

*Este exemplar corresponde à redação
final da Tese defendida pelo aluno
EDSON SARDELLA e aprovada pela
Comissão Julgadora.*

*Armando F. Silva Moreira
13/08/85*

DIFUSÃO DE CALOR E O PICO CENTRAL EM TRANSIÇÕES
DE FASE ESTRUTURAIS

Edson Sardella

Orientador:

Prof.Dr. Armando Fernandes da Silva Moreira

Tese apresentada ao Instituto de
Física "Gleb Wataghin" da Univer-
sidade Estadual de Campinas, como
parte dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Física.

Julho de 1985

Aos meus pais,

José e Edna,

À minha sogra,

Amélia,

À minha esposa,

Inês,

Ao meu filho,

Erico,

dedico.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor e amigo Dr. Armando Fernandes da Silva
Moreira, pela efetiva orientação dedicada durante a realização
deste trabalho;

Aos meus pais e à minha sogra pelo incentivo e
apoio constante;

À minha esposa Inês, pelo incentivo, apoio e com-
preensão;

Aos meus amigos pela boa convivência e apoio cons-
tante;

À Rosa, pelo trabalho datilográfico;

Ao CNPq e à CAPES pelo auxílio financeiro.

RESUMO

O acoplamento entre *polarização* e *flutuações em temperatura* em cristais ferro e antiferroelétricos que apresentam transições de fase estruturais é estudado através do *formalismo de Mori*. Partindo de considerações termodinâmicas, escolhemos como variáveis dinâmicas as componentes de Fourier da polarização local, da primeira derivada temporal desta polarização local e da temperatura local (esta última definida em termos da componente de Fourier da densidade de energia local). Discutimos leis de conservação para estas variáveis e a relação entre elas e as quantidades microscópicas que descrevem a dinâmica de redes, a saber, os operadores campo de fonon e momento de fonon.

Encontramos uma expressão para o *fator de estrutura dinâmico* que tem a mesma forma que aquela deduzida por técnicas de função de Green. No limite de longos comprimentos de onda e longe da região crítica o fator de estrutura dinâmico apresenta um *par de Brillouin* e um *pico central*, enquanto que próximo à região crítica o par de Brillouin desaparece e o pico central diverge.

ABSTRACT

The coupling between *polarization* and *temperature fluctuations* in ferro and antiferroelectric crystals which undergo structural phase transitions is studied through *Mori's formalism*. Using thermodynamic considerations, we choose as dynamical variables the Fourier components of the local polarization, of its first time derivative and of the local temperature (the latter defined in terms of the Fourier components of the local energy density).

We discuss conservation laws for these variables and their relationship to microscopic quantities describing the lattice dynamics, namely, the phonon field and phonon momentum operators.

We obtain an expression for *dynamical structure factor* which has the same shape as the one derived using Green's functions. In the long-wavelength limit and far from the critical region the structure factor exhibits a *Brillouin pair* and a *central peak*, whereas close to the critical region the Brillouin pair vanishes and the central peak diverges.

ÍNDICE

Introdução	1
1. O Modo "Mole"	1
2. O Modelo de Pytte e Feder	3
3. O Modelo de Szabo	6
4. Formulação Alternativa	7
 CAPÍTULO 1 - Formalismo das Funções de Correlação de Mori	 10
1.1. O Operador de Projeção	10
1.2. Equação para $A(t)$	14
1.3. Aproximações Markoviana	17
1.4. O Fator de Estrutura Dinâmico	20
 CAPÍTULO 2 - Cristais Anarmônicos e Densidades Con- servadas	 23
2.1. Dinâmica de Cristais na Aproximação Harmônica	23
2.2. Dinâmica de Cristais Anarmônicos	33
2.3. Densidades Conservadas	36
2.4. Escolha das Variáveis	41
 CAPÍTULO 3 - O Fator de Estrutura pelo Formalismo de Mori	 49
3.1. Preliminares	49
3.2. A Matriz de Frequências	50
3.3. A Matriz Função Memória	53
3.4. Expressão para $\chi(\omega, q)$	55
3.5. Expressão para $S(\omega, q)$	63

APÊNDICE A - Equivalência entre os Produtos Escalares	75
APÊNDICE B - O Formalismo de Niklasson e Sjölander .	78
APÊNDICE C - Método Perturbativo para o Cálculo dos Produtos Escalares	84
APÊNDICE D - Cálculo dos Produtos Escalares	94
D.1. Critérios e Aproximações	94
D.2. Cálculo de $\langle \vec{P}_{\vec{q}}; \vec{P}_{\vec{q}}^+ \rangle$	96
D.3. Cálculo de $\langle \vec{P}_{\vec{q}}; \vec{P}_{\vec{q}}^+ \rangle$	97
D.4. Cálculo de $\langle \vec{P}_{\vec{q}}; \vec{H}_{\vec{q}}^+ \rangle$	105
D.5. Cálculo de $\langle \vec{P}_{\vec{q}}; \vec{H}_{\vec{q}}^+ \rangle$	115
D.6. Sobre $\langle \vec{H}_{\vec{q}}; \vec{H}_{\vec{q}}^+ \rangle$	128

INTRODUÇÃO

1. O Modo "Mole"

Há muito tempo já se sabe que determinadas classes de cristais sofrem transições de fase estruturais quando submetidas a variações de temperatura. Entretanto, ainda hoje as principais características destas transições são objeto de muitas investigações.

Entende-se por transição de fase estrutural a mudança de simetria no cristal quando sua temperatura é reduzida. Os cristais com estrutura das perovskitas do tipo ABO_3 , por exemplo, na fase de alta temperatura apresentam estrutura cúbica, transformando-se com a redução de temperatura em uma estrutura tetragonal ou trigonal⁽¹⁾.

Parece ser consenso que as transições de fase estruturais resultam da instabilidade de um modo normal vibracional da rede, conforme foi sugerido primeiramente por Cochran⁽²⁾ e Anderson⁽³⁾. Nas proximidades da transição, a frequência deste modo tende a zero, e a força restauradora para este modo de deslocamento anula-se, permitindo aos átomos ocuparem novas posições de equilíbrio. Este modelo de modo "mole" ("soft") tem sido muito utilizado para a descrição das transições de fase estruturais⁽⁴⁾.

A análise de Cochran⁽²⁾ está baseada fundamentalmente na relação LST (Lydanne-Sachs-Teller). Esta relação, em sua forma mais simples, pode ser escrita como

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)}$$

onde ω_{LO} e ω_{TO} são as frequências dos modos ópticos longitudinal e transversal pertinentes ao problema, $\epsilon(0)$ é a constante dielétrica estática e $\epsilon(\infty)$ é a constante dielétrica para altas frequências.

Experimentalmente, sabe-se que ω_{LO} independe da temperatura, e uma vez que $\epsilon(0)$ segue a lei de Curie-Weiss para cristais ferroelétricos, a saber,

$$\epsilon(0) = \frac{C}{T-T_0} \quad ,$$

obtemos

$$\omega_{TO}^2 \propto (T-T_0) \quad , \quad (3)$$

onde C é uma constante e T_0 é a temperatura de Curie (que para transição de fase de segunda ordem coincide com a temperatura de transição, $T_c = T_0$). Vemos então que, quando $T \rightarrow T_0$, $\omega_{TO} \rightarrow 0$.

A validade das proposições de Cochran⁽²⁾ e Anderson⁽³⁾ tem sido comprovada experimentalmente em cristais da classe perovskita⁽⁵⁾ (ver Fig. 1).

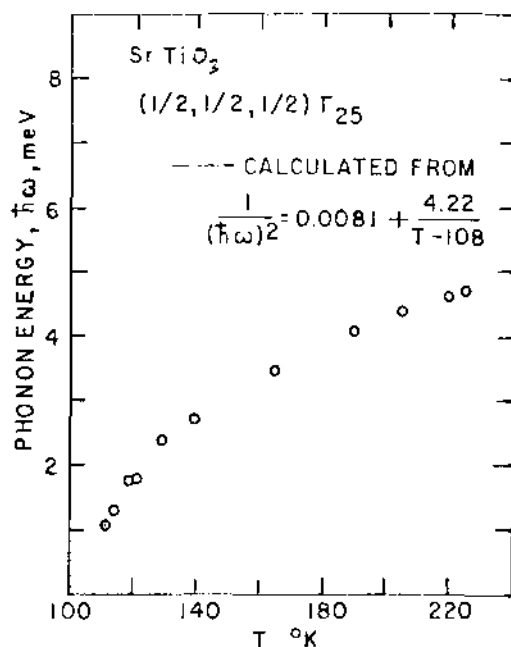


Fig. 1 - Dependência de temperatura do modo que pertence ao canto $R = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ da zona de Brillouin, acima da temperatura de transição $T_c = 110^\circ\text{C}$, no titanato de estrôncio (G. Shirane e Y. Yamada, Phys. Rev. 177, 858 (1969)).

2. O Modelo de Pytte e Feder

Conforme já dissemos anteriormente, uma das classes de cristais que exibem transições de fase estruturais, e que tem sido estudada com grande interesse, é a classe das perovskitas. Unoki e Sakudo⁽⁶⁾, investigando os mecanismos relacionados com a transição do titanato de estrôncio SrTiO_3 , deduziram, através de técnicas de ressonância de spin eletrônico, que a transição da fase cúbica para a fase tetragonal é acompanhada por rotações do

octaedro formado pelos oxigênios ao redor dos três eixos cúbicos (ver Fig. 2).

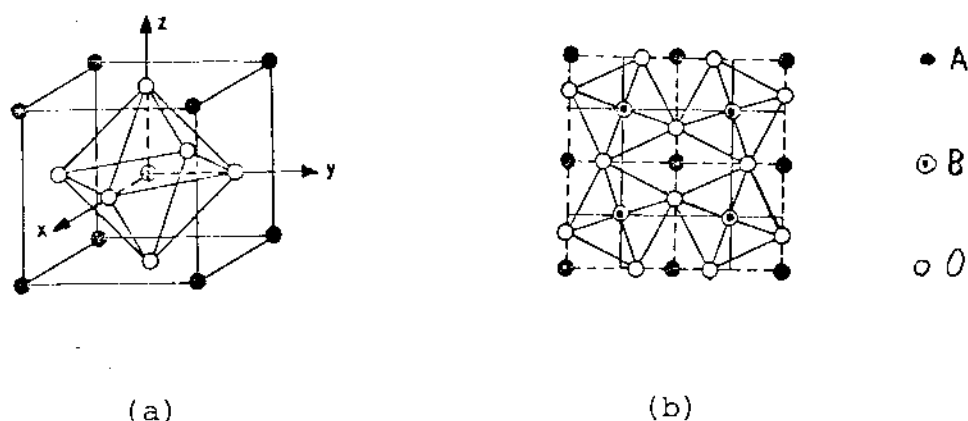


Fig. 2 - (a) Célula unitária da estrutura perovskita cúbica com os íons B na origem. (b) Deslocamentos de ângulo reto (rotações) dos íons de oxigênio ao longo das faces do cubo.

Fleury e co-autores⁽⁷⁾ propuseram um modelo para a transição de fase do SrTiO_3 , o qual estabelece que a estrutura de Unoki e Sakudo⁽⁶⁾ é uma consequência da instabilidade de um modo "mole".

Um dos primeiros trabalhos teóricos a respeito da relação entre a teoria do modo "mole" e a estrutura de Unoki e Sakudo⁽⁶⁾ foi feito por Pytte e Feder⁽⁸⁾. Estes autores propuseram um hamiltoniano modelo tendo as seguintes características:

- (a) O hamiltoniano descreve as rotações do octaedro formado pelos oxigênios ao redor dos três eixos cúbicos;
- (b) Leva em conta as interações entre os íons de oxigênio e os íons A (ver Fig. 2a) através da inclusão no hamiltoniano de termos anarmônicos de quarta ordem. Introduzindo aproxima-

ções de campo molecular, o hamiltoniano modelo tem as seguintes implicações: (a) o modo pertencente ao canto R da zona de Brillouin é triplamente degenerado para $T > T_c$ (fase cúbica); (b) para $T < T_c$ este modo divide-se em dois ramos (ver Figs. 1 e 3); (c) a frequência deste modo aproxima-se de zero quando $T \rightarrow T_c$.

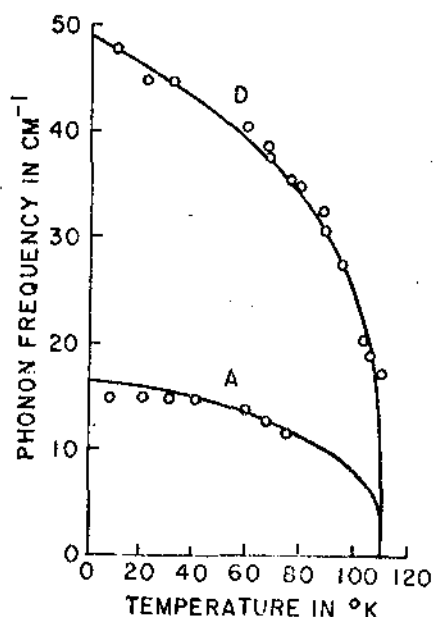


Fig. 3 - Dependência de temperatura dos modos "moles" abaixo da temperatura de transição $T_c = 110^\circ\text{K}$ para o SrTiO_3 (P.A. Fleury, J.F. Scott e J.M. Worlock, Phys. Rev. Lett. 21, 16 (1968)).

Estes resultados do hamiltoniano modelo de Pytte e Feder já haviam sido previstos pelo modelo de Fleury e co-autores⁽⁷⁾ (proposto com base em dados de espalhamento Raman).

3. O Modelo de Szabo

Uma vez que a energia de um modo normal vibracional é proporcional à sua frequência, a energia do modo óptico transverso "mole", para o qual $\omega_{TO}^2 \propto (T - T_c)$, *decrece* com a diminuição da temperatura.

Szabo⁽⁹⁾ relacionou a perda de energia dos modos "moles" com *difusão de calor*: a energia destes modos flue para um banho térmico produzindo flutuações em temperatura.

Assim sendo, dois tipos de acoplamento devem ser considerados: o primeiro entre os fonons ópticos "moles" e todos os outros modos de fonons, e o segundo entre os fonons ópticos "moles" e as flutuações em temperatura. O primeiro é considerado via o hamiltoniano, e o segundo através de uma equação de difusão de calor. Isto pode ser melhor entendido especificando as principais etapas do procedimento teórico seguido por Szabo⁽⁹⁾:

- (a) Reescreve-se o hamiltoniano de Pytte e Feder⁽⁸⁾, para os cristais da classe das perovskitas, em termos de coordenadas normais, acrescentando um termo anarmônico de terceira ordem que descreve a interação entre os fonons ópticos "moles" e os fonons acústicos. Os outros tipos de interação entre fonons são desprezados por Szabo⁽⁹⁾, argumentando que é mais forte a troca de energia entre fonons ópticos "moles" e fonons acústicos;
- (b) A partir do novo hamiltoniano, encontra-se uma equação de movimento linearizada para as coordenadas de fonons ópticos "moles" envolvendo uma função de Green retardada destes fonons;
- (c) Recorre-se a uma equação de transporte generalizada de Boltzmann deduzida por Niklasson e Sjölander⁽¹⁰⁾, da qual se

obtem uma equação de difusão de calor que acopla as flutuações em temperatura com as coordenadas de fonons ópticos "moles";
(d) Finalmente é deduzida uma expressão para a transformada de Laplace da função de Green.

Resulta que o fator de estrutura dinâmico apresenta, além do par de Brillouin usual, um *pico central* devido às flutuações em temperatura.

A existência do pico central e do par de Brillouin tem sido revelada em espectros de espalhamento de neutrons pelo SrTiO_3 ⁽¹¹⁾ e em espectros de espalhamento de luz pelo KH_2PO_4 ⁽¹²⁾, mais conhecido como KDP.

4. Formulação Alternativa

Sabe-se da literatura que algumas propriedades físicas dos materiais são afetadas quando estes são submetidos à variação de temperatura. Em particular, para os materiais ferroelétricos, experimentalmente é conhecido⁽¹³⁾ que a polarização (momento de dipolo elétrico por unidade de volume) é bastante sensível às variações de temperatura. Assim, podemos pensar em acoplamento entre flutuações em temperatura e polarização local.

Neste trabalho, investigaremos este acoplamento e suas consequências utilizando uma técnica alternativa que dispensa a consideração de uma equação de transporte generalizada e as técnicas usuais de funções de Green. Trata-se do formalismo de Mori⁽¹⁴⁾, que no presente contexto envolverá a dinâmica de redes de cristais anarmônicos e a solução das equações de

movimento pertinentes usando uma equação de Langevin generalizada.

A aplicação do formalismo de Mori⁽¹⁴⁾ envolve a especificação de um conjunto de variáveis dinâmicas e o seu sucesso dependerá de estarem estas ou não perfeitamente adaptadas a uma realidade física. Assim, tendo em vista o acoplamento entre flutuações em temperatura e a polarização local, decidimos escolher as componentes de Fourier da *polarização local* (e sua derivada) e da *temperatura local* como o conjunto de variáveis dinâmicas (esta última é definida em termos da componente de Fourier da densidade de energia local).

A presente escolha é consequência de uma analogia com um estudo sobre sistemas paramagnéticos feito por Lovesey⁽¹⁵⁾ utilizando-se do formalismo de Mori⁽¹⁴⁾. O conjunto de variáveis dinâmicas escolhido por ele é formado pelas componentes de Fourier da magnetização local (e sua derivada) e da densidade de energia local.

O principal objetivo deste trabalho é portanto mostrar que com uma escolha adequada de variáveis dinâmicas, isto é, supostamente adaptadas a uma realidade física, o formalismo de Mori⁽¹⁴⁾ produz os mesmos resultados encontrados por Szabo⁽⁹⁾ especificados no final da seção anterior.

É importante ressaltarmos que tanto a formulação de Szabo⁽⁹⁾ como a presente são, conforme será justificado no Apêndice A, válidas na fase onde $T > T_c$, conhecida na linguagem de teoria de cristais ferroelétricos como fase paraelétrica.

Com a intenção de apresentar um trabalho autocontido, no Capítulo 1 recordaremos o formalismo de Mori⁽¹⁴⁾ e a sua ligação com a teoria de resposta linear de Kubo. Também discutiremos a aproximação markoviana da qual faremos uso.

No Capítulo 2, recordaremos o formalismo da dinâmica dos cristais anarmônicos e sua relação com as componentes de Fourier das densidades conservadas (polarização e densidade de energia locais). Também apresentaremos uma possível justificativa para a nossa escolha das variáveis dinâmicas, a saber, as componentes de Fourier das densidades conservadas baseando-se em uma discussão sobre as flutuações termodinâmicas nas variáveis de energia total dos núcleos e a polarização total dos mesmos na presença de um campo elétrico externo estático e uniforme, bem como o uso da aproximação markoviana.

Finalmente, no Capítulo 3 aplicaremos o formalismo de Mori⁽¹⁴⁾ partindo do conjunto de variáveis dinâmicas especificadas anteriormente. Isto resulta em uma suscetibilidade dielétrica que mostramos ser função de coeficientes de transporte conhecidos, a saber, os coeficientes de *viscosidade* e *condutividade térmica*. Mostramos também que as expressões para a suscetibilidade e a decomposição do fator de estrutura dinâmico em três componentes espectrais (par de Brillouin e pico central) têm os mesmos aspectos que aquelas obtidas por Szabo⁽⁹⁾.

No Apêndice A mostraremos a equivalência entre os produtos escalares (2.29a) e (2.35) no contexto de teoria de resposta linear.

No Apêndice B apresentaremos as principais etapas para a dedução da transformada de Laplace da função de Green retardada de coordenadas de fonons "moles".

Os Apêndices restantes serão dedicados ao cálculo dos produtos escalares entre as variáveis dinâmicas, bem como aos métodos e critérios utilizados.

CAPÍTULO 1

FORMALISMO DAS FUNÇÕES DE CORRELAÇÃO DE MORI

1.1. O Operador de Projeção

O formalismo das funções de correlação de Mori⁽¹⁴⁾ consiste em reescrever as equações de movimento para as variáveis dinâmicas em termos de uma *equação de Langevin generalizada*. Para isto, é necessário introduzir o *operador de projeção*⁽¹⁶⁾ definido no espaço de Hilbert das variáveis dinâmicas.

Denotaremos por (F, G^*) o produto escalar entre duas variáveis F e G , tendo as seguintes propriedades:

$$(F, G^*) = (G, F^*)^*, \quad (G, G^*) \geq 0, \quad (1.1a)$$

$$\left(\sum_j C_j F_j, G^* \right) = \sum_j C_j (F_j, G^*) \quad (1.1b)$$

onde os C_j 's são constantes.

A equação de movimento para uma variável dinâmica $A(t)$ tem a forma

$$\frac{d}{dt} A(t) = iLA(t) \quad (1.2)$$

onde L é o operador de Liouville, e é definido por

$$iLF \equiv \frac{1}{i\hbar} [F, H]$$

no caso quântico, e por

$$iLF \equiv \sum_{j=1}^N (\vec{\nabla}_{\vec{P}_j} H \cdot \vec{\nabla}_{\vec{r}_j} F - \vec{\nabla}_{\vec{r}_j} H \cdot \vec{\nabla}_{\vec{P}_j} F)$$

no caso clássico. Os colchetes denotam o comutador, H é o hamiltoniano do sistema, \vec{r}_j e \vec{P}_j são a posição e o momento da j -ésima partícula e $\vec{\nabla}_{\vec{r}_j} \equiv (\frac{\partial}{\partial x_j}, \frac{\partial}{\partial y_j}, \frac{\partial}{\partial z_j})$ e $\vec{\nabla}_{\vec{P}_j} \equiv (\frac{\partial}{\partial P_{x_j}}, \frac{\partial}{\partial P_{y_j}}, \frac{\partial}{\partial P_{z_j}})$ são os gradientes.

Os resultados deste formalismo independem da definição do produto escalar. Entretanto, o produto escalar deve satisfazer a condição

$$(LF, G^*) = (F, [LG]^*) \quad , \quad (1.3a)$$

isto é, o operador de Liouville é hermitiano no espaço de Hilbert das variáveis dinâmicas.

O operador de Liouville é uma constante de movimento:

$$\frac{d}{dt} L = 0 \quad . \quad (1.3b)$$

Considerando as variáveis dinâmicas como vetores no espaço de Hilbert, a projeção de um vetor G na direção do eixo A é definida por

$$P_O G \equiv (G, A^*) \cdot (A, A^*)^{-1} \cdot A \quad , \quad (1.4)$$

onde P_O é o operador de projeção no espaço de Hilbert das variáveis dinâmicas.

O operador de projeção possui as seguintes proprie

dades:

$$P_O^2 = P_O \quad (\text{idempotência}) \quad , \quad (1.5a)$$

$$(P_O F, G) = (F, [P_O G] *) \quad (\text{hermiticidade}) \quad . \quad (1.5b)$$

A definição (1.4) possui a seguinte interpretação geométrica: dados dois vetores \vec{a} e \vec{b} , $\left(\frac{\vec{a} \cdot \vec{b}}{\vec{b} \cdot \vec{b}}\right) \vec{b}$ é paralelo a \vec{b} e $\vec{a} - \left(\frac{\vec{a} \cdot \vec{b}}{\vec{b} \cdot \vec{b}}\right) \vec{b}$ é ortogonal a \vec{b} (ver Fig. 4).

