] \rho_k(0) >) =$$

$$\beta(<\rho_k(t)\rho_k(0)> + S(k,t) - <\rho_k(0)\rho_k(0)> + S(k,0)) =$$

Le due funzioni $<\rho_k(t)\rho_k(0)>$ e $<\rho_k(0)\rho_k(0)>$ sono entrambe nulle. Infatti abbiamo

$$<\rho_k(0)\rho_k(0)> = <|\rho_k|^2 e^{2i\phi}>$$

e la media su ϕ fa zero. Analogamente per $<\rho_k(t)\rho_k(0)> = <|\rho_k(t)||\rho_k(0)|e^{i\phi(t)+\phi(0)}>$. Si vede forse anche meglio separando parte reale e parte immaginaria di ρ_k. Per cui

$$<\rho_k>(t) = \beta[S(k,t) - S(k,0)]$$

e al tempo infinito

$$<\rho_k>(\infty) = -\beta S(k,0)$$

3 Risposta lineare nel caso di una perturbazione arbitraria nel tempo $\mathcal{F}(t)$

Ripetendo gli stessi calcoli per una perturbazione arbitraria $\mathcal{F}(t)$, attiva dal tempo $t = -\infty$ (prima del quale il sistema e' assunto in equilibrio termodinamici) si arriva a

$$<\Delta B(t)> = \int_{-\infty}^{t} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \{A, f_0\} B(t-s)\mathcal{F}(s) ds$$

possiamo ora definire una funzione *after-effect* come

$$\Phi_{BA}(t) = \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \{A, f_0\} B(t) = -\beta \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \dot{A} f_0 B(t) = -\beta <\dot{A}B(t)> = \beta <A\dot{B}(t)>$$

cosi' che

$$<\Delta B(t)> = \int_{-\infty}^{t} \Phi_{BA}(t-s)\mathcal{F}(s) ds$$

Per capire il significato della funzione $\Phi_{BA}(t)$ conviene osservare che essa coincide con la risposta $<\Delta B(t)>$ quando la perturbazione e' una delta a $t = 0$.

3.1 Perturbazione monocromatica

Quando

$$\mathcal{F}(t) = \mathcal{F}_0 e^{-i\omega t + \epsilon t}$$

$$<\Delta B(t)> = \int_{-\infty}^{t} \Phi_{BA}(t-s)\mathcal{F}_0 e^{-i\omega s + \epsilon s} ds = \mathcal{F}_0 e^{i\omega t - \epsilon t} \int_{-\infty}^{t} \Phi_{BA}(t-s) e^{-i\omega(t-s)+\epsilon(t-s)} ds$$

e cambiando variabile $t' = t - s$

$$< \Delta B(t) >= \int_{-\infty}^{t} \Phi_{BA}(t-s)\mathcal{F}_0 e^{-i\omega s+\epsilon s} ds = -\mathcal{F}_0 e^{-i\omega t-\epsilon t} \int_{\infty}^{0} \Phi_{BA}(t') e^{i\omega t'+\epsilon t'} dt' =$$

$$\mathcal{F}_0 e^{-i\omega t-\epsilon t} \int_{0}^{\infty} \Phi_{BA}(t') e^{i\omega t'+\epsilon t'} dt'$$

e prendendo il limite di $\epsilon \to 0$, e definendo la suscettivita' dinamica o funzione di risposta $\chi(\omega)$ come

$$\chi(\omega) = \lim_{\epsilon\to 0} \int_{0}^{\infty} \Phi_{BA}(t') e^{i\omega t'+\epsilon t'} dt'$$

possiamo scrivere

$$< \Delta B(t) >= \mathcal{F}_0 e^{-i\omega t} \tilde{\Phi}_{BA}(\omega)$$

Ricordandoci che $\Phi_{BA}(t) = -\beta < \dot{A}B(t) >= \beta < A\dot{B}(t) >$ possiamo anche scrivere

$$\chi(\omega) = \lim_{\epsilon\to 0} \int_{0}^{\infty} \frac{d}{dt'} \beta < AB(t) > e^{i\omega t'+\epsilon t'} dt' =$$

che integrato per parti, e chiamando ω con z per ricordarci che e' una trasformata di Laplace, da'

$$\chi_{AB}(z) = \beta[< AB(\infty) > - < AB(0) > -iz \int_{0}^{\infty} < AB(t') > e^{izt'} dt' = \beta[-C_{AB}(t=0) - iz\tilde{C}_{AB}(z)]$$

4 Applicazioni: Diffusione e mobilita'

Supponiamo di aggiungere alla Hamiltoniana un contributo del tipo

$$H' = -\mathcal{F} x_1 \theta(t)$$

cioe' una forza di intensita' $\mathcal{F}$ che agisce nella direzione x della particella numero uno.

Se guardiamo la velocita' lungo x nel tempo della particella uno troviamo, con $A = -x_1$ e $B = u_x$

$$< u_x(t) >= -\beta \int_{0}^{t} < \dot{A}B(t') > dt' = \beta \int_{0}^{t} < u_x(0) u_x(t') > dt' \mathcal{F}$$

e per tempi lunghi

$$< u_x(\infty) >= \beta \int_{0}^{\infty} < u_x(0) u_x(t') > dt' = \beta D \mathcal{F}$$

che mostra la relazione esistente tra mobilita' $\mu \equiv < u_x(\infty) > /\mathcal{F}$ e coefficiente di diffusione

$$\mu = \frac{D}{k_B T}$$

5 Applicazioni: Corrente in un fluido di particelle cariche

Se abbiamo un fluido di N particelle con carica $z_i e$ (con e la carica dell' elettrone) in presenza di un campo elettrico dobbiamo aggiungere alla Hamiltoniana imperturbata il termine

$$H' = -\sum_{i=1}^{N} (z_i e) \mathbf{r_i} \mathcal{E}(t) \hat{x}$$

In questo caso la corrente di carica j_x risultante sara' data da (con $A = -\sum_{i=1}^{N} (z_i e) \mathbf{r_i} \hat{x}$ e $B = j_x$). Se il campo elettrico e' statico ed acceso a $t = 0$

$$< j_x(t) > \equiv < \sum_{i=1}^{N} (z_i e) u_x(i,t) > = -\beta \int_0^t < \dot{A} B(t') > dt' = \beta \int_0^t < j_x(0) j_x(t') > dt' \mathcal{E}_0$$

e

$$< j_x(t) > = \beta \int_0^t < j_x(t') j_x(0) > dt' \mathcal{E}_0$$

A tempi lunghi, quando il transiente e' finito

$$< j_x(\infty) > = \beta \int_0^\infty < j_x(t') j_x(0) > dt' \mathcal{E}_0 = \sigma_0 \mathcal{E}_0$$

dove σ_0 e' la conducibilita' statica del materiale. Se invece il campo elettrico e' oscillante a frequenze ω

$$< j_x(t) > = \beta \mathcal{E}_0 e^{-i\omega t} \int_0^\infty < j_x(i,0) j_x(t) > e^{+i\omega t} dt'$$

che offre una formulazione per la conducibiita' elettrica $\sigma(\omega)$.