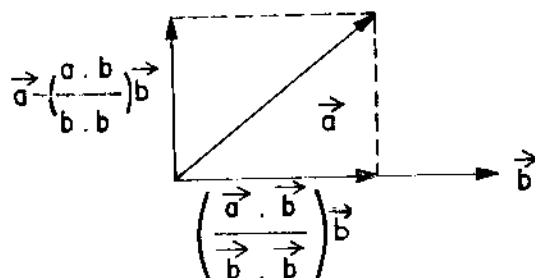


Fig. 4 - Interpretação geométrica do operador de projeção.

A propriedade (1.3b) do operador de Liouville nos permite escrever a seguinte solução formal da Eq. (1.2):

$$A(t) = e^{iLt} A \quad , \quad (1.6)$$

onde $A = A(0)$.

O operador⁽¹⁷⁾

$$M(\cdot) \equiv e^{iLt}$$

é conhecido como propagador. A variável dinâmica muda de \underline{A} para $A(t)$ sob a ação do propagador $M(t)$.

O resolvente (transformada de Laplace) de $M(t)$ é

$$\tilde{M}(z) = (z - iL)^{-1} \quad . \quad (1.7)$$

O operador

$$Q_O \equiv (1 - P_O) \quad (1.8)$$

também é um operador de projeção. Este operador projeta uma variável arbitrária G na direção perpendicular ao eixo A , isto é,

$$(Q_O G, A^*) = 0 \quad . \quad (1.9)$$

A Eq. (1.8) também pode ser escrita na forma seguinte:

$$Q_O + P_O = 1 \quad . \quad (1.10)$$

Logo, podemos escrever a identidade

$$iL = (Q_O + P_O) iL \quad .$$

Inserindo esta identidade na Eq. (1.7), o resolvente também pode ser expresso como

$$\tilde{M}(z) = [z - (Q_O + P_O) iL]^{-1} \quad .$$

Recorrendo à identidade de operadores

$$F^{-1} - G^{-1} = F^{-1}(G-F)G^{-1},$$

com $F = z - (Q_0 + P_0)iL$ e $G = z - Q_0iL$, encontramos

$$\tilde{M}(z) = (z - Q_0iL)^{-1} + (z - iL)^{-1}P_0iL(z - Q_0iL)^{-1}.$$

A transformada de Laplace inversa do resolvente em tão dã

$$M(t) = e^{Q_0iLt} + \int_0^t e^{iL(t-\tau)}P_0iL e^{Q_0iL\tau} d\tau. \quad (1.11)$$

A discussão acima constitui a base para deduzirmos a equação de Langevin generalizada.

1.2. Equação para $A(t)$

Diferenciando a Eq. (1.6) obtemos

$$\frac{d}{dt} A(t) = e^{iLt}iLA = e^{iLt}(Q_0 + P_0)iLA, \quad (1.12)$$

onde usamos a Eq. (1.10).

Segue das Eqs. (1.4) e (1.6) que

$$\begin{aligned} e^{iLt}P_0iLA &= (iLA, A^*) \cdot (A, A^*)^{-1} \cdot e^{iLt}A \\ &= i\Omega \cdot A(t) \end{aligned}$$

onde

$$i\Omega \equiv (iLA, A^*) \cdot (A, A^*)^{-1} \quad (1.13)$$

é a frequência.

Com estes resultados, a substituição da Eq. (1.11) para o propagador na Eq. (1.12) produz

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} A(t) = i\Omega \cdot A(t) + e^{Q_0 iLt} Q_0 iLA + \\ + \int_0^t e^{iL(t-\tau)} P_0 iL e^{Q_0 iL\tau} Q_0 iL A d\tau \end{aligned} \quad (1.14)$$

O segundo termo do lado direito desta equação é conhecido como *força aleatória*,

$$f(t) \equiv e^{Q_0 iLt} Q_0 iLA \quad (1.15)$$

Da propriedade de idempotência (1.5a) de P_0 segue que

$$f(t) = Q_0 f(t) \quad .$$

Então, de acordo com a Eq. (1.9),

$$(f(t), A^*) = 0 \quad , \quad (1.16)$$

isto é, a força aleatória $f(t)$ é ortogonal à variável A .

A integral que aparece na Eq. (1.14) envolve o termo $P_0 iL f(t)$. Usando a definição (1.4) segue que

$$P_0 iL f(t) = P_0 iL Q_0 f(t)$$

$$= (iL Q_0 f(t), A^*) \cdot (A, A^*)^{-1} \cdot A$$

Usando a propriedade de hermiticidade de L e P_0 expressa pelas Eqs. (1.3a) e (1.5b) obtemos

$$P_0 iL f(t) = - (f(t), [iL Q_0 A]^*) \cdot (A, A^*)^{-1} \cdot A$$

$$= - (f(t), f^*) \cdot (A, A^*)^{-1} \cdot A$$

onde

$$f \equiv f(0) \equiv iL Q_0 A$$

Substituindo este último resultado e a definição (1.15) na Eq. (1.14) finalmente obtemos

$$\frac{d}{dt} A(t) = i\Omega \cdot A(t) - \int_0^t \varphi(\tau) \cdot A(t-\tau) d\tau + f(t) \quad , \quad (1.17)$$

onde

$$\varphi(t) \equiv (f(t), f^*) \cdot (A, A^*)^{-1} \quad (1.18)$$

é a chamada *função memória*.

A Eq. (1.17) é conhecida como *equação de Langevin generalizada*.

Tomando o produto escalar da Eq. (1.17) com A , segue da Eq. (1.16) que

$$\frac{d}{dt} C(t) = i\Omega \cdot C(t) - \int_0^t \varphi(\tau) \cdot C(t-\tau) d\tau \quad , \quad (1.19)$$

onde

$$C(t) = (A(t), A^*) \quad (1.20)$$

é a definição usual de função de correlação.

A Eq. (1.19) será o nosso ponto de partida para o cálculo do fator de estrutura dinâmico.

Em geral, a descrição física de um sistema exige a especificação de mais que uma variável dinâmica. Nestes casos A é uma *matriz coluna* representada pelas \underline{n} variáveis A_1, A_2, \dots, A_n e A^* é sua hermitiana conjugada. O conjunto de \underline{n} variáveis define um subespaço no espaço de Hilbert das variáveis dinâmicas, e a projeção na direção deste subespaço é dada pela definição (1.4), onde $(A, A^*)^{-1}$ é a inversa da matriz \underline{n} por \underline{n}

$$(A, A^*) \equiv [\langle A_i, A_j^+ \rangle] \quad , \quad (i, j = 1, 2, \dots, n) \quad ,$$

e os pontos indicam multiplicação de matrizes (por exemplo, Eqs. (1.13) e (1.18)). A partir de agora usaremos a notação $\langle ; \rangle$ para o produto escalar entre as variáveis dinâmicas, e conservaremos a notação original $(,)$ para o produto escalar entre a matrizes coluna formada por estas variáveis.

1.3. Aproximação Markoviana

A aproximação markoviana consiste em aproximar a

função memória (1.18) por uma função delta:

$$\varphi(t) = \Gamma \delta(t) \quad ,$$

onde Γ representa algum coeficiente de transporte. Substituindo esta expressão no segundo termo do lado direito da Eq. (1.19) temos

$$\begin{aligned} \int_0^t \Gamma \delta(\tau) . C(t-\tau) d\tau &= \int_{-\infty}^t \theta(\tau) \Gamma \delta(\tau) . C(t-\tau) d\tau \\ &= \frac{1}{2} \Gamma . C(t) \end{aligned}$$

onde

$$\theta(t) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-ixt}}{x+i\epsilon} dx \quad , \quad \epsilon \rightarrow 0$$

$$\begin{aligned} &1 \quad , \quad t > 0 \quad , \\ &= \frac{1}{2} \quad , \quad t = 0 \quad , \\ &0 \quad , \quad t < 0 \quad . \end{aligned}$$

Evitaremos o fator meio reescrevendo a aproximação markoviana como

$$\varphi(t) = 2\Gamma \delta(t) \quad . \quad (1.21)$$

Se a função de correlação decai num tempo τ_c , esta aproximação só é válida quando $\text{Re } \Gamma \ll \tau_c^{-1}$ (ver Fig. 5).

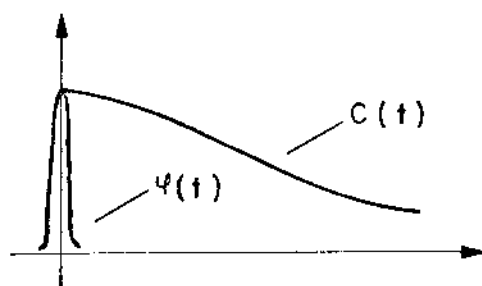


Fig. 5 - Interpretação da aproximação markoviana.

A aproximação (1.21) pode ser estendida para o caso de muitas variáveis, onde Γ é uma matriz \underline{n} por \underline{n} .

Na prática, devemos ser cuidadosos na escolha das variáveis dinâmicas de tal forma que a condição $\text{Re } \Gamma \ll \tau_c^{-1}$ seja satisfeita. As densidades que obedecem leis de conservação, isto é,

$$\frac{\partial}{\partial t} A(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) = 0$$

satisfazem este requisito^(14,17). Denotamos por $A_{\vec{q}}(t)$ a componente de Fourier da densidade conservada $A(\vec{r}, t)$ dependente do espaço e do tempo. Então

$$\dot{A}_{\vec{q}}(t) + i\vec{q} \cdot \vec{J}_{\vec{q}}(t) = 0 \quad ,$$

onde $\vec{J}_{\vec{q}}(t)$ é a componente de Fourier do fluxo $\vec{J}(\vec{r}, t)$ correspondente a $A(\vec{r}, t)$. Notamos que quando $|\vec{q}| = q \rightarrow 0$, $\dot{A}_{\vec{q}}(t) = 0$, então $A_{\vec{q}}(t)$ tem um tempo de vida infinito. Em outras palavras, $A_{\vec{q}}(t)$ decai lentamente no limite de q pequeno (no caso presen

te será pequeno comparado com o inverso dos deslocamentos nucleares em torno das posições de equilíbrio no cristal).

1.4. Fator de Estrutura Dinâmico

Consideremos um sistema na presença de um campo externo $E(t)$. Seja A a variável dinâmica com a qual o campo interage. A energia de interação é dada por

$$H_1(t) = -A E(t) \quad .$$

Então, a energia do campo externo dissipada no sistema, isto é, a absorção do sistema, é proporcional à parte imaginária da suscetibilidade dinâmica⁽¹⁸⁾, sendo esta, no contexto de teoria de resposta linear⁽¹⁹⁾, definida por

$$\chi_{AA}(\omega) \equiv \beta \int_0^\infty \langle \dot{A}(t); A^+ \rangle e^{-i\omega t} dt \quad , \quad (1.22)$$

onde

$$\langle F; G^+ \rangle \equiv \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle e^{\lambda H} F e^{-\lambda H} G^+ \rangle d\lambda \quad ,$$

e $\langle \rangle$ indica uma média térmica:

$$\langle F \rangle \equiv \text{Tr}(e^{-\beta H} F) / \text{Tr}(e^{-\beta H}) \quad . \quad (1.23)$$

Supondo que as funções de correlação são nulas no limite $t \rightarrow \infty$, a Eq. (1.22) é reduzida a

$$\chi_{AA}(\omega) = \mathcal{E}[i\omega \tilde{C}_{AA}(\omega) - C_{AA}(0)] \quad , \quad (1.24)$$

onde

$$\tilde{C}_{AA}(\omega) \equiv \int_0^{\infty} C_{AA}(t) e^{-i\omega t} dt \quad ,$$

$$C_{AA}(t) \equiv \langle A(t); A^+ \rangle \quad .$$

O fator de estrutura dinâmico é usualmente definido pela transformada de Fourier da função de autocorrelação $C_{AA}(t)$:

$$S(\omega) \equiv \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C_{AA}(t) e^{-i\omega t} dt \quad .$$

As funções de autocorrelação são funções pares^(16,17), logo

$$S(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \tilde{C}_{AA}(\omega) \quad .$$

Tomando a parte imaginária de $\chi_{AA}(\omega)$ dada pela Eq. (1.24) e usando este último resultado obtemos

$$\chi_{AA}'' = \pi\beta\omega S(\omega) \quad , \quad (1.25)$$

onde

$$\chi_{AA}''(\omega) \equiv \operatorname{Im} \chi_{AA}(\omega) \quad .$$

Notamos então que a determinação da absorção do sistema requer o conhecimento de uma função de autocorrelação.

Assim sendo, as funções de correlação desempenham um papel central na descrição dos processos físicos dependentes do tempo.

Para finalizar, observamos que a função resposta, ou equivalentemente a suscetibilidade definida pela Eq. (1.22), depende unicamente das propriedades do sistema em equilíbrio, ou seja, na ausência de perturbações externas.

CAPÍTULO 2

CRISTAIS ANARMÔNICOS E DENSIDADES CONSERVADAS

2.1. Dinâmica de Cristais na Aproximação Harmônica⁽²⁰⁾

Consideremos um cristal contendo N células unitárias com r átomos por célula. Este sistema possui, portanto, $3Nr$ graus de liberdade.

Denotaremos por $\vec{R}_0(l)$ a posição de equilíbrio da l -ésima célula unitária relativamente a uma origem no cristal e por $\vec{R}_0(s)$ a posição de equilíbrio do s -ésimo núcleo relativamente à origem da célula unitária (ver Fig. 6).

Segue imediatamente que a posição de equilíbrio de qualquer núcleo do cristal é dada por

$$\vec{R}_0(ls) \equiv \vec{R}_0(l) + \vec{R}_0(s)$$

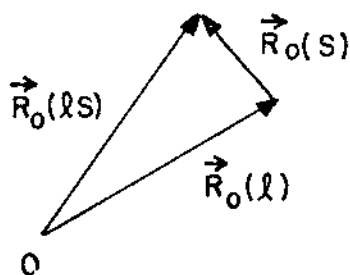


Fig. 6 - Posição de equilíbrio do s -ésimo núcleo da l -ésima célula unitária.

A dinâmica dos núcleos pode ser descrita em termos

dos deslocamentos $\vec{u}(\ell s; t)$ dos mesmos em torno das suas posições de equilíbrio e dos momentos canônicos conjugados $\vec{p}(\ell s; t)$:

$$\vec{R}(\ell s; t) \equiv \vec{R}_0(\ell s) + \vec{u}(\ell s; t) \quad ,$$

$$\vec{P}(\ell s; t) \equiv M_s \vec{u}(\ell s; t) \quad ,$$

onde M_s é a massa do s -ésimo núcleo. Para simplificar a notação, de agora em diante abandonaremos a dependência temporal explícita de \vec{u} , \vec{p} e \vec{R} , e a retomaremos sempre que houver necessidade.

A energia cinética total dos núcleos tem a forma usual

$$T = \sum_{\ell s \alpha} \frac{P_\alpha^2(\ell s)}{2M_s} \quad , \quad (2.1)$$

onde $P_\alpha(\ell s)$ é a componente cartesiana α do momento $\vec{P}(\ell s)$.

A energia potencial dos núcleos ϕ , que depende de $\vec{R}(\ell s)$, pode formalmente ser expandida numa série de Taylor em torno das posições de equilíbrio $\vec{R}_0(\ell s)$:

$$\begin{aligned} \phi = & \phi_0 + \sum_{\ell s \alpha} \phi_\alpha(\ell s) u_\alpha(\ell s) + \\ & + \frac{1}{2!} \sum_{\ell s \alpha} \sum_{\ell' s' \alpha'} \phi_{\alpha\alpha'}(\ell s; \ell' s') u_\alpha(\ell s) u_{\alpha'}(\ell' s') \\ & + \dots \quad , \end{aligned} \quad (2.2)$$

onde $u_\alpha(\ell s)$ é a componente cartesiana α do deslocamento $\vec{u}(\ell s)$, ϕ_0 é a energia potencial de equilíbrio dos núcleos e

$$\Phi_{\alpha}(\ell s) \equiv \left. \frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}(\ell s)} \right|_0$$

$$\Phi_{\alpha\alpha'}(\ell s; \ell' s') \equiv \left. \frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{\alpha}(\ell s) \partial u_{\alpha'}(\ell' s')} \right|_0$$

e o subíndice "o" indica que as derivadas são calculadas na configuração de equilíbrio.

A aproximação harmônica consiste em truncar a expansão (2.2) nos termos de *segunda* ordem nos deslocamentos nucleares.

Na configuração de equilíbrio

$$\Phi_{\alpha}(\ell s) = 0$$

Então, das Eqs. (2.1) e (2.2), o hamiltoniano descrevendo a dinâmica dos núcleos, na aproximação harmônica, é dado por

$$\begin{aligned} H &= T + \Phi \\ &= \Phi_0 + \sum_{\ell s \alpha} \frac{p_{\alpha}^2(\ell s)}{2M_s} + \\ &+ \frac{1}{2!} \sum_{\ell s \alpha} \sum_{\ell' s' \alpha'} \Phi_{\alpha\alpha'}(\ell s; \ell' s') u_{\alpha}(\ell s) u_{\alpha'}(\ell' s') \end{aligned} \quad (2.3)$$

É usual expandir $u_{\alpha}(\ell s)$ e $P_{\alpha}(\ell s)$ em termos de coordenadas normais ou coordenadas de fonons. Então o hamiltoniano (2.3) assume uma forma que lembra aquela de um oscilador

harmônico. Para isto, é necessário introduzir a matriz dinâmica $D(\vec{k})$:

$$D_{\alpha\alpha'}(ss'|\vec{k}) \equiv \frac{1}{\sqrt{M_s M_{s'}}} \sum_{\ell'} \phi_{\alpha\alpha'}(\ell s; \ell' s') \times \\ \times e^{-i\vec{k} \cdot [\vec{R}_O(\ell) - \vec{R}_O(\ell')]} \quad , \quad (2.4)$$

onde \vec{k} é um vetor pertencente à primeira zona de Brillouin.

No que segue, $\omega(\vec{k}j)$ e $\hat{e}(s|\vec{k}j)$ são os *autovalores* e *autovetores*, respectivamente, da matriz dinâmica:

$$\sum_{s'\alpha'} [D_{\alpha\alpha'}(ss'|\vec{k}) - \omega^2(\vec{k}j) \delta_{ss'} \delta_{\alpha\alpha'}] e_{\alpha}(s|\vec{k}j) = 0 \quad , \quad (2.5)$$

$$j = 1, 2, \dots, 3r \quad .$$

As frequências $\omega(\vec{k}j)$ possuem a seguinte propriedade:

$$\omega(-\vec{k}j) = \omega(\vec{k}j) \quad . \quad (2.6)$$

Os autovetores são escolhidos de tal forma que obedecem as seguintes relações de ortogonalidade e fechamento, respectivamente:

$$\sum_{s\alpha} e_{\alpha}^*(s|\vec{k}j) e_{\alpha}(s|\vec{k}j') = \delta_{jj'} \quad , \quad (2.6a)$$

$$\sum_j e_{\alpha}^*(s'|\vec{k}j) e_{\alpha}(s|\vec{k}j) = \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ss'} \quad . \quad (2.6b)$$

As expansões de $u_{\alpha}(\ell s)$ e $P_{\alpha}(\ell s)$ em termos de coorde

nadas de fonons $Q(\vec{k}j)$ e $P(\vec{k}j)$ são

$$u_{\alpha}(\ell s) \equiv \frac{1}{\sqrt{NM}} \sum_{\vec{k}j} e(s|\vec{k}j) Q(\vec{k}j) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_0(\ell)} , \quad (2.7a)$$

$$P_{\alpha}(\ell s) \equiv \sqrt{\frac{M}{N}} \sum_{\vec{k}j} e_{\alpha}(s|\vec{k}j) P(\vec{k}j) e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_0(\ell)} , \quad (2.7b)$$

onde

$$P(\vec{k}j) = \dot{Q}(\vec{k}j) .$$

A condição de realidade

$$e_{\alpha}^{*}(s|\vec{k}j) = e_{\alpha}(s|-\vec{k}j) , \quad (2.8)$$

implica que, das Eqs. (2.7a-b),

$$Q^{+}(\vec{k}j) = Q(-\vec{k}j) , \quad (2.9a)$$

$$P^{+}(\vec{k}j) = P(-\vec{k}j) . \quad (2.9b)$$

A substituição das Eqs. (2.7a-b) no hamiltoniano (2.3) juntamente com as Eqs. (2.4-6) e as Eqs. (2.8) e (2.9a-b) produz

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}j} [P^{+}(\vec{k}j)P(\vec{k}j) + \omega^2(\vec{k}j)Q^{+}(\vec{k}j)Q(\vec{k}j)] , \quad (2.10)$$

onde igualamos a zero a energia potencial de equilíbrio ϕ_0 .

Na dedução da Eq. (2.10) também é usado o seguinte

fato:

$$\sum_{\ell} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_0(\ell)} = N \Delta(\vec{k}) \quad , \quad (2.11a)$$

onde $\Delta(\vec{k})$ é o delta de Kronecker definido por

$$\begin{aligned} \Delta(\vec{k}) &= 1 \text{ se } \vec{k} = 0 \\ &\text{ou} \\ &\vec{k} = \vec{k}' \\ &= 0 \text{ outros casos,} \end{aligned} \quad (2.11b)$$

e \vec{k}' é algum vetor da rede recíproca.

Usando as Eqs. (2.11a-b), as expansões (2.7a-b) podem ser reescritas na forma

$$Q(\vec{k}j) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\ell s \alpha} [e_{\alpha}^*(s|\vec{k}j) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_0(\ell)}] u_{\alpha}(\ell s) \quad ,$$

$$P(\vec{k}j) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\ell s \alpha} \left[\frac{e_{\alpha}^*(s|\vec{k}j)}{\sqrt{M_s}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_0(\ell)} \right] P_{\alpha}(\ell s) \quad .$$

Destas equações, das relações de comutação fundamentais

$$[u_{\alpha}(\ell s) , u_{\alpha'}(\ell' s')] = 0 \quad ,$$

$$[P_{\alpha}(\ell s) , P_{\alpha'}(\ell' s')] = 0 \quad ,$$

$$[u_{\alpha}(\ell s) , P_{\alpha'}(\ell' s')] = i\hbar \delta_{\alpha\alpha'} \delta_{ss'} \delta_{\ell\ell'} \quad ,$$

e das Eqs. (2.11a-b) seguem as seguintes relações de comutação:

$$[Q(\vec{k}_j), Q(\vec{k}'_j)] = 0, \quad (2.12a)$$

$$[P(\vec{k}_j), P(\vec{k}'_j)] = 0, \quad (2.12b)$$

$$[Q(\vec{k}_j), P(\vec{k}'_j)] = i\hbar \Delta(\vec{k}-\vec{k}')\delta_{jj}, \quad (2.12c)$$

O hamiltoniano (2.10) pode ser diagonalizado pelo método padrão dos operadores de criação e aniquilação, respectivamente:

$$a_{\vec{k}_j}^+ \equiv \sqrt{\frac{\omega(\vec{k}_j)}{2\hbar}} Q^+(\vec{k}_j) - \frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega(\vec{k}_j)}} P^+(\vec{k}_j), \quad (2.13a)$$

$$a_{\vec{k}_j} \equiv \sqrt{\frac{\omega(\vec{k}_j)}{2\hbar}} Q(\vec{k}_j) + \frac{i}{\sqrt{2\hbar\omega(\vec{k}_j)}} P(\vec{k}_j) \quad (2.13b)$$

De acordo com as Eqs. (2.12a-c), o hamiltoniano (2.10) nas novas variáveis toma a forma

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\vec{k}_j} \hbar\omega(\vec{k}_j) [a_{\vec{k}_j}^+ a_{\vec{k}_j} + \frac{1}{2}] \quad (2.14)$$

O autovalor de H, isto é, a energia total dos núcleos, é

$$E = \sum_{\vec{k}_j} [n(\vec{k}_j) + \frac{1}{2}] \hbar\omega(\vec{k}_j),$$

onde $n(\vec{k}_j)$ é o autovalor do operador de número $a_{\vec{k}_j}^+ a_{\vec{k}_j}$:

$$a_{\vec{k}_j}^+ a_{\vec{k}_j} |n(\vec{k}_j)\rangle = n(\vec{k}_j) |n(\vec{k}_j)\rangle, \quad (2.15)$$

e $|n(\vec{k}_j)\rangle$ o respectivo autoestado.

Se tomarmos a Eq. (1.23) como a definição do processo de média, então, na aproximação harmônica,

$$\langle a_{\vec{k}_j}^+ a_{\vec{k}'_j} \rangle = \bar{n}_{\vec{k}_j} \Delta(\vec{k}-\vec{k}') \delta_{jj}, \quad (2.16a)$$

$$\langle a_{\vec{k}_j} a_{\vec{k}'_j}^+ \rangle = (\bar{n}_{\vec{k}_j} + 1) \Delta(\vec{k}-\vec{k}') \delta_{jj}, \quad (2.16b)$$

onde

$$\bar{n}_{\vec{k}_j} \equiv (e^{\beta \hbar \omega(\vec{k}_j)} - 1)^{-1}, \quad (2.17)$$

e

$$\beta \equiv (k_B T)^{-1}.$$

Os operadores de criação e aniquilação possuem as seguintes propriedades:

$$a_{\vec{k}_j}^+ |n(\vec{k}_j)\rangle = \sqrt{n(\vec{k}_j)+1} |n(\vec{k}_j)+1\rangle, \quad (2.18a)$$

$$a_{\vec{k}_j} |n(\vec{k}_j)\rangle = \sqrt{n(\vec{k}_j)} |n(\vec{k}_j)-1\rangle. \quad (2.18b)$$

Uma vez que o conjunto $\{|n(\vec{k}_j)\rangle\}$ de autoestados é or-

tonormal, segue das Eqs. (2.16a-b) que

$$\langle \xi_1 \xi_2 \dots \xi_{2n+1} \rangle = 0 \quad , \quad (2.19a)$$

$$\langle \xi_1 \xi_2 \dots \xi_{2n} \rangle \neq 0 \quad , \quad (2.19b)$$

onde

$$\xi_i = a_{\vec{k}_i j_i}^+ \quad \text{ou} \quad a_{\vec{k}_i j_i} \quad ,$$

$$i = 1, 2, \dots, 2n+1 \quad ,$$

sendo que n dos ξ_i 's são operadores de criação (aniquilação) e os restantes de aniquilação (criação).

As Eqs. (2.13a-b) também podem ser escritas como

$$Q(\vec{k}j) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(\vec{k}j)}} [a_{\vec{k}j} + a_{-\vec{k}j}^+] \quad , \quad (2.20a)$$

$$P(\vec{k}j) = -i\sqrt{\frac{\hbar\omega(\vec{k}j)}{2}} [a_{\vec{k}j} - a_{-\vec{k}j}^+] \quad , \quad (2.20b)$$

onde foram utilizadas as Eqs. (2.9a-b).

Os operadores

$$A_{\vec{k}j} \equiv a_{\vec{k}j} + a_{-\vec{k}j}^+ = A_{-\vec{k}j}^+ \quad , \quad (2.21a)$$

$$B_{\vec{k}j} \equiv a_{\vec{k}j} - a_{-\vec{k}j}^+ = -B_{-\vec{k}j}^+ \quad , \quad (2.21b)$$

conhecidos como operador campo de fonon e operador momento de fo

non, respectivamente, são de grande importância na descrição de cristais anarmônicos.

Substituindo as definições (2.21a-b) nas Eqs. (2.20a-b) encontramos

$$Q(\vec{k}j) = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega(\vec{k}j)}} A_{\vec{k}j} \quad , \quad (2.22a)$$

$$P(\vec{k}j) = -i \sqrt{\frac{\hbar\omega(\vec{k}j)}{2}} B_{\vec{k}j} \quad . \quad (2.22b)$$

Por sua vez, a substituição destas no hamiltoniano (2.10) produz

$$H = \frac{1}{4} \sum_{\vec{k}j} \hbar\omega(\vec{k}j) [A_{\vec{k}j}^+ A_{\vec{k}j} + B_{\vec{k}j}^+ B_{\vec{k}j}] \quad ,$$

e nas expansões (2.7a-b) produz

$$u_{\alpha}(\ell s) = \sqrt{\frac{\hbar}{2NM_s}} \sum_{\vec{k}j} \frac{e_{\alpha}(s|\vec{k}j)}{\sqrt{\omega(\vec{k}j)}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_O(\ell)} A_{\vec{k}j} \quad (2.23a)$$

$$P_{\alpha}(\ell s) = -i \sqrt{\frac{\hbar M_s}{2N}} \sum_{\vec{k}j} \sqrt{\omega(\vec{k}j)} e_{\alpha}(s|\vec{k}j) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_O(\ell)} B_{\vec{k}j} \quad . \quad (2.23b)$$

Através das Eqs. (2.12a-c) e (2.22a-b) podemos mostrar que

$$[A_{\vec{k}j}, A_{\vec{k}'j'}] = [B_{\vec{k}j}, B_{\vec{k}'j'}] = 0 \quad , \quad (2.24a)$$

$$[A_{\vec{k}j}, B_{\vec{k}'j'}^+] = [B_{\vec{k}j}, A_{\vec{k}'j'}^+] = 2\Delta(\vec{k}-\vec{k}') \delta_{jj'}, \quad (2.24b)$$

2.2. Dinâmica de Cristais Anarmônicos

O formalismo da dinâmica dos cristais harmônicos pode ser estendido para os cristais *anarmônicos* considerando os termos de ordem superior aos de segunda ordem no deslocamento na expansão (2.5).

Neste caso, temos

$$H = H_0 + H_1$$

onde

$$H_0 = \sum_{\ell s \alpha} \frac{P_{\ell s}^2}{2} + \frac{1}{2!} \sum_{\ell s \alpha} \sum_{\ell' s' \alpha'} \phi_{\alpha \alpha'}(\ell s; \ell' s') \cdot u_{\alpha}(\ell s) u_{\alpha'}(\ell' s'),$$

$$H_1 = \frac{1}{3!} \sum_{\ell_1 s_1 \alpha_1} \sum_{\ell_2 s_2 \alpha_2} \sum_{\ell_3 s_3 \alpha_3} \phi_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3}(\ell_1 s_1; \ell_2 s_2; \ell_3 s_3) \cdot u_{\alpha_1}(\ell_1 s_1) u_{\alpha_2}(\ell_2 s_2) u_{\alpha_3}(\ell_3 s_3)$$

$$+ \frac{1}{4!} \sum_{\ell_1 s_1 \alpha_1} \sum_{\ell_2 s_2 \alpha_2} \sum_{\ell_3 s_3 \alpha_3} \sum_{\ell_4 s_4 \alpha_4} \phi_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4}(\ell_1 s_1; \ell_2 s_2; \ell_3 s_3; \ell_4 s_4) \times$$

$$\times u_{\alpha_1}(\ell_1 s_1) u_{\alpha_2}(\ell_2 s_2) u_{\alpha_3}(\ell_3 s_3) u_{\alpha_4}(\ell_4 s_4).$$

A substituição das Eqs. (2.23a-b) em H_0 e H_1 produz⁽²⁰⁾

$$H_0 = \frac{1}{4} \sum_k \hbar \omega(k) [A_k^+ A_k + B_k^+ B_k] \quad (2.25)$$

$$H_1 = \sum_{k_1 k_2 k_3} V^{(3)}(k_1; k_2; k_3) A_{k_1} A_{k_2} A_{k_3} + \\ + \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} V^{(4)}(k_1; k_2; k_3; k_4) A_{k_1} A_{k_2} A_{k_3} A_{k_4} \quad , \quad (2.26)$$

onde abreviamos $k \equiv (\vec{k}j)$.

Os termos $V^{(3)}(k_1; k_2; k_3)$ e $V^{(4)}(k_1; k_2; k_3; k_4)$ são definidos por

$$V^{(3)}(k_1; k_2; k_3) \equiv \left\{ \frac{1}{3!} N \sqrt{\left(\frac{\hbar}{2N}\right)^3} \frac{1}{\sqrt{\omega(k_1)\omega(k_2)\omega(k_3)}} \right. \\ \times \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3} \sum_{\ell_1 \ell_2 \ell_3} \sum_{s_1 s_2 s_3} \frac{e_{\alpha_1}(s_1|k_1) e_{\alpha_2}(s_2|k_2)}{\sqrt{M_{s_1} M_{s_2} M_{s_3}}} \times \\ \times e_{\alpha_3}(s_3|k_3) \phi_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3}(\ell_1 s_1; \ell_2 s_2; \ell_3 s_3) \times \\ \times e^{i[\vec{k}_1 \cdot \vec{R}_O(\ell_1) + \vec{k}_2 \cdot \vec{R}_O(\ell_2) + \vec{k}_3 \cdot \vec{R}_O(\ell_3)]} \times \\ \times \Delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2) \quad ,$$

$$V^{(4)}(k_1; k_2; k_3; k_4) \equiv \left\{ \frac{1}{4!} N \sqrt{\left(\frac{\hbar}{2N}\right)^4} \frac{1}{\sqrt{\omega(k_1)\omega(k_2)\omega(k_3)\omega(k_4)}} \right. \times \\ \times \sum_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4} \sum_{\ell_1 \ell_2 \ell_3 \ell_4} \sum_{s_1 s_2 s_3 s_4} e_{\alpha_1}(s_1|k_1) \times \\ \times \frac{e_{\alpha_2}(s_2|k_2) e_{\alpha_3}(s_3|k_3) e_{\alpha_4}(s_4|k_4)}{\sqrt{M_{s_1} M_{s_2} M_{s_3} M_{s_4}}} \times$$

$$\begin{aligned}
& \times \phi_{\alpha_1 \alpha_2 \alpha_3 \alpha_4}(\ell_1 s_1; \ell_2 s_2; \ell_3 s_3; \ell_4 s_4) \times \\
& \times e^{i[\vec{k}_1 \cdot \vec{R}_0(\ell_1) + \vec{k}_2 \cdot \vec{R}_0(\ell_2) + \vec{k}_3 \cdot \vec{R}_0(\ell_3) + \vec{k}_4 \cdot \vec{R}_0(\ell_4)]} \times \\
& \times \Delta(\vec{k}_1 + \vec{k}_2 + \vec{k}_3 + \vec{k}_4)
\end{aligned}$$

A dinâmica dos cristais anarmônicos pode então ser descrita pelos operadores A_k e B_k . As equações de movimento destes operadores podem ser obtidas de acordo com as definições:

$$\dot{A}_k \equiv \frac{1}{i\hbar} [A_k, H] ,$$

$$\dot{B}_k \equiv \frac{1}{i\hbar} [B_k, H] .$$

As Eqs. (2.24a-b), (2.25) e (2.26) conduzem às seguintes equações de movimento

$$\dot{A}_k = -i\omega(k) B_k , \quad (2.27a)$$

$$\begin{aligned}
\dot{B}_k = & -i\left[\omega(k) A_k + \frac{6}{\hbar} \sum_{k_1 k_2} V^{(3)}(-k; k_1; k_2) A_{k_1} A_{k_2} + \right. \\
& \left. + \frac{8}{\hbar} \sum_{k_1 k_2 k_3} V^{(4)}(-k; k_1; k_2; k_3) A_{k_1} A_{k_2} A_{k_3} \right] . \quad (2.27b)
\end{aligned}$$

Estas equações serão muito úteis no cálculo dos produtos escalares entre as variáveis dinâmicas que especificaremos na próxima Seção.

2.3. Densidades Conservadas

No contexto do formalismo de Mori⁽¹⁴⁾, construiremos um conjunto de variáveis dinâmicas a partir de *densidades conservadas*, de tal maneira que possamos utilizar a aproximação markoviana discutida na Seção (1.2).

A densidade conservada $A(\vec{r}, t)$ deve satisfazer a lei de conservação:

$$\frac{\partial}{\partial t} A(\vec{r}, t) + \vec{\nabla} \cdot \vec{J}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.28)$$

ou equivalentemente

$$\dot{A}_{\vec{q}}(t) + i\vec{q} \cdot \vec{J}_{\vec{q}}(t) = 0 \quad ,$$

onde $\vec{J}_{\vec{q}}(t)$ é a componente de Fourier do fluxo $\vec{J}(\vec{r}, t)$ correspondente a $A(\vec{r}, t)$:

$$A_{\vec{q}}(t) \equiv \int_V A(\vec{r}, t) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3r \quad ,$$

$$\vec{J}_{\vec{q}}(t) \equiv \int_V \vec{J}(\vec{r}, t) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3r \quad ,$$

e V é o volume do sistema.

Frequentemente escreve-se uma densidade local $A(\vec{r}, t)$ na forma⁽²¹⁾

$$A(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \sum_i \{a(\vec{r}_i(t), \vec{p}_i(t)), \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))\} \quad ,$$

onde $a(\vec{r}_i(t); \vec{p}_i(t))$ representa alguma propriedade molecular

ou atômica dependente da posição e do momento da i -ésima partícula do sistema. A presença do anti-comutador $\{, \}$ na última equação leva em conta o fato que $\vec{r}_i(t)$ e $\vec{p}_i(t)$ não comutam; a função delta indica o caráter discreto do meio.

Assim, podemos escrever a polarização local num cristal, devido ao movimento dos núcleos, como

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \sum_{\ell s} e_s \vec{u}(\ell s; t) \delta(\vec{r} - \vec{R}(\ell s; t)) \quad ,$$

onde e_s é a carga do s -ésimo núcleo.

O momento de dipolo elétrico total é

$$\int_V \vec{P}(\vec{r}, t) d^3r = \sum_{\ell s} e_s \vec{u}(\ell s; t) \quad .$$

Derivando ambos os lados com relação ao tempo obtemos

$$\frac{d}{dt} \int_V \vec{P}(\vec{r}, t) d^3r = \vec{I}(t) \quad ,$$

onde

$$\vec{I}(t) \equiv \sum_{\ell s} e_s \dot{\vec{R}}(\ell s; t) = \sum_{\ell s} e_s \dot{\vec{u}}(\ell s; t) \quad ,$$

pois $\vec{R}_0(\ell s)$ é um vetor fixo. Em se tratando de um material dielétrico, a corrente de carga total $\vec{I}(t) \equiv 0$. Portanto

$$\frac{d}{dt} \int_V \vec{P}(\vec{r}, t) d^3r = 0 \quad ,$$

isto é, o momento de dipolo total é conservado. Isto significa que $\vec{P}(\vec{r}, t)$ satisfaz a Eq. (2.28).

Agora, consideremos $\vec{E}(\vec{r}, t)$ um campo elétrico externo aplicado ao cristal tendo a forma

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \hat{e} E e^{i(\omega t - \vec{q} \cdot \vec{r})}$$

onde \hat{e} é um vetor unitário na direção do campo.

A energia de interação resultante do acoplamento entre o campo elétrico externo e a polarização local pode ser expressa como

$$\begin{aligned} H_{\text{int}}(t) &= - \int_V \vec{P}(\vec{r}) \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) d^3r \\ &= - \left[\sum_{\ell s} e_s \hat{e} \cdot \vec{u}(\ell s) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}(\ell s)} \right] E e^{i\omega t} \end{aligned}$$

onde

$$\vec{P}(\vec{r}) \equiv \vec{P}(\vec{r}, 0)$$

Consequentemente, de acordo com a teoria de resposta linear⁽¹⁹⁾, a função de correlação relevante será

$$\langle P_{\vec{q}}(t); P_{\vec{q}}^+ \rangle \equiv \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle e^{\lambda H_{P_{\vec{q}}}}(t) e^{-\lambda H_{P_{\vec{q}}^+}} \rangle d\lambda \quad (2.29a)$$

onde

$$P_{\vec{q}} \equiv \sum_{\ell s} e_s \hat{e} \cdot \vec{u}(\ell s) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}(\ell s)} \quad (2.29b)$$

é a projeção da componente de Fourier da polarização local na direção do campo.

A energia cinética (2.1) e os termos resultantes da expansão (2.2) satisfazem as equações⁽²¹⁾

$$T = \sum_{\ell s \alpha} \frac{1}{2} \frac{\partial T}{\partial P_{\alpha}(\ell s)} P_{\alpha}(\ell s) \equiv \sum_{\ell s} T(\ell s) \quad , \quad (2.30a)$$

$$\phi_n = \sum_{\ell s \alpha} \frac{1}{n} \frac{\partial \phi_n}{\partial u_{\alpha}(\ell s)} u_{\alpha}(\ell s) \equiv \sum_{\ell s} \phi_n(\ell s) \quad , \quad (2.30b)$$

onde

$$\begin{aligned} \phi_n \equiv & \frac{1}{n!} \sum_{\ell_1 s_1 \alpha_1} \dots \sum_{\ell_n s_n \alpha_n} \phi_{\alpha_1 \dots \alpha_n}(\ell_1 s_1; \dots; \ell_n s_n) \times \\ & \times u_{\alpha_1}(\ell_1 s_1) \dots u_{\alpha_n}(\ell_n s_n) \quad . \end{aligned}$$

Analogamente à polarização local, podemos escrever para a densidade de energia local:

$$H(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \sum_{\ell s} \{ [T(\ell s; t) + \sum_n \phi_n(\ell s; t)] , \delta(\vec{r} - \vec{R}(\ell s; t)) \} \quad .$$

A energia total dos núcleos é conservada:

$$\frac{d}{dt} \int_V H(\vec{r}, t) d^3 r = 0 \quad .$$

A componente de Fourier da densidade de energia local é

$$H_{\vec{q}} \equiv \frac{1}{2} \sum_{\ell s} \{ [T(\ell s) + \sum_n \phi_n(\ell s)] , e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}(\ell s)} \} \quad . \quad (2.31)$$

Para finalizar esta seção, escreveremos $P_{\vec{q}}$ e $H_{\vec{q}}$ em função dos operadores A_k e B_k .

Substituindo a Eq. (2.23a) na Eq. (2.29) obtemos

$$P_{\vec{q}} = \sum_k \gamma_k(\vec{q}) A_k \quad , \quad (2.32a)$$

onde

$$\gamma_k(\vec{q}) \equiv \sqrt{\frac{\hbar}{2N}} \sum_{\ell s} \frac{e_s}{\sqrt{M_s}} \frac{\hat{\epsilon} \cdot \hat{e}(s|k)}{\sqrt{\omega(k)}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_0(\ell)} \times \\ \times e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}(\ell s)} \quad . \quad (2.32b)$$

Substituindo as Eqs. (2.23a-b) na Eq. (2.31), e efetuando manipulações algébricas, encontramos⁽²¹⁾

$$H_{\vec{q}} = T_{\vec{q}} + \sum_{n=2}^4 \phi_{\vec{q}}^{(n)} \quad , \quad (2.33a)$$

onde

$$T_{\vec{q}} \equiv \frac{1}{8} \sum_{kk'} \hbar \omega(k') \{ \lambda_{kk'}(\vec{q}) , B_k^+ B_{k'} \} \quad , \quad (2.33b)$$

$$\phi_{\vec{q}}^{(2)} \equiv \frac{1}{4} \sum_{kk'} \lambda_{kk'}(\vec{q}) \hbar \omega(k') A_k^+ A_{k'} \quad , \quad (2.33c)$$

$$\phi_{\vec{q}}^{(3)} \equiv \sum_{kk'} \sum_{k_2 k_3} \lambda_{kk'}(\vec{q}) v^{(3)}(k; k_2; k_3) A_k^+ A_{k_2} A_{k_3} \quad (2.33d)$$

$$\phi_{\vec{q}}^{(4)} \equiv \sum_{kk'} \sum_{k_2 k_3 k_4} \lambda_{kk'}(\vec{q}) v^{(4)}(k; k_2; k_3; k_4) A_k A_{k_2} A_{k_3} A_{k_4} \quad (2.33e)$$

$$\lambda_{kk'}(\vec{q}) \equiv \frac{1}{N} \sqrt{\frac{\omega(k)}{\omega(k')}} \sum_{\ell s} [\hat{e}(s|k) \cdot \hat{e}(s|k') e^{-i(\vec{k}-\vec{k}') \cdot \vec{R}_0(\ell)}] \times$$

$$\times e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}(\ell s)} \quad (2.33f)$$

As variáveis $P_{\vec{q}}$ e $H_{\vec{q}}$ escritas nesta forma serão muito úteis para o cálculo dos produtos escalares.

2.4. Escolha das Variáveis

Das Eqs. (2.29b) e (2.31), notamos que as variáveis $P_{\vec{q}}$ e $H_{\vec{q}}$ estão ligadas com quantidades microscópicas, o momento de dipolo elétrico e a energia de cada núcleo respectivamente. Porém, no limite de longos comprimentos de onda, isto é, $\vec{q} \rightarrow 0$, $P_{\vec{q}}$ e $H_{\vec{q}}$ tornam-se variáveis macroscópicas, momento de dipolo elétrico e energia totais, respectivamente. Assim sendo, o nosso ponto de partida para a escolha do conjunto de variáveis será a *termodinâmica*, uma vez que esta é uma teoria que lida com variáveis estritamente macroscópicas.

Começamos considerando um cristal na presença de um campo elétrico externo estático e uniforme de intensidade E . Denotaremos por P a projeção do momento de dipolo elétrico total na direção do campo. Desprezaremos as variações de volume e pressão no cristal supondo que estas são menos importantes que as variações em P e E . Assim, por exemplo, quando escrevemos C_P para o calor específico a polarização constante,

significa que o volume também é mantido constante.

A matriz densidade do sistema acoplado campo externo-cristal é dada por

$$\rho = \frac{e^{\beta(EP-H)}}{Z} \quad ,$$

onde

$$Z \equiv \text{Tr} [e^{\beta(EP-H)}]$$

é a função de partição.

Por definição

$$\bar{P} \equiv \text{Tr} [\rho P] \quad ,$$

onde a barra sobre P indica o seu valor médio.

Usando o resultado

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial E}\right)_T = \beta Z \bar{P} \quad , \quad (2.34)$$

encontramos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial E}\right)_T &= \beta (\overline{P^2 - \bar{P}^2}) = \beta \overline{(\bar{P} - P)^2} \\ &\equiv \beta \langle P; P \rangle \quad . \end{aligned} \quad (2.35)$$

No Apêndice A mostramos que a definição acima é idêntica à definição (2.29a) no contexto da teoria de resposta linear.

Novamente usando a Eq. (2.34) obtemos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial E}\right)_T &= \beta (\overline{PH} - \bar{P}\bar{H}) \\ &\equiv \beta \langle P; H \rangle \end{aligned} \quad (2.36)$$

Analogamente, usando o resultado

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \beta}\right)_E = E\bar{P} - \bar{H} \quad ,$$

encontramos

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial \beta}\right)_E &= E(\overline{P^2} - \bar{P}^2) - (\overline{PH} - \bar{P}\bar{H}) \\ &= E\langle P; P \rangle - \langle P; H \rangle \end{aligned} \quad (2.37)$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial \beta}\right)_E &= E(\overline{PH} - \bar{P}\bar{H}) - (\overline{H^2} - \bar{H}^2) \\ &= E\langle P; H \rangle - \langle H; H \rangle \end{aligned} \quad (2.38)$$

Substituindo as Eqs. (2.35-38) na identidade⁽²²⁾

$$\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial \beta}\right)_P = \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial \beta}\right)_E - \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial E}\right)_T \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial \beta}\right)_E \left[\left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial E}\right)_T\right]^{-1} \quad ,$$

obtemos

$$\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial \beta}\right)_P = \frac{\langle P; H \rangle^2}{\langle P; P \rangle} - \langle H; H \rangle \quad (2.39)$$

Mas

$$\left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial \beta}\right)_P = \frac{\partial T}{\partial \beta} \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T}\right)_P = -K_B T^2 C_P \quad (2.40)$$

onde

$$C_P \equiv \left(\frac{\partial \bar{H}}{\partial T}\right)_P$$

é o calor específico a polarização constante.

Combinando as Eqs. (2.39) e (2.40) obtemos

$$C_P = \left[\langle H; H \rangle - \frac{\langle P; H \rangle^2}{\langle P; P \rangle} \right] (K_B T^2)^{-1} \quad (2.41)$$

Este resultado será muito importante para os nossos propósitos.

As equações termodinâmicas utilizadas acima para a descrição de processos termodinâmicos são válidas somente com a hipótese fundamental de que estes processos são reversíveis ou quase-estáticos. Entretanto, todos os processos termodinâmicos que ocorrem na natureza são irreversíveis (para maiores detalhes a respeito desta e das seguintes colocações ver Ref. 23).

Em geral, os processos irreversíveis são acompanhados por mecanismos de dissipação de energia, que resultam na transformação de uma forma de energia em outra.

Devemos então especificar quais são os mecanismos de dissipação de energia e a forma como estes serão considerados na escolha do conjunto de variáveis dinâmicas.

De acordo com a visão termodinâmica que estamos adotando, duas formas de energia devem ser consideradas, a saber, *mecânica* e *térmica*.

Com a finalidade de compreendermos melhor os mecanismos de dissipação de energia luminosa num meio material to-

memos um exemplo bastante comum e facilmente observável. Ao encostarmos o dedo numa lâmpada acesa sentiremos o vidro mais quente do que se esta estivesse apagada. Isto significa que parte da energia luminosa que penetra num meio material é convertida em energia térmica.

Agora voltemos ao caso da interação de um campo elétrico externo com os momentos de dipolo elétrico da rede cristalina tratada na seção anterior. A energia do campo transferida aos momentos de dipolo elétrico tende a aumentar as amplitudes de vibração dos mesmos. Assim, os momentos de dipolo elétrico excitados se aproximam mais dos seus vizinhos de maneira que, por repulsão eletrostática entre os núcleos, as amplitudes de vibração dos vizinhos também aumentarão. Então, é razoável pensarmos que a energia do campo elétrico externo convertida em energia térmica se propaga no cristal através do movimento vibracional dos momentos de dipolo elétrico. Este mecanismo de dissipação de energia térmica leva o nome de *difusão de calor*.

Se o meio no qual um momento de dipolo elétrico está inserido interage com este, isto é, se os momentos de dipolo interagem uns com os outros, podemos tratar estes como osciladores harmônicos amortecidos. Assim, a energia mecânica pode ser dissipada se atribuirmos ao meio a existência de *fricção interna* (viscosidade).

Resumindo: consideramos dois mecanismos de dissipação de energia, a saber, difusão de calor e fricção interna.

Passaremos agora a considerar formas analíticas para estes mecanismos de dissipação de energia na escolha do conjunto de variáveis dinâmicas.

A hipótese fundamental que faremos é que o resultado

(2.41) continua válido⁽¹⁵⁾ se tomarmos as variáveis P e H dependentes de \vec{q} , sem perder de vista que estamos interessados no limite de longos comprimentos de onda. Assim, podemos escrever

$$C_P(q) = \left[\langle H_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle - \frac{|\langle P_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle|^2}{\langle P_{\vec{q}}; P_{\vec{q}}^+ \rangle} \right] (K_B T^2)^{-1} \quad (2.42)$$

Esta equação pode ser reescrita como

$$\frac{K_B T^2}{C_P(q)} = \left[\langle H_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle - \frac{|\langle P_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle|^2}{\langle P_{\vec{q}}; P_{\vec{q}}^+ \rangle} \right] [C_P(q)]^{-2} \quad (2.43a)$$

$$\equiv \langle T_{\vec{q}}; T_{\vec{q}}^+ \rangle, \quad (2.43b)$$

onde $T_{\vec{q}}$ é uma variável definida em seguida. Uma vez que o lado direito da Eq. (2.43a) depende apenas das variáveis $P_{\vec{q}}$ e $H_{\vec{q}}$ é razoável supormos

$$T_{\vec{q}} = a(q)P_{\vec{q}} + b(q)H_{\vec{q}}.$$

Substituindo isto na Eq. (2.43b), por comparação, facilmente encontramos

$$a(q) = \mp \frac{\langle P_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle}{\langle P_{\vec{q}}; P_{\vec{q}}^+ \rangle} [C_P(q)]^{-1},$$

$$b(q) = \pm \frac{1}{C_P(q)}.$$

Arbitrariamente escolhemos

$$T_{\vec{q}} = \left[H_{\vec{q}} - \frac{\langle P_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle}{\langle P_{\vec{q}}; P_{\vec{q}}^+ \rangle} P_{\vec{q}} \right] [C_P(q)]^{-1} \quad (2.44)$$

Existe uma relação termodinâmica entre flutuações em temperatura e o calor específico a volume constante que é análoga à Eq. (2.43a), a saber, ⁽²⁴⁾

$$\langle (\Delta T)^2 \rangle = \frac{K_B T^2}{C_V}$$

Assim podemos pensar em $T_{\vec{q}}$ como sendo a componente de Fourier da temperatura local.

A Eq. (2.44) também pode ser escrita como

$$C_P(q) T_{\vec{q}} + \frac{\langle P_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle}{\langle P_{\vec{q}}; P_{\vec{q}}^+ \rangle} P_{\vec{q}} = H_{\vec{q}}$$

Derivando ambos os lados com relação ao tempo obtemos

$$C_P(q) \dot{T}_{\vec{q}} + \frac{\langle P_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle}{\langle P_{\vec{q}}; P_{\vec{q}}^+ \rangle} \dot{P}_{\vec{q}} = -i\vec{q} \cdot \vec{\epsilon}_{\vec{q}}$$

onde $\vec{\epsilon}_{\vec{q}}$ é a componente de Fourier do fluxo correspondente a $H(\vec{r}, t)$. Esta equação nos lembra uma equação de difusão de calor ⁽²³⁾. Esta é uma razão a mais para identificarmos $T_{\vec{q}}$ como sendo a componente de Fourier da temperatura local.

Assim, levaremos em conta a difusão de calor incluindo $T_{\vec{q}}$ no conjunto de variáveis dinâmicas.

Devido à interpretação mencionada na Introdução, a saber, que as polarizações locais são afetadas pelas flutuações

em temperatura, incluiremos $P_{\vec{q}}$ no conjunto de variáveis dinâmicas. Além disso, $P_{\vec{q}}$ é a variável com a qual o campo externo se acopla e, pela teoria de resposta linear, a dissipação de energia do campo no cristal será dada pela função de correlação desta variável.

Da mecânica elementar, sabemos que a forma analítica mais simples de força de atrito que se opõe ao movimento de um corpo é proporcional à sua velocidade. Uma vez que $P_{\vec{q}}$ está relacionado com os deslocamentos dos núcleos, $\dot{P}_{\vec{q}}$ estará relacionado com as velocidades dos mesmos. Assim, levaremos em conta a fricção interna incluindo $\dot{P}_{\vec{q}}$ no conjunto de variáveis dinâmicas.

O formalismo de Mori então será aplicado à seguinte matriz coluna

$$A \equiv \begin{bmatrix} P_{\vec{q}} \\ \dot{P}_{\vec{q}} \\ T_{\vec{q}} \end{bmatrix} \quad . \quad (2.45)$$

CAPÍTULO 3

O FATOR DE ESTRUTURA PELO FORMALISMO DE MORI

3.1. Preliminares

A conexão entre a teoria de resposta linear⁽¹⁹⁾ e o formalismo de Mori⁽¹⁴⁾ é feita através da seguinte definição do produto escalar entre duas variáveis dinâmicas arbitrárias do espaço de Hilbert:

$$\langle F; G^+ \rangle \equiv \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle e^{\lambda H} F e^{-\lambda H} G^+ \rangle d\lambda, \quad (3.1)$$

onde $\langle \rangle$ é definida pela Eq. (1.23).

Esta definição satisfaz as propriedades (1.1a-b) do produto escalar.

Consideremos o seguinte operador

$$\xi(\lambda) \equiv e^{\lambda H} [F, e^{-\lambda H}]$$

Derivando ambos os lados com relação a λ , e integrando o resultado de 0 a β encontramos a chamada identidade de Kubo⁽¹⁹⁾:

$$\begin{aligned} [F, e^{-\beta H}] &= e^{-\beta H} \int_0^\beta e^{\lambda H} [H, F] e^{-\lambda H} d\lambda \\ &= -i\hbar e^{-\beta H} \int_0^\beta e^{\lambda H} \dot{F} e^{-\lambda H} d\lambda. \end{aligned}$$

Multiplicando ambos os lados desta identidade por

G^+ e tomando a média térmica obtemos

$$\langle [F, G^+] \rangle = i\beta\hbar \langle \dot{F}; G^+ \rangle \quad . \quad (3.2)$$

Esta é uma importante propriedade do produto escalar (3.1).

Se F e G são duas variáveis com propriedades definidas de simetria sob reversão do tempo⁽¹⁷⁾, isto é,

$$\begin{aligned} F &\rightarrow \epsilon_F F \quad , \\ G &\rightarrow \epsilon_G G \quad , \quad \text{quando } t \rightarrow -t \quad , \end{aligned}$$

então

$$\langle F; G^+ \rangle = \epsilon_F \epsilon_G \langle F; G^+ \rangle \quad , \quad (3.3)$$

onde $\epsilon_F, \epsilon_G = \pm 1$ são as assinaturas de F e G sob reversão do tempo.

Se F tem assinatura par, $\epsilon_F = +1$, e G ímpar, $\epsilon_G = -1$, então $\langle F; G^+ \rangle \equiv 0$. Este é o caso dos deslocamentos $u_\alpha(\ell s)$ e dos momentos $P_\alpha(\ell s)$ ⁽²⁵⁾.

3.2. A Matriz de Frequências

Os deslocamentos $u_\alpha(\ell s)$ tem assinatura par sob reversão do tempo e os momentos $P_\alpha(\ell s)$ ímpar, logo

$$P_{\vec{q}} \rightarrow P_{-\vec{q}} \quad ,$$

$$\dot{\vec{p}}_{\vec{q}} \rightarrow -\dot{\vec{p}}_{\vec{q}} \quad ,$$

$$H_{\vec{q}} \rightarrow H_{\vec{q}} \quad , \quad \text{quando } t \rightarrow -t.$$

Então, de acordo com a Eq. (3.3) temos

$$\langle \vec{p}_{\vec{q}}; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle = 0$$

$$\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle = 0$$

Consequentemente, da definição (2.44) para $T_{\vec{q}}$ segue que

$$\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; T_{\vec{q}}^+ \rangle = [\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle - \frac{\langle \vec{p}_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle}{\langle \vec{p}_{\vec{q}}; \vec{p}_{\vec{q}}^+ \rangle} \langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \vec{p}_{\vec{q}}^+ \rangle] [C_P(q)]^{-1} = 0 \quad ,$$

$$\langle \vec{p}_{\vec{q}}; T_{\vec{q}}^+ \rangle = [\langle \vec{p}_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle - \frac{\langle \vec{p}_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle}{\langle \vec{p}_{\vec{q}}; \vec{p}_{\vec{q}}^+ \rangle} \langle \vec{p}_{\vec{q}}; \vec{p}_{\vec{q}}^+ \rangle] [C_P(q)]^{-1} = 0 \quad .$$

Em outras palavras, $\vec{p}_{\vec{q}}$, $\dot{\vec{p}}_{\vec{q}}$ e $T_{\vec{q}}$ formam um conjunto de variáveis ortogonais. Assim, da Eq. (2.45), temos

$$(A, A^*) = \begin{bmatrix} \langle \vec{p}_{\vec{q}}; \vec{p}_{\vec{q}}^+ \rangle & 0 & 0 \\ 0 & \langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle & 0 \\ 0 & 0 & \langle T_{\vec{q}}; T_{\vec{q}}^+ \rangle \end{bmatrix} \quad ,$$

ou

$$(A, A^*)^{-1} = \begin{bmatrix} \langle \vec{P}_{\vec{q}}; \vec{P}_{\vec{q}}^+ \rangle^{-1} & 0 & 0 \\ 0 & \langle \vec{P}_{\vec{q}}; \vec{P}_{\vec{q}}^+ \rangle^{-1} & 0 \\ 0 & 0 & \langle \vec{T}_{\vec{q}}; \vec{T}_{\vec{q}}^+ \rangle^{-1} \end{bmatrix} \quad (3.4)$$

Também temos

$$(\dot{A}, A^*) = \begin{bmatrix} 0 & \langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}^+ \rangle & 0 \\ -\langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}^+ \rangle & 0 & -\langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{T}}_{\vec{q}}^+ \rangle \\ 0 & \langle \dot{\vec{T}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}^+ \rangle & 0 \end{bmatrix}, \quad (3.5)$$

onde usamos a seguinte propriedade do produto escalar:

$$\langle \dot{\vec{F}}; \vec{G}^+ \rangle = - \langle \vec{F}; \dot{\vec{G}}^+ \rangle$$

Por definição

$$i\Omega \equiv (\dot{A}, A^*) \cdot (A, A^*)^{-1}$$

Então, das Eqs. (3.4) e (3.5) encontramos

$$i\Omega = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -\Omega_0^2(q) & 0 & \frac{C_P(q)}{K_B T^2} \langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{T}}_{\vec{q}}^+ \rangle \\ 0 & \frac{\langle \dot{\vec{T}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}^+ \rangle}{\langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}^+ \rangle} & 0 \end{bmatrix}, \quad (3.6)$$

onde usamos a Eq. (2.43b), e

$$\Omega_0^2(q) \equiv \frac{\langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}^+ \rangle}{\langle \vec{P}_{\vec{q}}; \vec{P}_{\vec{q}}^+ \rangle} \quad (3.7)$$

3.3. A Matriz Função Memória

De acordo com a definição (1.4) do operador de projeção, podemos escrever

$$(1-P_0)iLA = (1-P_0)\dot{A} = \dot{A} - i\Omega.A$$

Substituindo a Eq. (3.6) nesta equação teremos

$$(1-P_0)iLA = \begin{bmatrix} 0 \\ \ddot{\vec{P}}_{\vec{q}} + \Omega_0^2(q) \vec{P}_{\vec{q}} + \frac{C_P(q)}{K_B T^2} \langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{T}}_{\vec{q}}^+ \rangle \vec{T}_{\vec{q}} \\ \dot{\vec{T}}_{\vec{q}} - \frac{\langle \dot{\vec{T}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}^+ \rangle}{\langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}^+ \rangle} \dot{\vec{P}}_{\vec{q}} \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

Agora, recorremos à discussão da Seção (2.3) a respeito da conservação do momento de dipolo elétrico e da energia totais. Denotaremos por $\vec{\tau}_{\vec{q}}$, $\vec{\sigma}_{\vec{q}}$ e $\vec{\theta}_{\vec{q}}$ as componentes de Fourier dos fluxos associados às variáveis $\vec{P}_{\vec{q}}$, $\dot{\vec{P}}_{\vec{q}}$ e $H_{\vec{q}}$ respectivamente:

$$\dot{\vec{P}}_{\vec{q}} + i\vec{q} \cdot \vec{\tau}_{\vec{q}} = 0$$

$$\ddot{\vec{p}}_{\vec{q}} + i\vec{q} \cdot \vec{\sigma}_{\vec{q}} = 0 \quad ,$$

$$\dot{\vec{H}}_{\vec{q}} + i\vec{q} \cdot \vec{\theta}_{\vec{q}} = 0 \quad .$$

Definindo um novo fluxo

$$-i\vec{q} \cdot \hat{\vec{\sigma}}_{\vec{q}} \equiv -i\vec{q} \cdot \vec{\sigma}_{\vec{q}} + \Omega_0^2(q) \vec{p}_{\vec{q}} + \frac{C_P(q)}{K_B T^2} \langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}} ; \dot{\vec{T}}_{\vec{q}}^+ \rangle \vec{T}_{\vec{q}} \quad , \quad (3.9)$$

o segundo elemento da matriz coluna (3.8) será $-i\vec{q} \cdot \hat{\vec{\sigma}}_{\vec{q}}$.

Da Eq. (2.44) obtemos

$$\dot{\vec{T}}_{\vec{q}} - \frac{\langle \dot{\vec{T}}_{\vec{q}} ; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle}{\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}} ; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle} \dot{\vec{p}}_{\vec{q}} = \left[\dot{\vec{H}}_{\vec{q}} - \frac{\langle \dot{\vec{H}}_{\vec{q}} ; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle}{\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}} ; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle} \vec{p}_{\vec{q}} \right] [C_P(q)^{-1}]$$

Assim, analogamente à Eq. (3.9), podemos definir um novo fluxo

$$-i\vec{q} \cdot \hat{\vec{\theta}}_{\vec{q}} \equiv -i\vec{q} \cdot \vec{\theta}_{\vec{q}} - \frac{\langle \dot{\vec{H}}_{\vec{q}} ; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle}{\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}} ; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle} \vec{p}_{\vec{q}} \quad , \quad (3.10)$$

e o terceiro elemento da matriz coluna (3.8) será $-\frac{i\vec{q} \cdot \hat{\vec{\theta}}_{\vec{q}}}{C_P(q)}$.

Portanto, a matriz coluna força aleatória em termos dos novos fluxos, de acordo com a definição (1.15), terá a forma

$$f(t) = e^{(1-P_0)iLt} \begin{bmatrix} 0 \\ -i\vec{q} \cdot \hat{\vec{\sigma}}_{\vec{q}} \\ i\vec{q} \cdot \hat{\vec{\theta}}_{\vec{q}} \\ -\frac{i\vec{q} \cdot \hat{\vec{\theta}}_{\vec{q}}}{C_P(q)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ -i\vec{q} \cdot \hat{\vec{\sigma}}_{\vec{q}}(t) \\ i\vec{q} \cdot \hat{\vec{\theta}}_{\vec{q}}(t) \\ -\frac{i\vec{q} \cdot \hat{\vec{\theta}}_{\vec{q}}}{C_P(q)} \end{bmatrix} \quad .$$

Por definição

$$\varphi(t) \equiv (f(t), f^*) \cdot (A, A^*)^{-1} \quad .$$

Então, da Eq. (3.4) segue que a matriz-função memória, em termos das correlações entre os fluxos $\hat{\sigma}_{\vec{q}}^+$ e $\hat{\theta}_{\vec{q}}^+$, terá a forma

$$\varphi(t, q) = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & \varphi_{22}(t, q) & \varphi_{23}(t, q) \\ 0 & \varphi_{32}(t, q) & \varphi_{33}(t, q) \end{bmatrix} \quad (3.11)$$

onde

$$\varphi_{22}(t, q) \equiv \frac{\vec{q} \cdot \langle \hat{\sigma}_{\vec{q}}^+(t); \hat{\sigma}_{\vec{q}}^+ \rangle \cdot \vec{q}}{\langle \vec{p}_{\vec{q}}; \vec{p}_{\vec{q}}^+ \rangle} \quad ,$$

$$\varphi_{23}(t, q) \equiv \frac{C_P(q)}{K_B T^2} \vec{q} \cdot \langle \hat{\sigma}_{\vec{q}}^+(t); \hat{\theta}_{\vec{q}}^+ \rangle \cdot \vec{q} \quad ,$$

$$\varphi_{32}(t, q) \equiv \frac{\vec{q} \cdot \langle \hat{\theta}_{\vec{q}}^+(t); \hat{\sigma}_{\vec{q}}^+ \rangle \cdot \vec{q}}{C_P(q) \langle \vec{p}_{\vec{q}}; \vec{p}_{\vec{q}}^+ \rangle} \quad ,$$

$$\varphi_{33}(t, q) \equiv \frac{\vec{q} \cdot \langle \hat{\theta}_{\vec{q}}^+(t); \hat{\theta}_{\vec{q}}^+ \rangle \cdot \vec{q}}{K_B T^2 C_P(q)} \quad .$$

3.4. Expressão para $\chi(\omega, q)$

Aplicando a transformada de Laplace à Eq. (1.19)

obtemos

$$\tilde{C}(z) \cdot C^{-1}(0) = [z - i\Omega + \tilde{\varphi}(z)]^{-1} ,$$

com

$$C(0) \equiv (A, A^*)$$

Mas, das Eqs. (3.6) e (3.11) encontramos

$$z - i\Omega + \tilde{\varphi}(z) =$$

$$= \begin{bmatrix} z & -1 & 0 \\ \Omega_0^2(q) & z + \tilde{\varphi}_{22}(z, q) & \tilde{\varphi}_{23}(z, q) + \frac{C_P(q)}{K_B T^2} \langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{T}}_{\vec{q}}^+ \rangle \\ 0 & \tilde{\varphi}_{32}(z, q) - \frac{\langle \dot{\vec{T}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle}{\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle} & z + \tilde{\varphi}_{33}(z, q) \end{bmatrix} \quad (3.12)$$

onde

$$\tilde{\varphi}_{22}(z, q) \equiv \int_0^\infty \frac{\vec{q} \cdot \langle \hat{\vec{\sigma}}_{\vec{q}}(t); \hat{\vec{\sigma}}_{\vec{q}}^+ \rangle \cdot \vec{q}}{\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle} e^{-zt} dt , \quad (3.13a)$$

$$\tilde{\varphi}_{23}(z, q) \equiv \int_0^\infty \frac{C_P(q)}{K_B T^2} \vec{q} \cdot \langle \hat{\vec{\sigma}}_{\vec{q}}(t); \hat{\vec{\theta}}_{\vec{q}}^+ \rangle \cdot \vec{q} e^{-zt} dt ,$$

$$\tilde{\varphi}_{32}(z, q) \equiv \int_0^\infty \frac{\vec{q} \cdot \langle \hat{\vec{\theta}}_{\vec{q}}(t); \hat{\vec{\sigma}}_{\vec{q}}^+ \rangle \cdot \vec{q}}{C_P(q) \langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle} e^{-zt} dt ,$$

$$\tilde{\varphi}_{33}(z, q) \equiv \int_0^\infty \frac{\vec{q} \cdot \langle \hat{\vec{\theta}}_{\vec{q}}(t); \hat{\vec{\theta}}_{\vec{q}}^+ \rangle \cdot \vec{q}}{K_B T^2 C_P(q)} e^{-zt} \quad (3.13b)$$

A matriz (3.12) tem como determinante:

$$\begin{aligned} & z[z + \tilde{\varphi}_{22}(z, q)][z + \tilde{\varphi}_{33}(z, q)] - z[\tilde{\varphi}_{32}(z, q) - \frac{\langle \dot{\vec{T}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}^+ \rangle}{\langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}^+ \rangle}] \\ & - [\tilde{\varphi}_{23}(z, q) + C_P(q) \langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{T}}_{\vec{q}}^+ \rangle] + \Omega_0^2(q) [z + \tilde{\varphi}_{33}(z, q)] \end{aligned}$$

Eliminando as primeiras linha e coluna da matriz (3.12) obtemos o primeiro cofator da respectiva matriz cofatora:

$$\begin{aligned} & [z + \tilde{\varphi}_{22}(z, q)][z + \tilde{\varphi}_{33}(z, q)] - [\tilde{\varphi}_{32}(z, q) - \frac{\langle \dot{\vec{T}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}^+ \rangle}{\langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}^+ \rangle}] [\tilde{\varphi}_{23}(z, q) + \\ & + \frac{C_P(q)}{K_B T^2} \langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{T}}_{\vec{q}}^+ \rangle] \end{aligned}$$

Dividindo pelo determinante encontramos

$$\frac{\tilde{C}_{PP}(z, q)}{\langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}^+ \rangle} = \frac{M(z, q)}{zM(z, q) + \Omega_0^2(q)} \quad , \quad (3.14)$$

$$M(z, q) \equiv z + \tilde{\varphi}_{22}(z, q) + \frac{\Theta(z, q)}{z + \tilde{\varphi}_{33}(z, q)} \quad , \quad (3.15a)$$

$$\Theta(z, q) \equiv -[\tilde{\varphi}_{32}(z, q) - \frac{\langle \dot{\vec{T}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}^+ \rangle}{\langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}^+ \rangle}] [\tilde{\varphi}_{23}(z, q) + \frac{C_P(q)}{K_B T^2} \langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{T}}_{\vec{q}}^+ \rangle] \quad . \quad (3.15b)$$

Com a finalidade de obtermos expressões tratáveis para $S(\omega, q)$ e $\chi(\omega, q)$, algumas aproximações são necessárias. A primeira delas é supor que a correlação entre os fluxos $\hat{\sigma}_{\vec{q}}$ (fluxo da derivada da polarização) e $\hat{\theta}_{\vec{q}}$ (fluxo de energia) não contribua apreciavelmente para as flutuações em temperatura de maneira que

$$\tilde{\varphi}_{32}(z, q) = 0 = \tilde{\varphi}_{23}(z, q) \quad . \quad (3.16)$$

Esta aproximação merece alguns comentários. Fazendo uma rápida inspeção nos fluxos $\hat{\sigma}_{\vec{q}}$ e $\hat{\theta}_{\vec{q}}$, descobrimos que o primeiro possui assinatura par e o segundo ímpar. Então, instantaneamente temos

$$\varphi_{32}(t = 0, q) = 0 = \varphi_{23}(t = 0, q) \quad .$$

Por outro lado, em qualquer instante de tempo $\varphi_{32}(t, q)$ e $\varphi_{23}(t, q)$ são de ordem superior a q^2 (15, 26). Portanto, no limite de longos comprimentos de onda (3.16) é uma boa aproximação.

A segunda aproximação consiste em tratar as funções memória $\tilde{\varphi}_{ij}(z, q)$ como funções fracamente dependentes de z (aproximação markoviana), isto é,

$$\varphi_{ij}(z, q) = \Gamma_{ij}(q) \quad ,$$

$$i, j = 2, 3 \quad .$$

Definindo, de maneira usual (27), os coeficientes de

transporte

$$\vec{\eta}(z, q) \equiv \frac{\beta}{V} \int_0^\infty \left\langle \frac{M}{e} \frac{\vec{\sigma}}{\vec{q}}(t) ; \frac{M}{e} \frac{\vec{\sigma}^+}{\vec{q}} \right\rangle e^{-zt} dt, \quad (3.17a)$$

$$T_Y^{\leftrightarrow}(z; q) \equiv \frac{\beta}{V} \int_0^\infty \left\langle \frac{\vec{\sigma}}{\vec{q}}(t) ; \frac{\vec{\sigma}^+}{\vec{q}} \right\rangle e^{-zt} dt, \quad (3.17b)$$

as Eqs. (3.13a-b) podem ser reescritas, na aproximação markoviana, como

$$\Gamma_{22}(q) = \frac{V e^2}{\beta M^2} \frac{\vec{q} \cdot \vec{\eta}(q) \cdot \vec{q}}{\left\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}} ; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \right\rangle}, \quad (3.18a)$$

$$\Gamma_{33}(q) = V \frac{\vec{q} \cdot \vec{Y}(q) \cdot \vec{q}}{C_P(q)}, \quad (3.18b)$$

onde

$$M \equiv \frac{1}{r} \sum_s M_s,$$

$$e \equiv \frac{1}{r} \sum_s e_s,$$

são fatores de massa e carga, respectivamente e usamos a notação \leftrightarrow para tensores. Os fatores M e e foram introduzidos na Eq. (3.17a) com o objetivo de fazer com que $\vec{\eta}(z, q)$ tenha unidades de viscosidade (massa/comprimento x tempo).

Da literatura⁽²⁷⁾ sabemos que a transformada de Laplace das componentes do tensor de tensão vezes β/V produz um coeficiente de viscosidade. Assim, podemos imaginar $\vec{\eta}(q)$ como

sendo o coeficiente de viscosidade. Analogamente concluimos que $\vec{\gamma}(q)$ é a condutividade térmica. De fato, foram considerados dois mecanismos de dissipação de energia, logo, como era esperado, deveriam aparecer dois coeficientes de transporte: $\vec{\eta}(q)$ associado à fricção interna e $\vec{\gamma}(q)$ à difusão de calor.

Nestas condições, as Eqs. (3.15a-b) mudam para

$$M(z, q) = z + \Gamma_{22}(q) + \frac{\Theta(q)}{z + \Gamma_{33}(q)} \quad , \quad (3.19a)$$

$$\Theta(q) = \frac{C_P(q)}{K_B T^2} \frac{|\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{T}}_{\vec{q}}^+ \rangle|^2}{\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle} \quad . \quad (3.19b)$$

A resposta do sistema à aplicação do campo externo pode ser medida através da suscetibilidade $\chi(\omega, q)$ e a determinamos de acordo com as Eqs. (1.24), (3.14) e (3.19a) colocando $z = i\omega$. Quando isto é feito, obtemos

$$M(\omega, q) = \{-\omega^2 + i[\Gamma_{22}(q) + \Gamma_{33}(q)] + \Gamma_{22}(q)\Gamma_{33}(q) + \Theta(q)\} / [i\omega + \Gamma_{33}(q)] \quad ,$$

$$\frac{\tilde{C}_{PP}(\omega, q)}{\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle} = i\{-\omega^2 + i[\Gamma_{22}(q) + \Gamma_{33}(q)]\omega + \Gamma_{22}(q)\Gamma_{33}(q) + \Theta(q)\} / \{\omega^3 -$$

$$-i[\Gamma_{22}(q) + \Gamma_{33}(q)]\omega^2 - [\Gamma_{22}(q)\Gamma_{33}(q) + \Theta(q) + \Omega_0^2(q)]\omega +$$

$$+ i\Gamma_{33}(q)\Omega_0^2(q)\} \quad ,$$

$$\begin{aligned}
\chi(\omega, q) &= \beta [i\omega \tilde{C}_{PP}(\omega, q) - \langle \vec{P}_{\vec{q}}; \vec{P}_{\vec{q}}^+ \rangle] \\
&= \beta \langle \vec{P}_{\vec{q}}; \vec{P}_{\vec{q}}^+ \rangle [\omega - i\Gamma_{33}(q)] / \{\omega^3 - i[\Gamma_{22}(q) + \Gamma_{33}(q)]\omega^2 - \\
&\quad - [\Gamma_{22}(q)\Gamma_{33}(q) + \Theta(q) + \Omega_0^2(q)]\omega + i\Gamma_{33}(q)\Omega_0^2(q)\} \quad .
\end{aligned}
\tag{3.20}$$

A expressão para a transformada de Laplace da função de Green retardada de coordenadas de fonons "moles" obtida por Szabo⁽⁹⁾ tem a forma

$$\begin{aligned}
D_{\varphi\varphi}^{\text{ret.}}(\mu\omega) &= -[\omega + \frac{i\vec{q} \cdot \vec{\gamma}(\mu\omega) \cdot \vec{q}}{C_\varphi}] / \{\omega^3 + i[\frac{\vec{q} \cdot \vec{\eta}(\mu\omega) \cdot \vec{q}}{v} + \frac{\vec{q} \cdot \vec{\gamma}(\mu\omega) \cdot \vec{q}}{C_\varphi}]\omega^2 - \\
&\quad - [\frac{\vec{q} \cdot \vec{\eta}(\mu\omega) \cdot \vec{q}}{v} \frac{\vec{q} \cdot \vec{\gamma}(\mu\omega) \cdot \vec{q}}{C_\varphi} + \frac{v}{T} |\langle K_j | 0 \rangle|^2 + M(\mu\omega)]\omega - \\
&\quad - i \frac{\vec{q} \cdot \vec{\gamma}(\mu\omega) \cdot \vec{q}}{C_\varphi} M(\mu\omega)\} \quad .
\end{aligned}
\tag{3.21}$$

onde φ representa a coordenada do fonon "mole", $\vec{\gamma}$ e $\vec{\eta}$ o coeficiente de viscosidade e a condutividade térmica respectivamente, $\mu = \{q, j = 1, 2, \dots, 3r\}$, v o volume da primeira zona de Brillouin, C_φ o calor específico a volume constante, e o significado de $|\langle K_j | 0 \rangle|^2$ está descrito no Apêndice B.

Notamos que as Eqs. (3.20) e (3.21) ficam muito semelhantes trocando ω por $-\omega$ em qualquer uma delas, diferindo levemente apenas nas constantes que aparecem nas duas equações, diferença esta que ilustramos na tabela abaixo.

TABELA 1

Presente formulação	Modelo de Szabo
$\Gamma_{22}(q) \equiv \frac{Ve^2}{\beta M^2} \frac{\vec{q} \cdot \vec{\eta}(\vec{q}) \cdot \vec{q}}{\langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}^+ \rangle}$	$\Gamma_{22}(\mu) \equiv \frac{\vec{q} \cdot \vec{\eta}(\mu q) \cdot \vec{q}}{v}$
$\Gamma_{33}(q) \equiv v \frac{\vec{q} \cdot \vec{\gamma}(q) \cdot \vec{q}}{C_P(q)}$	$\Gamma_{33}(\mu) \equiv \frac{\vec{q} \cdot \vec{\gamma}(\mu q) \cdot \vec{q}}{C_\varphi}$
$\Theta(q) \equiv \frac{C_P(q)}{K_B T^2} \frac{ \langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{T}}_{\vec{q}}^+ \rangle ^2}{\langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}^+ \rangle}$	$\Theta \equiv \frac{v}{T} \langle 0 K_j \rangle ^2$
$\Omega_0^2(q)$	$M(\mu)$

Observamos que tanto $\Gamma_{22}(q)$ e $\Gamma_{33}(q)$ como $\Gamma_{22}(\mu q)$ e $\Gamma_{33}(\mu q)$ são proporcionais à viscosidade e à condutividade térmica, respectivamente.

A semelhança entre $\Omega_0^2(q)$ e $M(\mu)$ torna-se mais aparente se nos recordarmos de que a susceptibilidade isotérmica é dada por⁽²²⁾ $\chi_T \equiv \left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial E} \right)_T$ e também das Eqs. (2.35) e (3.7). Assim

$$\begin{aligned} \Omega_0^2(q) &= \frac{\langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}^+ \rangle}{\langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}^+ \rangle} \\ &= \beta \frac{\langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}^+ \rangle}{\chi_T(q)} \end{aligned}$$

onde

$$\chi_T(q) \equiv \beta \langle P_{\vec{q}}; P_{\vec{q}}^+ \rangle$$

Na nossa formulação foram introduzidos alguns parâmetros, quais sejam:

- (a) a massa M_s e a carga e_s dos núcleos;
- (b) a frequência $\omega(k)$ do modo normal $k \equiv (\vec{k}j)$;
- (c) as componentes de Fourier das energias potenciais anarmônicas $V^{(3)}(k_1; k_2; k_3)$ e $V^{(4)}(k_1; k_2; k_3; k_4)$;
- (d) as constantes de Boltzmann K_B , de Planck \hbar e a temperatura média $T \equiv 1/K_B\beta$ do cristal.

Observamos que $\chi(\omega, q)$ depende de $\Omega_0^2(q)$ e de $\Theta(q)$.

Estas quantidades por sua vez dependem dos produtos escalares $\langle P_{\vec{q}}; P_{\vec{q}}^+ \rangle$, $\langle \dot{P}_{\vec{q}}; \dot{P}_{\vec{q}}^+ \rangle$, $\langle \dot{P}_{\vec{q}}; \dot{H}_{\vec{q}}^+ \rangle$, $\langle \dot{P}_{\vec{q}}; \dot{H}_{\vec{q}}^+ \rangle$ e $\langle H_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle$. Devemos então explicitá-los em função dos parâmetros especificados acima. Esta tarefa será realizada nos Apêndices C e D, exceto para $\langle H_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle$.

Na Seção D-6 encontram-se as razões pelas quais não calculamos $\langle H_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle$. Isto não afetará os coeficientes de transporte, uma vez que sabemos que este produto escalar é não nulo.

3.5. Expressão para $S(\omega, q)$

Agora analisaremos o comportamento do fator de estrutura dinâmico fora e dentro da *região crítica*. Uma vez que estamos interessados nos modos com baixas frequências próximo à região crítica, isto é, os modos "moles", a nossa análise só se

rã válida no limite de baixas frequências. Também só será válida no limite de $q \rightarrow 0$, onde é válida a aproximação markoviana e $\varphi_{32}(t, q) = 0 = \varphi_{23}(t, q)$.

Suporemos que a frequência $\Omega_0(q)$ depende criticamente da temperatura próximo de $q = 0$, isto é, comporta-se como ξ^x , $\xi \equiv (T - T_c)/T_c$, $x > 0$. Acreditamos que isto possa ser mostrado separadamente para cada tipo de estrutura cristalina que apresenta transição de fase estrutural, pois cada uma possui um tipo de dinâmica própria que determina a transição (no caso das perovskitas, por exemplo, são as rotações do octaedro formado pelos oxigênios). Também suporemos⁽²²⁾ que $\vec{\eta}(q)$ e $\vec{\gamma}(q)$ comportam-se criticamente com a temperatura como ξ^{-x} , $x > 0$.

Então, fora da região crítica ($T \gg T_c$) tomamos $\Omega_0(q) \gg \Gamma_{22}(q), \Gamma_{33}(q)$. (ver Eqs. 3.18a-b)

As raízes do denominador da Eq. (3.19) são

$$\omega_1 = (S_1 + S_2) + \frac{1}{3} [\Gamma_{22}(q) + \Gamma_{33}(q)] \quad (3.22a)$$

$$\omega_2 = -\frac{1}{2} (S_1 + S_2) + \frac{1}{3} [\Gamma_{22}(q) + \Gamma_{33}(q)] + i\sqrt{\frac{3}{2}} (S_1 - S_2) \quad , \quad (3.22b)$$

$$\omega_3 = -\frac{1}{2} (S_1 + S_2) + \frac{1}{3} [\Gamma_{22}(q) + \Gamma_{33}(q)] - i\sqrt{\frac{3}{2}} (S_1 - S_2) \quad , \quad (3.22c)$$

onde

$$S_1 = [R + (Q^3 + R^2)^{1/2}]^{1/3} \quad ,$$

$$S_2 = [R - (Q^3 + R^2)^{1/2}]^{1/3} \quad ,$$

$$Q = \frac{1}{9} [\Gamma_{22}^2(q) + \Gamma_{33}^2(q) - \Gamma_{22}(q)\Gamma_{33}(q) - 3v^2(q)] \quad ,$$

$$R = \frac{i}{6} \{ [\Gamma_{22}(q) + \Gamma_{33}(q)] [\Gamma_{22}(q)\Gamma_{33}(q) + v^2(q)] - \\ - 3i \Gamma_{33}(q) \alpha^2(q) v^2(q) \} - \frac{i}{27} [\Gamma_{22}(q) + \Gamma_{33}(q)]^3 ,$$

$$v^2(q) \equiv \Theta(q) + \Omega_0^2(q) , \quad (3.23a)$$

$$\alpha^2(q) \equiv \Omega_0^2(q) / v^2(q) . \quad (3.23b)$$

Fora da região crítica onde

$$\Omega_0(q) \gg \Gamma_{22}(q) , \Gamma_{33}(q)$$

temos

$$Q \approx - \frac{1}{3} v^2(q) ,$$

$$R \approx \frac{i}{6} v^2(q) [\Gamma_{22}(q) + \Gamma_{33}(q) - 3\Gamma_{33}(q)\alpha^2(q)] .$$

Consequentemente

$$\frac{R^2}{Q^3} \approx \frac{3}{4v^2(q)} [\Gamma_{22}(q) + \Gamma_{33}(q) - 3\Gamma_{33}(q)\alpha^2(q)]^2 \ll 1$$

ou $R^2 \ll Q^3$. Então, expandindo S_1 e S_2 em potências de R^2/Q^3 e conservando apenas os termos de primeira ordem obtemos

$$S_1 + S_2 \approx \frac{2}{3} \frac{R}{Q} \approx - \frac{i}{3} [\Gamma_{22}(q) + \Gamma_{33}(q) - 3\Gamma_{33}(q)\alpha^2(q)] ,$$

$$S_1 - S_2 \approx 2Q^{\frac{1}{2}} \approx \frac{2}{\sqrt{3}} i v(q) .$$

Substituindo estes resultados nas Eqs. (3.21a-b)

obtemos

$$\omega_1 = i \Gamma_{33}(q) \alpha^2(q) ,$$

$$\omega_2 = -v(q) + \frac{i}{2} \{ \Gamma_{22}(q) + [1 - \alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q) \} ,$$

$$\omega_3 = v(q) + \frac{i}{2} \{ \Gamma_{22}(q) + [1 - \alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q) \} .$$

Assim sendo, a suscetibilidade dielétrica dinâmica dada pela Eq. (3.19) pode ser decomposta numa soma de três componentes espectrais:

$$\chi(\omega, q) = \beta \langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}^+ \rangle \left\{ \frac{C_1(q)}{\omega - i \Gamma_{33}(q) \alpha^2(q)} + \frac{C_2(q)}{\omega - v(q) - \frac{i}{2} \{ \Gamma_{22}(q) + [1 - \alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q) \}} + \frac{C_3(q)}{\omega + v(q) - \frac{i}{2} \{ \Gamma_{22}(q) + [1 - \alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q) \}} \right\} ,$$

onde

$$C_1(q) = i [1 - \alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q) / v^2(q) ,$$

$$C_{2,3}(q) = \{ \pm v(q) - i [1 - \alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q) \} / 2v^2(q) .$$

(Os diferentes termos resultando de uma decomposição em frações parciais da suscetibilidade dinâmica, seja ela dielétrica, magnética ou mecânica, são conhecidos como *componentes espectrais*).

Assim, da Eq. (1.25), o fator de estrutura dinâmi-

co é dado por uma soma de três termos:

$$\begin{aligned}
 S(\omega, q) = & \frac{\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle}{\pi v^2(q)} \frac{[1-\alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q)}{\omega^2 + \Gamma_{33}^2(q) \alpha^4(q)} + \\
 & + \frac{\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle}{2\pi v(q)\omega} \left\{ \frac{\frac{1}{2} \{ \Gamma_{22}(q) + [1-\alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q) \}}{[\omega - v(q)]^2 + \frac{1}{4} \{ \Gamma_{22}(q) + [1-\alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q) \}^2} - \right. \\
 & - \frac{\frac{1}{2} \{ \Gamma_{22}(q) + [1-\alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q) \}}{[\omega + v(q)]^2 + \frac{1}{4} \{ \Gamma_{22}(q) + [1-\alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q) \}^2} \left. \right\} - \\
 & - \frac{\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle}{2\pi v^2(q)\omega} \left\{ \frac{[1-\alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q) [\omega - v(q)]}{[\omega - v(q)]^2 + \frac{1}{4} \{ \Gamma_{22}(q) + [1-\alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q) \}^2} + \right. \\
 & + \frac{[1-\alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q) [\omega + v(q)]}{[\omega + v(q)]^2 + \frac{1}{4} \{ \Gamma_{22}(q) + [1-\alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q) \}^2} \left. \right\} .
 \end{aligned}$$

Designaremos o primeiro destes termos por $S_C(\omega, q)$, o segundo por $S_B(\omega, q)$ e o terceiro por $S_R(\omega, q)$. Temos

$$S_C(\omega, q) = \frac{\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle}{\pi v^2(q)} \frac{[1-\alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q)}{\omega^2 + \Gamma_{33}^2(q) \alpha^4(q)} . \quad (3.24)$$

Efetuada manipulações algébricas $S_B(\omega, q)$ e $S_R(\omega, q)$ podem ser simplificadas na forma seguinte:

$$S_B(\omega, q) = \frac{\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle}{\pi} \frac{a(q)}{[\omega^2 - \phi^2(q)]^2 + a^2(q)\omega^2} ,$$

$$S_R(\omega, q) = \frac{\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle}{\pi v^2(q)} [1 - \alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q) \frac{v^2(q) - \frac{a^2(q)}{4} - \omega^2}{[\omega^2 - v^2(q)]^2 + a^2(q)\omega^2},$$

onde

$$\phi^2(q) \equiv v^2(q) + \frac{a^2(q)}{4},$$

$$a(q) \equiv \Gamma_{22}(q) + [1 - \alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q).$$

Uma vez que estamos considerando o caso

$\Omega_0 \gg \Gamma_{22}(q), \Gamma_{33}(q)$ podemos escrever

$$S_B(\omega, q) = \frac{\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle}{\pi} \frac{a(q)}{[\omega^2 - v^2(q)]^2 + a^2(q)\omega^2}, \quad (3.25)$$

$$S_R(\omega, q) = \frac{\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle}{\pi v^2(q)} [1 - \alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q) \frac{v^2(q) - \omega^2}{[\omega^2 - v^2(q)]^2 + a^2(q)\omega^2}.$$

Para $\omega = 0$ onde $S_C(\omega, q)$ é máxima temos

$$\frac{S_R(\omega, q)}{S_C(\omega, q)} = \alpha^4(q) \frac{\Gamma_{33}^2(q)}{v^2(q)} \ll 1,$$

uma vez que $0 < \alpha^2(q) < 1$, pois, de acordo com as Eqs. (3.23a-b),

$$\alpha^2(q) = \frac{1}{1 + \frac{\Theta(q)}{\Omega_0^2(q)}}.$$

Os máximos e mínimos de $S_R(\omega, q)$ são aproximadamente dados por $\omega = v(q) + \frac{a(q)}{2}$ e $\omega = -v(q) + \frac{a(q)}{2}$. Qualquer que seja ω temos

$$\frac{S_R(\omega, q)}{S_B(\omega, q)} = [1 - \alpha^2(q)] \frac{\Gamma_{33}(q)}{a(q)} \left[1 - \frac{\omega^2}{v^2(q)} \right]$$

Em particular, para $\omega = v(q) - \frac{a(q)}{2}$ onde $S_R(\omega, q)$ é máxima

$$\frac{S_R(v(q) - \frac{a(q)}{2}, q)}{S_B(v(q) - \frac{a(q)}{2}, q)} = [1 - \alpha^2(q)] \frac{\Gamma_{33}(q)}{v(q)} \ll 1$$

Os máximos de $S_B(\omega, q)$ são aproximadamente dados por $\omega = \pm v(q)$. Nestes pontos $S_R(\pm v(q), q) = 0$.

Assim sendo, podemos tomar $S_R(\omega, q) \ll S_C(\omega, q)$, $S_B(\omega, q)$ para os valores de ω onde as mesmas funções são finitas, de maneira que podemos desprezar $S_R(\omega, q)$ em (ω, q) .

Consequentemente, o fator de estrutura dinâmico será dado por uma componente central (conhecida como linha Rayleigh) que tem forma de linha lorentziana e por um par de Brillouin que tem forma de linha de ressonância (e não de linha lorentziana):

$$S(\omega, q) = S_C(\omega, q) + S_B(\omega, q)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\langle \dot{\vec{p}}_+; \dot{\vec{p}}_+^+ \rangle}{\pi v^2(q)} \frac{[1 - \alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q)}{\omega^2 + \Gamma_{33}^2(q) \alpha^4(q)} + \\ &+ \frac{\langle \dot{\vec{p}}_+; \dot{\vec{p}}_+^+ \rangle}{\pi} \frac{a(q)}{[\omega^2 - v^2(q)]^2 + a^2(q) \omega^2} \end{aligned}$$

A frequência para a qual $S_C(\omega, q)$ vale metade do seu valor máximo é obtida, de acordo com a Eq. (3.24), fazendo-se

$$\frac{1}{\omega^2 + \Gamma_{33}^2(q) \alpha^4(q)} = \frac{1}{2 \Gamma_{33}^2(q) \alpha^4(q)} \quad .$$

Daí, facilmente encontramos que a largura da linha Rayleigh é dada por

$$\Delta_R(q) = 2 \Gamma_{33}(q) \alpha^2(q) \quad .$$

Analogamente concluimos que as larguras das linhas Brillouin são igualmente dadas por

$$\begin{aligned} \Delta_B(q) &= a(q) \\ &= \Gamma_{22}(q) + [1 - \alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q) \quad . \end{aligned}$$

Notamos que, das Eqs. (3.18a-b), a largura da linha Rayleigh é diretamente proporcional à condutividade térmica, enquanto que uma parte da largura das linhas Brillouin é diretamente proporcional ao coeficiente de viscosidade e a outra parte é diretamente proporcional à condutividade térmica. Estes resultados estão ilustrados na Fig. 7.

As intensidades integradas das linhas Rayleigh e Brillouin são respectivamente definidas por

$$I_R \equiv \int_{-\infty}^{\infty} S_C(\omega, q) d\omega \quad ,$$

$$I_B \equiv \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} S_B(\omega, q) d\omega \quad .$$

Os polos de $S_C(\omega, q)$ são $\omega = \pm i \Gamma_{33}(q) \alpha^2(q)$. Esco-

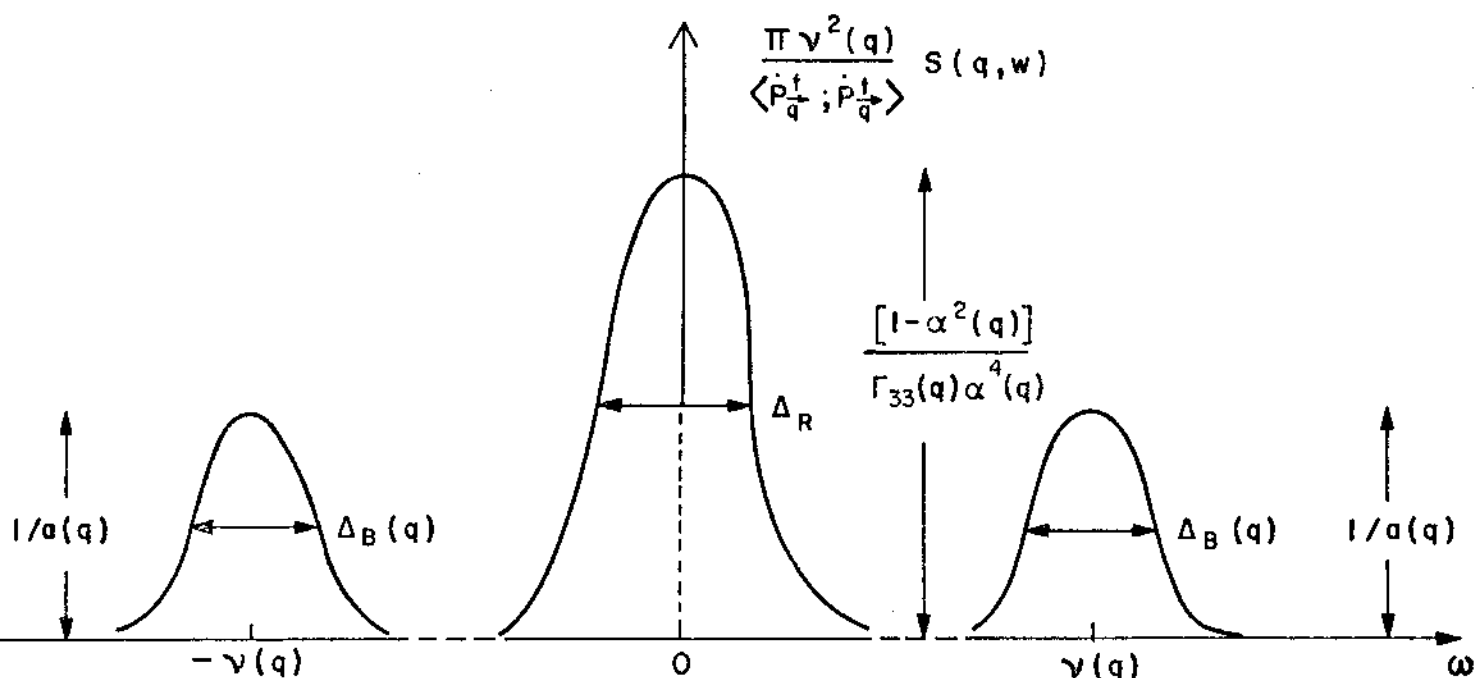
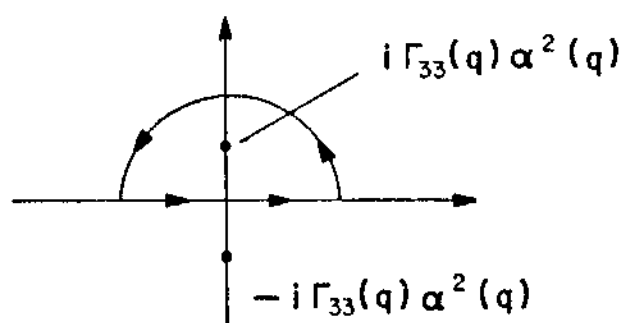


Fig. 7 Fator de estrutura dinâmico vezes $\frac{\pi v^2(q)}{\langle \dot{P}_{\vec{q}}^t; \dot{P}_{\vec{q}}^t \rangle}$ em função da

frequência. A linha Rayleigh está centrada em $\omega = 0$, $\Delta_R(q) = 2 \Gamma_{33}(q) \alpha^4(q)$ é sua largura e sua intensidade máxima é $[1 - \alpha^2(q)] / \Gamma_{33}(q) \alpha^2(q)$. As linhas Brillouin estão centradas em $\omega = \pm v(q)$, suas larguras e intensidades máximas são igualmente dadas por $\Delta_B = \Gamma_{22}(q) + [1 - \alpha^2(q)] \Gamma_{33}(q)$, $[1 - \alpha^2(q)] / \Gamma_{33}(q) \alpha^4(q)$ respectivamente.

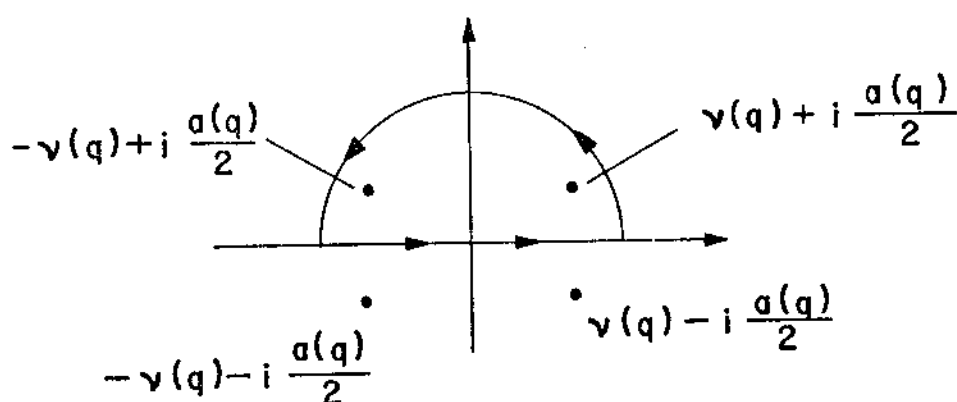
lhendo o contorno de integração abaixo:



obtemos

$$I_R = \frac{\langle \vec{p}; \vec{p}^+ \rangle}{v^2(q)} \frac{1-\alpha^2(q)}{\alpha^2(q)} \quad (3.26)$$

Os polos de $S_B(\omega, q)$ são aproximadamente dados por $\omega = v(q) \pm i \frac{a(q)}{2}$ e $\omega = -v(q) \pm i \frac{a(q)}{2}$. Escolhendo o contorno de integração abaixo:



obtemos:

$$I_B = \frac{\langle \vec{p}; \vec{p}^+ \rangle}{2v^2(q)} \quad (3.27)$$

As Eqs. (3.26) e (3.27) produzem uma razão de Landau-Placzek do tipo

$$\frac{I_R}{2I_B} = \frac{1-\alpha^2(q)}{\alpha^2(q)}$$

Szabo⁽⁹⁾ obtém este mesmo resultado, mas em lugar de $\alpha^2(q)$ definido pela Eq. (3.23b) temos $\alpha^2(\mu) = M(\mu)/[M(\mu)+\Theta]$

(ver Tabela 1).

Também segue das Eqs. (3.26) e (3.27) que a intensidade integrada total vale

$$I_C + 2I_B = \frac{\langle \vec{p}_{\vec{q}}; \vec{p}_{\vec{q}}^+ \rangle}{v^2(q)} \frac{1}{\alpha^2(q)} = \langle \vec{p}_{\vec{q}}; \vec{p}_{\vec{q}}^+ \rangle ,$$

onde na segunda igualdade usamos as definições (3.7) e (3.23b). Este resultado satisfaz a propriedade geral do fator de estrutura dinâmico:

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{\infty} S(\omega) d\omega &= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle A(t); A \rangle e^{-i\omega t} dt \\ &= \langle A; A \rangle \\ &= C_{AA}(0) \end{aligned}$$

Dentro da região crítica a situação se inverte, isto é, $\Omega_0(q) \ll \Gamma_{22}(q), \Gamma_{33}(q)$. Substituindo a expressão (2.44) para $T_{\vec{q}}$ na expressão (3.19b) para $\Theta(q)$ poderemos ver que $\Theta(q) \propto [C_P(q)]^{-1}$. Uma vez que $C_P(q)$ diverge próximo à região crítica⁽²²⁾ também temos $\Theta(q) \ll \Gamma_{22}(q), \Gamma_{33}(q)$. Nestas condições, a suscetibilidade dielétrica dinâmica (3.20) toma a forma

$$\chi(\omega, q) = \frac{\beta \langle \vec{p}_{\vec{q}}; \vec{p}_{\vec{q}}^+ \rangle}{\omega [\omega - i \Gamma_{22}(q)]}$$

Assim, da Eq. (1.25) segue imediatamente que

$$S(\omega, q) = \frac{\langle \vec{p}_{\vec{q}}; \vec{p}_{\vec{q}}^+ \rangle}{\pi} \frac{\Gamma_{22}(q)}{\omega^2 [\omega^2 + \Gamma_{22}^2(q)]}$$

Vemos então que dentro da região crítica o par de Brillouin desaparece restando apenas o pico central, sendo que este diverge quando $\omega \rightarrow 0$. Isto significa que toda energia das linhas Brillouin é transferida para a linha Rayleigh dando origem à divergência do pico central.

APÊNDICE A

EQUIVALÊNCIA ENTRE OS PRODUTOS ESCALARES

Mostraremos a equivalência entre os produtos escalares (2.29a) e (2.35).

Começaremos definindo a função $f(\beta)$ através de

$$e^{\beta(EP-H)} = e^{-\beta H} f(\beta) \quad , \quad (A-1)$$

que satisfaz

$$\frac{d}{d\beta} f(\beta) = e^{\beta H} EP e^{-\beta H} f(\beta) \quad .$$

Integrando de 0 a β com a condição inicial $f(0) = 1$, segue que

$$f(\beta) = 1 + E \int_0^\beta e^{\lambda H} P e^{-\lambda H} f(\lambda) d\lambda \quad .$$

Esta equação integral pode ser resolvida iterativamente fazendo a substituição $f(\lambda) = 1$; o resultado é então novamente substituído em $f(\lambda)$, e assim por diante. Considerando apenas os efeitos lineares⁽¹⁹⁾ no campo elétrico externo E encontramos

$$f(\beta) = 1 + \int_0^\beta e^{\lambda H} EP e^{-\lambda H} d\lambda \quad .$$

Substituindo este resultado na Eq. (A-1) obtemos

$$e^{\beta(EP-H)} = e^{-\beta H} (1 + E \int_0^\beta e^{\lambda H} P e^{-\lambda H} d\lambda) \quad . \quad (A-2)$$

Então, a função de partição definida por

$$Z' = \text{Tr}[e^{\beta(EP-H)}]$$

torna-se, de acordo com a Eq. (A-2),

$$Z' = Z(1+E \int_0^\beta \langle e^{\lambda H_P} e^{-\lambda H} \rangle d\lambda) = Z(1+\beta E \langle P \rangle) \quad (\text{A-3})$$

onde na segunda igualdade usamos a propriedade da invariância sob permutação cíclica do traço, e

$$Z \equiv \text{Tr}[e^{-\beta H}] \quad ,$$

$$\langle P \rangle = \text{Tr}[\rho P] \quad ,$$

$$\rho \equiv \frac{e^{-\beta H}}{Z} \quad .$$

Usando as Eqs. (A-2) e (A-3), a matriz densidade de de finida por

$$\rho' \equiv \frac{e^{\beta(EP-H)}}{Z'}$$

torna-se

$$\rho' = \rho[1+E(\int_0^\beta \langle e^{\lambda H_P} e^{-\lambda H} \rangle d\lambda - \beta \langle P \rangle)] \quad (\text{A-4})$$

onde consideramos apenas os termos lineares em E.

Introduzindo a Eq. (A-4) na definição

$$\bar{P} \equiv \text{Tr}[\rho' P]$$

facilmente obtemos

$$\bar{P} = \langle P \rangle + \beta E \left(\int_0^\beta \langle e^{\lambda H_P} e^{-\lambda H_P} \rangle d\lambda - \langle P \rangle^2 \right)$$

Se

$$\langle P \rangle = 0$$

então

$$\bar{P} = \beta E \int_0^\beta \langle e^{\lambda H_P} e^{-\lambda H_P} \rangle d\lambda = \beta E \langle P; P \rangle \quad . \quad (A-5)$$

Para materiais ferroelétricos a condição $\langle P \rangle = 0$ só é válida para $T > T_c$ (fase paraelétrica); para materiais antiferroelétricos $\langle P \rangle = 0$ para qualquer temperatura.

Derivando ambos os lados da Eq. (A-5) com relação a E obtemos

$$\left(\frac{\partial \bar{P}}{\partial E} \right)_T = \beta \langle P; P \rangle \quad .$$

Comparando esta equação com a Eq. (2.35) completamos a prova da equivalência entre os produtos escalares no contexto de teoria de resposta linear.

APÊNDICE B

O FORMALISMO DE NIKLASSON E SJÖLANDER

Neste apêndice apresentamos um resumo do formalismo teórico de Niklasson e Sjölander⁽¹⁰⁾ para o tratamento das *propriedades de transporte de cristais anarmônicos*, formalismo este que utiliza técnicas de função de Green. Estabelecemos também contato com o trabalho de Szabo⁽⁹⁾, que faz uso do referido formalismo.

Niklasson e Sjölander (N-S) utilizam o método de Kadanoff e Baym, que consiste em aplicar artificialmente ao sistema físico em análise (no caso, um cristal anarmônico) uma perturbação externa infinitesimal, com a finalidade de afastá-lo do equilíbrio termodinâmico, estudando-se então o seu retorno ao equilíbrio.

Utilizando a notação de N-S, as grandezas físicas que nos interessam são os deslocamentos atômicos $\vec{u}(\vec{R}, t)$, onde \vec{R} localiza os pontos da rede, e os deslocamentos médios $\langle \vec{u}(\vec{R}, t) \rangle$, onde a média é calculada para um ensemble de equilíbrio.

As seguintes definições são relevantes ($\alpha, \beta = x, y, z$):

1. Função de Green ordenada no tempo

$$D_{\alpha\beta}(\vec{R}t; \vec{R}'t') = (-i\hbar)^{-1} \langle T \{ u_{\alpha}(\vec{R}, t) - \langle u_{\alpha}(\vec{R}, t) \rangle \} \{ u_{\beta}(\vec{R}', t') - \langle u_{\beta}(\vec{R}', t') \rangle \} \rangle$$

onde T é o operador de ordenamento temporal

$$T\{A(t)B(t')\} = A(t)B(t') \quad t > t'$$

$$B(t')A(t) \quad t < t'$$

2. Funções de Green avançadas e retardadas

$$D_{\alpha\beta}^a(\vec{R}t, \vec{R}'t') = -(-i\hbar)^{-1} \langle [u_{\alpha}(\vec{R}, t); u_{\beta}(\vec{R}', t')] \rangle \quad t < t'$$

$$= 0 \quad t > t'$$

$$D_{\alpha\beta}^r(\vec{R}t, \vec{R}'t') = (-i\hbar)^{-1} \langle [u_{\alpha}(\vec{R}, t); u_{\alpha}(\vec{R}', t')] \rangle \quad t > t'$$

$$= 0 \quad t < t'$$

onde $[A; B]$ é o comutador dos operadores A e B.

3. Função espectral de fonons (equilíbrio) $A_{\alpha\beta}(q\omega)$

$$D_{\alpha\beta}(\vec{q}\omega) = \frac{1}{M} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{A_{\alpha\beta}(\vec{q}\omega')}{\omega'} \left\{ \frac{1+n_0(\omega')}{\omega' - \omega - i\epsilon} - \frac{n_0(\omega')}{\omega' - \omega + i\epsilon} \right\} d\omega'$$

onde ϵ é um número infinitesimal positivo, M é a massa atômica e $n_0(\omega)$ é o número de ocupação em equilíbrio, isto é,

$$n_0(\omega) = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$$

4. Funções $D_{\alpha\beta}^>(\vec{q}\omega)$ e $D_{\alpha\beta}^<(\vec{q}\omega)$

$$D_{\alpha\beta}^>(\vec{q}\omega) = \frac{2\pi i}{M} \frac{A_{\alpha\beta}(\vec{q}\omega)}{\omega} [1+n_0(\omega)]$$

$$D_{\alpha\beta}^<(\vec{q}\omega) = \frac{2\pi i}{M} \frac{A_{\alpha\beta}(\vec{q}\omega)}{\omega} n_0(\omega)$$

Introduzindo uma perturbação externa infinitesimal $\vec{J}(\vec{R}, t)$, N-S obtêm uma equação de movimento para a função de Green ordenada no tempo e fora do equilíbrio, a saber (notação matricial)

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} D(\vec{R}t; \vec{R}'t') + \sum_{\vec{R}_1} \int_L dt_1 M(\vec{R}t; \vec{R}'t') \cdot D(\vec{R}_1 t_1; \vec{R}'t') = \frac{1}{M} \delta_{\vec{R}\vec{R}'} \delta(t-t') \mathbf{1}$$

Nesta equação $M_{\alpha\beta}(\vec{R}t; \vec{R}'t')$ é a *auto-energia ordenada no tempo*:

$$\begin{aligned} M_{\alpha\beta}(\vec{R}t; \vec{R}'t') = \delta(t-t') \{ & \phi_{\alpha\beta}(\vec{R}\vec{R}') + \sum_{\gamma, \vec{R}_1} \phi_{\alpha\beta\gamma}(\vec{R}\vec{R}'\vec{R}_1) \langle u_{\gamma}(\vec{R}, t) \rangle + \\ & + (-i\hbar/2) \sum_{\gamma, \vec{R}_1} \sum_{\delta, \vec{R}_2} \phi_{\alpha\beta\gamma\delta}(\vec{R}\vec{R}'\vec{R}_1\vec{R}_2) D_{\gamma\delta}(\vec{R}, t; \vec{R}_2 t) + \dots \} \\ & + (-i\hbar/2) \sum_{\gamma, \vec{R}_1} \sum_{\delta, \vec{R}_2} \phi_{\alpha\gamma\delta}(\vec{R}\vec{R}_1\vec{R}_2) \frac{\delta D_{\gamma\delta}(\vec{R}_1 t, \vec{R}_2 t)}{\delta \langle u_{\beta}(\vec{R}', t') \rangle} + \dots \end{aligned}$$

onde os ϕ são derivadas do potencial interatômico que aparecem na descrição de cristais anarmônicos) e L indica o contorno da integração temporal ($-\infty$ a $+\infty$, retornando a $-\infty$).

Adotando a notação $l \equiv (\vec{R}, t)$, $l' \equiv (\vec{R}', t')$, N-S então chegam à equação

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - \frac{\partial^2}{\partial t'^2} \right) D(l, l') + \int_{-\infty}^{\infty} dl'' \{ M(l, l'') \cdot D(l'', l') - D(l, l'') \cdot M(l'', l') \} \\ - \int_{-\infty}^{\infty} dl'' \{ M^<(l, l'') \cdot D^>(l'', l') - D^<(l, l'') \cdot M^>(l'', l') \} = 0 \end{aligned}$$

(a integração envolve também a somatória sobre as posições \vec{R}'')
N-S demonstram que a segunda integral constitui uma *integral de colisão de Boltzmann generalizada*.

O passo seguinte consiste em simplificar a equação

de movimento, mantendo na mesma somente os termos *lineares* em $\langle \vec{u}(\vec{R}, t) \rangle$. Além disso, todas as funções envolvidas são decompostas numa parte que descreve o estado inicial da função no passado infinito (situação de equilíbrio) e noutra parte que descreve a situação de não-equilíbrio, parte esta que é representada colocando uma barra na notação original; por exemplo,

$$D(1, 1') \rightarrow D(1, 1') + \bar{D}(1, 1')$$

É possível, formalmente, definir funções espectrais e números de ocupação de fonons para situações *fora* do equilíbrio termodinâmico a partir dos elementos diagonais das funções $D^>(1, 1')$ e $D^<(1, 1')$; explicitamente ($j \equiv xx, yy, zz$):

$$D_j^>(\vec{q}_\omega; \vec{Q}_\Omega) = \frac{2\pi i}{M} \frac{A_j(\vec{q}_\omega, \vec{Q}_\Omega)}{\omega} [1 + n_j(\vec{q}_\omega; \vec{Q}_\Omega)]$$

$$D_j^<(\vec{q}_\omega; \vec{Q}_\Omega) = \frac{2\pi i}{M} \frac{A_j(\vec{q}_\omega, \vec{Q}_\Omega)}{\omega} [n_j(\vec{q}_\omega; \vec{Q}_\Omega)]$$

Nas relações acima (\vec{q}, ω) se refere ao fonon individual e (\vec{Q}, Ω) à força externa.

Para pequenos desvios de uma situação de equilíbrio termodinâmico,

$$\bar{n}_j(\vec{q}_\omega; \vec{Q}_\Omega) = [\exp\{\beta\hbar\omega + \alpha_j(\vec{q}_\omega; \vec{Q}_\Omega)\} - 1]^{-1}$$

Introduzindo a notação $1 \equiv (\vec{q} + \vec{Q}/2, \omega + \Omega/2)$ e $1' \equiv (\vec{q} - \vec{Q}/2, \omega - \Omega/2)$, N-S obtêm a seguinte equação para a função $\alpha_j(\vec{q}_\omega; \vec{Q}_\Omega)$:

$$\begin{aligned}
& \{-2\omega\Omega + M_j(1) - M_j(1')\} \chi_j(\vec{q}\omega) n_o(\omega) [1 + n_o(\omega)] \alpha_j(\vec{q}\omega; \vec{Q}\Omega) - L_j(Q, \Omega) \cdot \alpha_j(\vec{q}\omega; \vec{Q}\Omega) = \\
& = \frac{M_j^2}{2\pi i} \{-2\omega\Omega + M_j^r(1) - M_j^a(1')\} \{[n_o(1) - n_o(1')] D_j^r(1) D_j^a(1') + [n_o(1') - n_o(\omega)] D_j^r(1) D_j^r(1') + \\
& + [n_o(\omega) - n_o(1)] D_j^a(1) D_j^a(1')\} \bar{M}_j(\vec{q}\omega; \vec{Q}\Omega)
\end{aligned}$$

onde $L_j(\vec{Q}, \Omega)$ é um operador de colisão de Boltzmann generalizado, $\chi_j(\vec{q}\omega)$ é a suscetibilidade e

$$\bar{M}_j(\vec{q}\omega; \vec{Q}\Omega) = \sum_{j'} \Phi \left(\begin{matrix} -\vec{q} - \vec{Q}/2 & \vec{Q} & \vec{q} - \vec{Q}/2 \\ j & j' & j \end{matrix} \right) \langle u_{j'}(\vec{Q}, \Omega) \rangle \quad (B-1)$$

N-S aproximam o operador $L_j(\vec{Q}, \Omega)$ pelo seu valor para $\vec{Q} = 0, \Omega = 0$, obtendo:

$$\begin{aligned}
L_j(\vec{0}, 0) \cdot \alpha_j(\vec{q}\omega; \vec{Q}\Omega) &= \frac{2\pi^2 \hbar}{M} \sum_{j_1 j_2} \int \frac{d\vec{q}_1 d\vec{q}_2}{v} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega_1 d\omega_2}{2\pi} \\
&\times \delta(\omega + \omega_1 + \omega_2) \Delta(\vec{q} + \vec{q}_1 + \vec{q}_2) \left| \Phi \left(\begin{matrix} \vec{q} & \vec{q}_1 & \vec{q}_2 \\ j & j_1 & j_2 \end{matrix} \right) \right|^2 \chi_j(\vec{q}, \omega) \chi_{j_1}(\vec{q}_1, \omega_1) \chi_{j_2}(\vec{q}_2, \omega_2) \\
&\times [1 + n_o(\omega)] [1 + n_o(\omega_1)] [1 + n_o(\omega_2)] \\
&\times [\alpha_j(\vec{q}\omega; \vec{Q}\Omega) + \alpha_{j_1}(\vec{q}_1 \omega_1; \vec{Q}\Omega) + \alpha_{j_2}(\vec{q}_2 \omega_2; \vec{Q}\Omega)]
\end{aligned}$$

onde v é o volume da primeira zona de Brillouin.

O operador $L_j(\vec{0}, 0)$ é hermitiano e um dos seus autovalores é 0, com autofunção normalizada $|0\rangle$. A função $\bar{a}(\vec{q}\omega; \vec{Q}\Omega)$ é

considerada uma função vetorial com componentes $\alpha_j(\vec{q}\omega; \vec{Q}\Omega)$, $j = 1, 2, 3$ e $L(\vec{0}, 0)$ um operador tensorial.

É possível expandir $\alpha(\vec{q}\omega; \vec{Q}\Omega)$ em termos das autofunções normalizadas de $L(\vec{0}, 0)$, que denotamos por $|v\rangle$, com $v = 0, 1, 2, \dots$, isto é,

$$\alpha = |0\rangle a_0 + \sum_{v \geq 1} |v\rangle a_v$$

onde a_0, a_1, a_2, \dots são coeficientes que dependem apenas de (\vec{Q}, Ω) .

O produto escalar entre dois estados é definido por

$$\langle f | g \rangle = \sum_j \int \frac{d\vec{q}}{v} \int \frac{d\omega}{2\pi} f_j(\vec{q}, \omega) g_j(\vec{q}, \omega) A_j(\vec{q}, \omega) n_0(\omega) [1 + n_0(\omega)] \quad (\text{B-2})$$

Szabo⁽⁹⁾ adaptou o formalismo descrito acima para descrever o comportamento de $\delta\langle\varphi(\vec{q}, \omega)\rangle$, a variação do valor médio da coordenada do fonon ótico "mole", e para calcular o fator de estrutura $S_{\varphi\varphi}(\vec{q}\omega)$.

Em sua equação (13), Szabo aproxima a função $\delta M_j(\vec{q}_1 z_1; \vec{q} z)$, que é análoga à função $\overline{M}_j(\vec{q}\omega; \vec{Q}\Omega)$ de N-S (relação (B-1) deste apêndice), por

$$\delta M_j(\vec{q}_1 z_1; \vec{q} z) \approx K_j(\vec{q}_1 z_1; \vec{q} z) \delta\langle\varphi(\mu z)\rangle,$$

onde $\mu \equiv (\vec{q}\ell)$, \vec{q} sendo o vetor de onda e ℓ o ramo a que pertence o fonon.

O fator de estrutura calculado por Szabo envolve o parâmetro $b^2 \equiv v \langle K_j | 0 \rangle \langle 0 | K_j \rangle$ onde v é o volume da primeira zona de Brillouin, $|0\rangle$ é a autofunção normalizada com autovalor 0 do operador $L(\vec{0}, 0)$ e o produto escalar $\langle 0 | K_j \rangle$ é dado pela relação (B-2) deste apêndice.

APÊNDICE C

MÉTODO PERTURBATIVO PARA O CÁLCULO DOS PRODUTOS ESCALARES

Antes de iniciarmos o cálculo dos produtos escalares é necessário desenvolvermos um método perturbativo para tal finalidade. O método⁽²⁸⁾ consiste em expandir a exponencial $e^{\lambda H}$ e truncarmos a expansão nos termos de segunda ordem, isto é, proporcionais a $(V^{(3)})^2$ e $V^{(4)}$.

Começamos por escrever

$$H_1 = H_3 + H_4$$

onde H_1 é dado pela Eq. (2.26), sendo H_3 e H_4 as partes proporcionais a $V^{(3)}$ e $V^{(4)}$ respectivamente.

Consideramos a função $f(\lambda)$ definida através de

$$e^{\lambda H} = e^{\lambda(H_0 + H_3 + H_4)} = e^{\lambda H_0} f(\lambda) \quad . \quad (C-1)$$

Derivando ambos os lados com relação a λ encontramos

$$\frac{d}{d\lambda} f(\lambda) = e^{-\lambda H_0} (H_3 + H_4) e^{\lambda H_0} f(\lambda)$$

Integrando ambos os lados com relação a λ , com a condição inicial $f(0) = 1$, segue que

$$f(\lambda) = 1 + \int_0^\lambda e^{-\lambda_1 H_0} (H_3 + H_4) e^{\lambda_1 H_0} f(\lambda_1) d\lambda_1 \quad .$$

Assim, transformamos uma equação diferencial em uma equação integral. Esta última pode ser resolvida iterativamente fazendo a substituição $f(\lambda_1) = 1$; o resultado é novamente substituído em $f(\lambda_1)$; continuando este processo obtemos uma série de potências em (H_3+H_4) :

$$f(\lambda) = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \int_0^{\lambda} [H_3(-\lambda_1) + H_4(-\lambda_1)] \dots \int_0^{\lambda_{n-1}} [H_3(-\lambda_{n-1}) + H_4(-\lambda_{n-1})] \times \\ \times d\lambda_{n-1} \dots d\lambda_1 ,$$

onde usamos a definição

$$g(\lambda) \equiv e^{\lambda H_O} g e^{-\lambda H_O} . \quad (C-2)$$

Parando nos termos de segunda ordem obtemos

$$f(\lambda) = 1 + \int_0^{\lambda} H_3(-\lambda_1) d\lambda_1 + \int_0^{\lambda} H_3(-\lambda_1) \int_0^{\lambda_1} H_3(-\lambda_2) d\lambda_2 d\lambda_1 + \int_0^{\lambda} H_4(-\lambda_1) d\lambda_1 . \quad (C-3)$$

Então, nesta aproximação a Eq. (C-1) torna-se

$$e^{\lambda H} = e^{\lambda H_O} + e^{\lambda H_O} \int_0^{\lambda} H_3(-\lambda_1) d\lambda_1 + \\ + e^{\lambda H_O} \int_0^{\lambda} H_3(-\lambda_1) \int_0^{\lambda_1} H_3(-\lambda_2) d\lambda_2 d\lambda_1 + \\ + e^{\lambda H_O} \int_0^{\lambda} H_4(-\lambda_1) d\lambda_1 . \quad (C-4)$$

Para obtermos uma forma geral e aproximada do produto escalar entre duas variáveis arbitrárias F e G é necessário efetuarmos a multiplicação de $e^{\lambda H_F}$ por $e^{-\lambda H_G^+}$. Primeiro escrevemos explicitamente $e^{\lambda H_F}$ e $e^{-\lambda H_G^+}$ com $e^{\lambda H}$ dado pela Eq. (C-4):

$$e^{\lambda H_F} = e^{\lambda H_O F + e^{\lambda H_O} \int_0^\lambda H_3(-\lambda_1) F d\lambda_1 + e^{\lambda H_O} \int_0^\lambda H_3(-\lambda_1) \int_0^{\lambda_1} H_3(-\lambda_2) F d\lambda_2 d\lambda_1 + e^{\lambda H_O} \int_0^\lambda H_4(-\lambda_1) F d\lambda_1}$$

$$e^{-\lambda H_G^+} = e^{-\lambda H_O G^+ - \lambda H_O \int_0^\lambda H_3(\lambda_1) G^+ d\lambda_1 - e^{-\lambda H_O} \int_0^\lambda H_3(\lambda_1) \int_0^{\lambda_1} H_3(\lambda_2) G^+ d\lambda_2 d\lambda_1 - e^{-\lambda H_O} \int_0^\lambda H_4(\lambda_1) G^+ d\lambda_1}$$

Em seguida efetuamos a multiplicação destas equações, desprezamos os termos de ordem superior a H_3^2 e H_4 e tomamos a média térmica:

$$\begin{aligned} \langle e^{\lambda H_F} e^{-\lambda H_G^+} \rangle = & \langle e^{\lambda H_O F} e^{-\lambda H_O G^+} \rangle - \int_0^\lambda \langle e^{\lambda H_O F} e^{-\lambda H_O H_3(\lambda_1) G^+} \rangle d\lambda_1 + \\ & + \int_0^\lambda \langle e^{\lambda H_O H_3(-\lambda_1) F} e^{-\lambda H_O G^+} \rangle d\lambda_1 + \\ & + \int_0^\lambda \int_0^{\lambda_1} \langle e^{\lambda H_O F} e^{-\lambda H_O H_3(\lambda_1) H_3(\lambda_2) G^+} \rangle d\lambda_2 d\lambda_1 + \\ & + \int_0^\lambda \int_0^{\lambda_1} \langle e^{\lambda H_O H_3(-\lambda_1) H_3(-\lambda_2) F} e^{-\lambda H_O G^+} \rangle d\lambda_2 d\lambda_1 - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \int_0^\lambda \int_0^\lambda \langle e^{\lambda H_{O_{H_3}}(-\lambda_1)F} e^{-\lambda H_{O_{H_3}}(\lambda_2)G^+} \rangle d\lambda_2 d\lambda_1 - \\
& - \int_0^\lambda \langle e^{\lambda H_{O_F}} e^{-\lambda H_{O_{H_4}}(\lambda_1)G^+} \rangle d\lambda_1 + \\
& + \int_0^\lambda \langle e^{\lambda H_{O_{H_4}}(-\lambda_1)F} e^{-\lambda H_{O_G}G^+} \rangle d\lambda_1 ,
\end{aligned}$$

ou

$$\begin{aligned}
\langle e^{\lambda H_F} e^{-\lambda H_G^+} \rangle = & \\
= \langle F(\lambda)G \rangle - \int_0^\lambda \langle F(\lambda)H_3(\lambda_1)G^+ \rangle d\lambda_1 + & \\
+ \int_0^\lambda \langle H_3(\lambda-\lambda_1)F(\lambda)G^+ \rangle d\lambda_1 + & \\
+ \int_0^\lambda \int_0^{\lambda_1} \langle F(\lambda)H_3(\lambda_1)H_3(\lambda_2)G^+ \rangle d\lambda_2 d\lambda_1 + & \\
+ \int_0^\lambda \int_0^{\lambda_1} \langle H_3(\lambda-\lambda_1)H_3(\lambda-\lambda_2)F(\lambda)G^+ \rangle d\lambda_2 d\lambda_1 - & \\
- \int_0^\lambda \int_0^{\lambda_1} \langle H_3(\lambda-\lambda_1)F(\lambda)H_3(\lambda_2)G^+ \rangle d\lambda_2 d\lambda_1 & \\
- \int_0^\lambda \langle F(\lambda)H_4(\lambda_1)G^+ \rangle d\lambda_1 + & \\
+ \int_0^\lambda \langle H_4(\lambda-\lambda_1)F(\lambda)G^+ \rangle d\lambda_1 , & \quad (C-5)
\end{aligned}$$

onde usamos a definição (C-2).

Mas, por definição

$$\text{Tr} [\rho \xi] \quad , \quad (\text{C-6})$$

$$\rho \equiv \frac{e^{-\beta H}}{Z}$$

$$Z \equiv \text{Tr} [e^{-\beta H}]$$

Portanto, pela Eq. (C-1),

$$\rho = \frac{\rho_o f(-\beta)}{\langle f(-\beta) \rangle_o} \quad , \quad (\text{C-7})$$

onde

$$\rho_o \equiv \frac{e^{-\beta H_o}}{Z_o}$$

$$Z_o \equiv \text{Tr}[e^{-\beta H_o}]$$

$$\langle \xi \rangle_o = \text{Tr}[\rho_o \xi]$$

Da Eq. (C-3) vem que

$$f(-\beta) = 1 - \left[\int_0^\beta H_3(\lambda_1) d\lambda_1 - \int_0^\beta H_3(\lambda_1) \int_0^{\lambda_1} H_3(\lambda_2) d\lambda_2 d\lambda_1 + \int_0^\beta H_4(\lambda_1) d\lambda_1 \right] \quad .$$

(C-8)

Então, de

$$\frac{1}{1-x} = 1 + x + x^2 + \dots \quad ,$$

até segunda ordem, segue que

$$\begin{aligned} \langle f(-\lambda) \rangle_0^{-1} = & 1 + \int_0^\beta \langle H_3(\lambda_1) \rangle_0 d\lambda_1 - \int_0^\beta \int_0^{\lambda_1} \langle H_3(\lambda_1) H_3(\lambda_2) \rangle_0 d\lambda_2 d\lambda_1 + \\ & + \int_0^\beta \int_0^\beta \langle H_3(\lambda_1) H_3(\lambda_2) \rangle_0 d\lambda_2 d\lambda_1 + \int_0^\beta \langle H_4(\lambda_1) \rangle_0 d\lambda_1 \quad . \end{aligned} \quad (C-9)$$

Introduzindo as Eqs. (C-8) e (C-9) na Eq. (C-7), até segunda ordem, a matriz densidade toma a forma

$$\begin{aligned} \rho = & \rho_0 \left\{ 1 + \int_0^\beta [\langle H_3(\lambda_1) \rangle_0 - H_3(\lambda_1)] d\lambda_1 + \right. \\ & + \int_0^\beta \int_0^{\lambda_1} [H_3(\lambda_1) H_3(\lambda_2) - \langle H_3(\lambda_1) H_3(\lambda_2) \rangle_0] d\lambda_2 d\lambda_1 - \\ & \left. - \int_0^\beta \int_0^\beta \langle H_3(\lambda_1) \rangle_0 H_3(\lambda_2) d\lambda_2 d\lambda_1 + \int_0^\beta [\langle H_4(\lambda_1) \rangle_0 - H_4(\lambda_1)] d\lambda_1 \right\} \quad . \quad (C-10) \end{aligned}$$

Conseguimos então escrever a matriz densidade perturbada em função da matriz densidade harmônica (não perturbada) e de médias térmicas harmônicas de termos perturbativos.

Usando a expressão para H_3 , dada pelo primeiro termo da Eq. (2.26),

$$\langle H_3(\lambda_1) \rangle_0 = \sum_{k_1 k_2 k_3} V^{(3)}(k_1; k_2; k_3) \langle A_{k_1}(\lambda_1) A_{k_2}(\lambda_1) A_{k_3}(\lambda_1) \rangle_0 \quad .$$

Agora, recorrendo a Eq. (2.19a) vem que

$$\langle H_3(\lambda_1) \rangle_0 = 0$$

A matriz densidade (C-10) então torna-se

$$\rho = \rho_0 \left\{ 1 - \int_0^\beta H_3(\lambda_1) d\lambda_1 + \int_0^\beta \int_0^{\lambda_1} [H_3(\lambda_1) H_3(\lambda_2) - \langle H_3(\lambda_1) H_3(\lambda_2) \rangle_0] d\lambda_2 d\lambda_1 + \right. \\ \left. + \int_0^\beta [\langle H_4(\lambda_1) \rangle_0 - H_4(\lambda_1)] d\lambda_1 \right\}$$

Empregando esta e a Eq. (C-6), a média térmica da variável arbitrária ξ , até segunda ordem, será dada por

$$\langle \xi \rangle = \langle \xi \rangle_0 - \int_0^\beta \langle H_3(\lambda_1) \xi \rangle_0 d\lambda_1 + \int_0^\beta \int_0^{\lambda_1} \langle H_3(\lambda_1) H_3(\lambda_2) \xi \rangle_0 d\lambda_2 d\lambda_1 - \\ - \langle \xi \rangle_0 \int_0^\beta \int_0^{\lambda_1} \langle H_3(\lambda_1) H_3(\lambda_2) \rangle_0 d\lambda_2 d\lambda_1 + \\ + \int_0^\beta \langle H_4(\lambda_1) \xi \rangle_0 d\lambda_1 - \langle \xi \rangle_0 \int_0^\beta \langle H_4(\lambda_1) \rangle_0 d\lambda_1 \quad . \quad (C-11)$$

Acabamos então de explicitar a média térmica de uma variável arbitrária ξ em função de médias térmicas harmônicas da mesma variável e de termos perturbativos. A vantagem disto é que as médias térmicas harmônicas podem em princípio ser calculadas exatamente.

Assim, as médias térmicas que aparecem na Eq. (C-5) podem ser explicitadas em termos de médias térmicas harmônicas utilizando a Eq. (C-11). Isto é o que faremos em seguida.

O integrando que ocorre no quarto termo e todos os outros termos subsequentes da Eq. (C-5) são médias térmicas que podem ser substituídas diretamente por médias térmicas harmônicas, uma vez que estes mesmos integrandos são termos de segunda

ordem.

Por outro lado, tomando $\xi = F(\lambda)G^+$ e empregando a Eq. (C-11), o primeiro termo da Eq. (C-5) toma a forma

$$\begin{aligned} \langle F(\lambda)G^+ \rangle &= \langle F(\lambda)G^+ \rangle_0 - \int_0^\beta \langle H_3(\lambda_1)F(\lambda)G^+ \rangle_0 d\lambda_1 + \\ &+ \int_0^\beta \int_0^{\lambda_1} \langle H_3(\lambda_1)H_3(\lambda_2)F(\lambda)G^+ \rangle_0 d\lambda_2 d\lambda_1 - \\ &- \langle F(\lambda)G^+ \rangle_0 \int_0^\beta \int_0^{\lambda_1} \langle H_3(\lambda_1)H_3(\lambda_2) \rangle_0 d\lambda_2 d\lambda_1 + \\ &+ \int_0^\beta \langle H_4(\lambda_1)F(\lambda)G^+ \rangle_0 d\lambda_1 - \\ &- \langle F(\lambda)G^+ \rangle_0 \int_0^\beta \langle H_4(\lambda_1) \rangle_0 d\lambda_1 \end{aligned}$$

Igualmente, tomando $\xi = F(\lambda)H_3(\lambda_1)G^+$ o terceiro termo da Eq. (C-5), até segunda ordem, toma a forma .

$$\begin{aligned} \int_0^\lambda \langle F(\lambda)H_3(\lambda_1)G^+ \rangle d\lambda_1 &= \int_0^\lambda \langle F(\lambda)H_3(\lambda_1)G^+ \rangle_0 d\lambda_1 - \\ &- \int_0^\lambda \int_0^\beta \langle H_3(\lambda_2)F(\lambda)H_3(\lambda_1)G^+ \rangle_0 d\lambda_2 d\lambda_1 \end{aligned}$$

Repetindo o mesmo processo com o terceiro termo da Eq. (C-5) onde $\xi = H_3(\lambda-\lambda_1)F(\lambda)G^+$ obtemos

$$\begin{aligned} \int_0^\lambda \langle H_3(\lambda-\lambda_1)F(\lambda)G^+ \rangle d\lambda_1 &= \int_0^\lambda \langle H_3(\lambda-\lambda_1)F(\lambda)G^+ \rangle_0 d\lambda_1 - \\ &- \int_0^\lambda \int_0^\beta \langle H_3(\lambda_2)H_3(\lambda-\lambda_1)F(\lambda)G^+ \rangle_0 d\lambda_2 d\lambda_1 \end{aligned}$$

A substituição destes resultados na Eq. (C-5) produz

$$\langle e^{\lambda H_F} e^{-\lambda H_G^+} \rangle = I_0(\lambda) + I_3(\lambda) + I_4(\lambda) \quad , \quad (C-12a)$$

onde separamos os termos de ordem zero, primeira ordem e segunda ordem:

$$I_0(\lambda) \equiv \langle F(\lambda) G^+ \rangle_0 \quad , \quad (C-12b)$$

$$\begin{aligned} I_3(\lambda) \equiv & \int_0^\lambda \langle H_3(\lambda - \lambda_1) F(\lambda) G^+ \rangle_0 d\lambda_1 - \int_0^\beta \langle H_3(\lambda_1) F(\lambda) G^+ \rangle_0 d\lambda_1 - \\ & - \int_0^\lambda \langle F(\lambda) H_3(\lambda_1) G^+ \rangle_0 d\lambda_1 \quad , \quad (C-12c) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_4(\lambda) \equiv & \int_0^\beta \int_0^{\lambda_1} \langle H_3(\lambda_1) H_3(\lambda_2) F(\lambda) G^+ \rangle_0 d\lambda_2 d\lambda_1 - \\ & - \langle F(\lambda) G^+ \rangle_0 \int_0^\beta \int_0^{\lambda_1} \langle H_3(\lambda_1) H_3(\lambda_2) \rangle_0 d\lambda_2 d\lambda_1 + \\ & + \int_0^\lambda \int_0^\beta \langle H_3(\lambda_2) F(\lambda) H_3(\lambda_1) G^+ \rangle_0 d\lambda_2 d\lambda_1 - \\ & - \int_0^\lambda \int_0^\beta \langle H_3(\lambda_2) H_3(\lambda - \lambda_1) F(\lambda) G^+ \rangle_0 d\lambda_2 d\lambda_1 + \\ & + \int_0^\lambda \int_0^{\lambda_1} \langle F(\lambda) H_3(\lambda_1) H_3(\lambda_2) G^+ \rangle_0 d\lambda_2 d\lambda_1 + \\ & + \int_0^\lambda \int_0^{\lambda_1} \langle H_3(\lambda - \lambda_1) H_3(\lambda - \lambda_2) F(\lambda) G^+ \rangle_0 d\lambda_2 d\lambda_1 - \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \int_0^\lambda \int_0^\lambda \langle H_3(\lambda - \lambda_1) F(\lambda) H_3(\lambda_2) G^+ \rangle_0 d\lambda_2 d\lambda_1 + \\
& + \int_0^\beta \langle H_4(\lambda_1) F(\lambda) G^+ \rangle_0 d\lambda_1 - \langle F(\lambda) G^+ \rangle_0 \int_0^\beta \langle H_4(\lambda_1) \rangle_0 d\lambda_1 - \\
& - \int_0^\lambda \langle H_4(\lambda - \lambda_1) F(\lambda) G^+ \rangle_0 d\lambda_1 \quad . \quad (C-12d)
\end{aligned}$$

As Eqs. (2.27a-b) para A_k e B_k , a propriedade (3.2) do produto escalar, as Eqs. (C-11) e (C-12a-d) serão de fundamental importância para o cálculo dos produtos escalares entre as variáveis dinâmicas.

APÊNDICE D

CÁLCULO DOS PRODUTOS ESCALARES

D.1. Critérios e Aproximações

Temos sempre enfatizado que os resultados para o fator de estrutura dinâmico derivados pelo formalismo de Mori⁽¹⁴⁾ no Capítulo 3 são válidos no limite de longos comprimentos de onda, onde vale a aproximação markoviana, bem como a aproximação $\tilde{\varphi}_{32}(z,q) = 0 = \tilde{\varphi}_{23}(z,q)$. Portanto, no cálculo dos produtos escalares entre as variáveis dinâmicas também tomaremos o limite de $q \rightarrow 0$.

Na Seção 2.3 mostramos que a componente de Fourier da polarização local em termos dos operadores campo de fonon pode ser escrito como

$$P_{\vec{q}} = \sum_k \gamma_k(\vec{q}) A_k \quad , \quad (D-1)$$

onde

$$\gamma_k(\vec{q}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2N}} \sum_{\ell s} \frac{e_s}{\sqrt{M_s}} \frac{\hat{\epsilon} \cdot \hat{e}(s|k)}{\sqrt{\omega(k)}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_O(\ell)} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}(\ell s)} \quad ,$$

$$\vec{R}(\ell s) = \vec{R}_O(\ell s) + \vec{u}(\ell s) = \vec{R}_O(\ell) + \vec{R}_O(s) + \vec{u}(\ell s) \quad .$$

O módulo dos deslocamentos nucleares $\vec{u}(\ell s)$ mesmo em cristais altamente anarmônicos não deve ultrapassar o valor de mais ou menos um terço do parâmetro de rede devido à repulsão eletrostática entre os núcleos. Por outro lado, o módulo dos ve-

tores $\vec{R}_O(s)$ possuem valores comparáveis ao parâmetro de rede, uma vez que $\vec{R}_O(s)$ representa as posições de equilíbrio dos átomos relativamente à origem da célula unitária (ver Fig. 6). O parâmetro de rede é da ordem de 1\AA e, portanto, $|\vec{u}(\ell s)|$ e $|\vec{R}_O(s)| \sim 1\text{\AA}$. Na região da luz visível $q \sim 10^{-3}\text{\AA}^{-1}$. Consequentemente, $\vec{q} \cdot \vec{R}_O(s)$ e $\vec{q} \cdot \vec{u}(\ell s) \sim 10^{-3}$.

Tendo isto em vista, aproximamos a exponencial $e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{R}_O(\vec{s}) + \vec{u}(\ell s))}$ pela unidade. Então

$$\gamma_k(\vec{q}) = \sqrt{\frac{\hbar}{2N}} \sum_{\ell s} \frac{e_s}{\sqrt{M_s}} \frac{\hat{e} \cdot \hat{e}(s|k)}{\sqrt{\omega(k)}} e^{i(\vec{k}-\vec{q}) \cdot \vec{R}_O(\ell)} .$$

Fazendo a soma em ℓ e usando a Eq. (2.11a) vem que

$$\gamma_k(\vec{q}) = \sqrt{\frac{N\hbar}{2}} \sum_s \frac{1}{\sqrt{M_s}} \frac{\hat{e} \cdot \hat{e}(s|k)}{\sqrt{\omega(k)}} \Delta(\vec{k}-\vec{q}) . \quad (D-2)$$

O mesmo ocorre com a quantidade $\lambda_{kk'}(\vec{q})$ dada pela Eq. (2.33f) que aparece nas expressões (2.33a-e) para a componente de Fourier da densidade de energia local:

$$\lambda_{kk'}(\vec{q}) = \sqrt{\frac{\omega(k)}{\omega(k')}} \sum_s \hat{e}(s|k) \cdot \hat{e}(s|k) \Delta(\vec{k}' - \vec{k} - \vec{q}) . \quad (D-3)$$

Os critérios que seguiremos para o cálculo dos produtos escalares estão relacionados abaixo em ordem hierárquica de precedência:

- Se possível usamos a propriedade (3.2) do produto escalar;
- Se conveniente usamos as Eqs. (2.27a-b) para os operadores A_k e B_k ;
- Esgotando-se estas duas possibilidades partimos diretamente

da definição do produto escalar na sua forma aproximada dada pelas Eqs. (C-12a-d).

D.2. Cálculo de $\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle$

A propriedade (3.2) do produto escalar permite-nos escrever

$$\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle = \frac{1}{i\beta\hbar} \langle [\vec{p}_{\vec{q}}; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+] \rangle .$$

Lembrando que $\dot{\vec{A}}_k = -i\omega(k)\vec{B}_k$, segue imediatamente da Eq. (D-1) que

$$\dot{\vec{p}}_{\vec{q}} = -i \sum_k \gamma_k(\vec{q}) \omega(k) \vec{B}_k , \quad (D-4)$$

onde $\gamma_k(\vec{q})$ é dado pela Eq. (D-2).

Da relação de comutação (2.24b) facilmente obtemos

$$\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle = \frac{2}{\beta\hbar} \sum_k |\gamma_k(\vec{q})|^2 \omega(k) .$$

Através do uso da propriedade de fechamento (2.6b) dos autovetores $\hat{e}(s|k)$ mostra-se que

$$|\gamma_k(\vec{q})|^2 = \frac{N\hbar}{2\omega(k)} \sum_s \frac{e_s^2}{M_s} . \quad (D-5)$$

Portanto

$$\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}^+ \rangle = \frac{N}{\beta} \sum_s \frac{e_s^2}{M_s} .$$

D.3. Cálculo de $\langle P_{\vec{q}}; P_{\vec{q}}^+ \rangle$

Neste caso não podemos aplicar a propriedade (3.2) e então usamos as equações de movimento (2.27a-b),

$$\langle P_{\vec{q}}; P_{\vec{q}}^+ \rangle = \sum_{kk'} \gamma_k(\vec{q}) \gamma_{k'}^*(\vec{q}) \langle A_k; A_{k'}^+ \rangle \quad (D-6)$$

A Eq. (2.27b) também pode ser escrita como

$$\begin{aligned} A_k &= \frac{i}{\omega(k)} \dot{B}_k - \frac{6}{\hbar\omega(k)} \sum_{k_1 k_2} V^{(3)}(-k; k_1; k_2) A_{k_1} A_{k_2} - \\ &- \frac{8}{\hbar\omega(k)} \sum_{k_1 k_2 k_3} V^{(4)}(-k; k_1; k_2; k_3) A_{k_1} A_{k_2} A_{k_3} \quad (D-7) \end{aligned}$$

Tomando-se o produto escalar desta equação com A_k , vem que

$$\begin{aligned} \langle A_k; A_{k'}^+ \rangle &= \frac{i}{\omega(k)} \langle \dot{B}_k; A_{k'}^+ \rangle - \\ &- \frac{6}{\hbar\omega(k)} \sum_{k_1 k_2} V^{(3)}(-k; k_1; k_2) \langle A_{k_1} A_{k_2}; A_{k'}^+ \rangle - \\ &- \frac{8}{\hbar\omega(k)} \sum_{k_1 k_2 k_3} V^{(4)}(-k; k_1; k_2; k_3) \langle A_{k_1} A_{k_2} A_{k_3}; A_{k'}^+ \rangle \quad (D-8) \end{aligned}$$

O primeiro termo desta expressão pode ser calculado usando a propriedade (3.2) do produto escalar e a relação de co-

mutação (2.24b). O resultado é

$$\frac{i}{\omega(k)} \langle \dot{B}_k; A_{k'}^+ \rangle = \frac{2}{\beta \hbar \omega(k)} \delta_{kk'} \quad (D-7)$$

Usando novamente a Eq. (D-7), o segundo termo da Eq. (D-8) até segunda ordem torna-se

$$\begin{aligned} & - \frac{6}{\hbar \omega(k)} \sum_{k_1 k_2} V^{(3)}(-k; k_1; k_2) \langle A_{k_1} A_{k_2}; A_{k'}^+ \rangle = \\ & \frac{6i}{\hbar \omega(k) \omega(k')} \sum_{k_1 k_2} V^{(3)}(-k; k_1; k_2) \langle A_{k_1} A_{k_2}; \dot{B}_{k'} \rangle + \\ & + \frac{36}{\hbar^2 \omega(k) \omega(k')} \sum_{k_1 k_2} \sum_{k'_1 k'_2} V^{(3)}(-k; k_1; k_2) V^{(3)*}(-k'; k'_1; k'_2) \times \\ & \times \langle A_{k_1} A_{k_2}; A_{k'_1}^+ A_{k'_2}^+ \rangle \quad (D-10) \end{aligned}$$

Das Eqs. (3.2) e (2.24b) segue imediatamente que

$$\begin{aligned} \langle A_{k_1} A_{k_2}; \dot{B}_{k'}^+ \rangle &= - \frac{1}{i\beta \hbar} \langle [A_{k_1} A_{k_2}, B_{k'}^+] \rangle \\ &= \frac{2i}{\beta \hbar} (\langle A_{k_1} \rangle \delta_{k_1 k'} + \langle A_{k_2} \rangle \delta_{k_2 k'}) = 0 \end{aligned}$$

uma vez que $\langle A_k \rangle = 0$.

Assim, o segundo termo da Eq. (D-8) é de segunda ordem e, portanto, o produto escalar $\langle A_{k_1} A_{k_2}; A_{k'_1}^+ A_{k'_2}^+ \rangle$ pode ser calculado na aproximação harmônica. No final desta Seção mostraremos

que, na aproximação harmônica,

$$\begin{aligned} \langle A_{k_1} A_{k_2}; A_{k_1}^+ A_{k_2}^+ \rangle &= 2 \left[\frac{\bar{n}(k_1) + \bar{n}(k_2) + 1}{\beta \hbar (\omega(k_1) + \omega(k_2))} + \frac{\bar{n}(k_2) - \bar{n}(k_1)}{\beta \hbar (\omega(k_1) - \omega(k_2))} \right] \times \\ &\times (\delta_{k_1 k_1'} \delta_{k_2 k_2'} + \delta_{k_1 k_1'} \delta_{k_2 k_2'}) \end{aligned}$$

Portanto

$$\begin{aligned} - \frac{6}{\hbar \omega(k)} \sum_{k_1 k_2} V^{(3)}(-k; k_1; k_2) \langle A_{k_1} A_{k_2}; A_{k'}^+ \rangle &= \\ = \frac{144}{\beta \hbar^3 \omega(k) \omega(k')} \sum_{k_1 k_2} V^{(3)}(-k; k_1; k_2) V^{(3)*}(-k; k_1; k_2) \times \\ \times \left[\frac{\bar{n}(k_1) + \bar{n}(k_2) + 1}{\omega(k_1) + \omega(k_2)} + \frac{\bar{n}(k_2) - \bar{n}(k_1)}{\omega(k_1) - \omega(k_2)} \right] \end{aligned} \quad (D-11)$$

Uma vez que o terceiro termo da Eq. (D-8) é de segunda ordem, temos

$$\begin{aligned} - \frac{8}{\hbar \omega(k)} \sum_{k_1 k_2 k_3} V^{(4)}(-k; k_1; k_2; k_3) \langle A_{k_1} A_{k_2} A_{k_3}; A_{k'}^+ \rangle &= \\ = \frac{-8i}{\hbar \omega(k) \omega(k')} \sum_{k_1 k_2 k_3} V^{(4)}(-k; k_1; k_2; k_3) \langle A_{k_1} A_{k_2} A_{k_3}; \dot{B}_{k'}^+ \rangle \end{aligned}$$

Mas, das Eqs. (3.2), (2.24b) e (2.16a-b),

$$\begin{aligned}
 &= \frac{8}{\hbar\omega(k)} \sum_{k_1 k_2 k_3} V^{(4)}(-k; k_1; k_2; k_3) \langle A_{k_1} A_{k_2} A_{k_3}; A_{k'}^+ \rangle = \\
 &= \frac{-48}{\beta \hbar^2 \omega(k) \omega(k')} \sum_{k_1} V^{(4)}(-k; k'; -k_1; k_1) [2\bar{n}(k_1) + 1] \\
 &\hspace{25em} (D-12)
 \end{aligned}$$

A substituição das Eqs. (D-9) e (D-11-12) na Eq. (D-8) produz .

$$\langle A_k; A_{k'}^+ \rangle = \frac{2}{\beta \hbar \omega(k)} [\delta_{kk'} + C_1(k; k') + C_2(k, k')] \quad , \quad (D-13)$$

onde

$$C_1(k; k') \equiv - \frac{24}{\hbar \omega(k')} \sum_{k_1} V^{(4)}(-k; k'; -k_1; k_1) [2\bar{n}(k_1) + 1] \quad ,$$

$$\begin{aligned}
 C_2(k; k') &= \frac{72}{\hbar^2 \omega(k')} \sum_{k_1 k_2} V^{(3)}(-k; k_1; k_2) V^{(3)*}(-k'; k_1; k_2) \times \\
 &\times \left[\frac{\bar{n}(k_1) + \bar{n}(k_2) + 1}{\omega(k_1) + \omega(k_2)} + \frac{\bar{n}(k_2) - \bar{n}(k_1)}{\omega(k_1) - \omega(k_2)} \right]
 \end{aligned}$$

Substituindo a Eq. (D-13) na Eq. (D-6) finalmente obtemos

$$\begin{aligned}
 \langle P_{\vec{q}}; P_{\vec{q}}^+ \rangle &= \sum_k \frac{2}{\beta \hbar \omega(k)} |\gamma_k(\vec{q})|^2 + \sum_{kk'} \frac{2}{\beta \hbar \omega(k)} \gamma_k(\vec{q}) \gamma_{k'}^*(\vec{q}) \times \\
 &\times [C_1(k; k') + C_2(k; k')] \quad ,
 \end{aligned}$$

onde $\gamma_k(q)$ é dado pela Eq. (D-2).

Com $|\gamma_k(\vec{q})|^2$ dado pela Eq. (D-5) isto também pode ser escrito como

$$\begin{aligned} \langle P_{\vec{q}}; P_{\vec{q}}^+ \rangle &= \left(\frac{N}{\beta} \sum_S \frac{e_s^2}{M_s} \right) \sum_k \frac{1}{\omega^2(k)} + \sum_{kk'} \frac{2}{\beta \hbar \omega(k)} \gamma_k(\vec{q}) \gamma_{k'}^*(\vec{q}) \times \\ &\times [C_1(k; k') + C_2(k; k')] \end{aligned}$$

Consequentemente, a frequência $\Omega_0(q)$ será

$$\begin{aligned} \Omega_0(q) &= \left[\frac{\langle \dot{P}_{\vec{q}}; \dot{P}_{\vec{q}}^+ \rangle}{\langle P_{\vec{q}}; P_{\vec{q}}^+ \rangle} \right]^{1/2} = \left\{ \sum_k \frac{1}{\omega^2(k)} + \left(\frac{N}{\beta} \sum_S \frac{e_s^2}{M_s} \right)^{-1} \sum_{kk'} \frac{2}{\beta \hbar \omega(k)} \times \right. \\ &\times \gamma_k(\vec{q}) \gamma_{k'}^*(\vec{q}) [C_1(k; k') + C_2(k; k')] \left. \right\}^{-1/2} \end{aligned}$$

Para finalizar esta seção, passaremos ao cálculo de $\langle A_{k_1} A_{k_2}; A_{k_1}^+ A_{k_2}^+ \rangle$. Uma vez que este produto escalar ocorre em combinação com um termo que é de segunda ordem (ver Eq. (D-10)), ele será calculado na aproximação harmônica:

$$\langle A_{k_1} A_{k_2}; A_{k_1}^+ A_{k_2}^+ \rangle = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle e^{\lambda H_0} A_{k_1} A_{k_2} e^{-\lambda H_0} A_{k_1}^+ A_{k_2}^+ \rangle_0 d\lambda,$$

onde H_0 é o hamiltoniano harmônico.

Por definição

$$\langle \xi \rangle_0 \equiv \sum_n \langle n | e^{-\beta H_0} \xi | n \rangle / \sum_n \langle n | e^{-\beta H_0} | n \rangle,$$

onde $|n\rangle$ é um autoestado de H_0 e

$$|n\rangle \equiv |n(\vec{k}_1 j_1) n(\vec{k}_1 j_2) \dots n(\vec{k}_1 j_{3r}) \dots n(\vec{k}_N j_1) n(\vec{k}_N j_2) \dots n(\vec{k}_N j_{3r})\rangle$$

De acordo com a definição (2.21a) do operador campo de fonon

$$A_{k_1'}^+ A_{k_2'}^+ = (a_{k_1'}^+ + a_{-k_1'}^+) (a_{k_2'}^+ + a_{-k_2'}^+) = a_{k_1'}^+ a_{k_2'}^+ + a_{k_1'}^+ a_{-k_2'}^+ + a_{-k_1'}^+ a_{k_2'}^+ + a_{-k_1'}^+ a_{-k_2'}^+$$

Operando com $e^{-\lambda H_0} A_{k_1'}^+ A_{k_2'}^+$ sobre $|n\rangle$ e usando as Eqs.(2.12a-b), produz os quatro termos seguintes:

$$|1\rangle \equiv e^{-\lambda H_0} a_{-k_1'} a_{-k_2'} |n\rangle =$$

$$= \sqrt{n(-k_1') n(-k_2')} e^{-\lambda E_n} e^{\lambda \hbar [\omega(k_1') + \omega(k_2')]} | \dots (n(-k_1')-1) \dots (n(-k_2')-1) \dots \rangle$$

$$|2\rangle \equiv e^{-\lambda H_0} a_{-k_1'} a_{k_2'}^+ |n\rangle =$$

$$= \sqrt{n(-k_1') (n(k_2')+1)} e^{-\lambda E_n} e^{\lambda \hbar [\omega(k_1') - \omega(k_2')]} | \dots (n(-k_1')-1) \dots (n(k_2')+1) \dots \rangle$$

$$|3\rangle \equiv e^{-\lambda H_0} a_{k_1'}^+ a_{-k_2'} |n\rangle =$$

$$= \sqrt{(n(k_1')+1) n(-k_2')} e^{-\lambda E_n} e^{-\lambda \hbar [\omega(k_1') - \omega(k_2')]} | \dots (n(k_1')+1) \dots (n(-k_2')-1) \dots \rangle$$

$$\begin{aligned}
 |4\rangle &\equiv e^{-\lambda H_0} a_{k_j}^+ a_{k_2}^+ |n\rangle = \\
 &= \sqrt{(n(k_j)+1)(n(k_2)+1)} e^{-\lambda E_n} e^{-\lambda \hbar [\omega(k_1)+\omega(k_2)]} | \dots (n(k_1)+1) \dots (n(k_2)+1) \dots \rangle ,
 \end{aligned}$$

onde E_n é o autovalor de H_0 .

Por outro lado, o resultado de $\langle n | e^{-\beta H_0} e^{\lambda H_0} a_{k_1} a_{k_2}$ é a soma de outros quatro termos:

$$\begin{aligned}
 \langle 1' | &\equiv \langle n | e^{-(\beta-\lambda)H_0} a_{-k_1}^+ a_{-k_2}^+ = \\
 &= \langle \dots (n(-k_1)-1) \dots (n(-k_2)-1) \dots | \sqrt{n(-k_1)n(-k_2)} e^{-(\beta-\lambda)E_n} ,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle 2' | &\equiv \langle n | e^{-(\beta-\lambda)H_0} a_{-k_1}^+ a_{k_2} = \\
 &= \langle \dots (n(-k_1)-1) \dots (n(-k_2)+1) \dots | \sqrt{n(-k_1)(n(k_2)+1)} e^{-(\beta-\lambda)E_n} ,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle 3' | &\equiv \langle n | e^{-(\beta-\lambda)H_0} a_{k_1} a_{-k_2}^+ = \\
 &= \langle \dots (n(k_1)+1) \dots (n(-k_2)-1) \dots | \sqrt{(n(k_1)+1)n(-k_2)} e^{-(\beta-\lambda)E_n} ,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle 4' | &\equiv \langle n | e^{-(\beta-\lambda)H_0} a_{k_1} a_{k_2} = \\
 &= \langle \dots (n(k_1)+1) \dots (n(k_2)+1) \dots | \sqrt{(n(k_1)+1)(n(k_2)+1)} e^{-(\beta-\lambda)E_n} .
 \end{aligned}$$

Assim, executando a média térmica obtemos

$$\begin{aligned}
 & \langle e^{\lambda H_{O_{A_{k_1} A_{k_2}}}} e^{-\lambda H_{O_{A_{k_1}^+ A_{k_2}^+}}} \rangle = \\
 & = \{ \bar{n}(k_1) \bar{n}(k_2) e^{\lambda \hbar [\omega(k_1) + \omega(k_2)]} + \bar{n}(k_1) [\bar{n}(k_2) + 1] e^{\lambda \hbar [\omega(k_1) - \omega(k_2)]} + \\
 & + [\bar{n}(k_1) + 1] \bar{n}(k_2) e^{-\lambda \hbar [\omega(k_1) - \omega(k_2)]} + \\
 & + [\bar{n}(k_1) + 1] [\bar{n}(k_2) + 1] e^{-\lambda \hbar [\omega(k_1) + \omega(k_2)]} \} (\delta_{k_1 k_1'} \delta_{k_2 k_2'} + \delta_{k_1 k_2'} \delta_{k_2 k_1'}) ,
 \end{aligned}$$

onde $\bar{n}(k) \equiv (e^{-\beta \hbar \omega(k)} - 1)^{-1}$.

Consideramos agora a integral com relação a λ do primeiro termo da expressão acima:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\bar{n}(k_1) \bar{n}(k_2)}{\beta} \int_0^\beta e^{\lambda \hbar [\omega(k_1) + \omega(k_2)]} d\lambda = \\
 & = \frac{\bar{n}(k_1) \bar{n}(k_2)}{\beta \hbar (\omega(k_1) + \omega(k_2))} (e^{\beta \hbar [\omega(k_1) + \omega(k_2)]} - 1)
 \end{aligned}$$

Uma vez que $\bar{n}(k) = (e^{\beta \hbar \omega(k)} - 1)^{-1}$ segue que

$$e^{\beta \hbar \omega(k)} = \frac{\bar{n}(k) + 1}{\bar{n}(k)} .$$

Consequentemente

$$\bar{n}(k_1) \bar{n}(k_2) (e^{\beta \hbar [\omega(k_1) + \omega(k_2)]} - 1) = \bar{n}(k_1) + \bar{n}(k_2) + 1$$

Manipulando os outros termos de maneira análoga, finalmente obtemos

$$\langle A_{k_1} A_{k_2}; A_{k_1}^+ A_{k_2}^+ \rangle = 2 \left[\frac{\bar{n}(k_1) + \bar{n}(k_2) + 1}{\beta \hbar (\omega(k_1) + \omega(k_2))} + \frac{\bar{n}(k_2) - \bar{n}(k_1)}{\beta \hbar (\omega(k_1) - \omega(k_2))} \right] \times \\ \times (\delta_{k_1 k_1'} \delta_{k_2 k_2'} + \delta_{k_1 k_2'} \delta_{k_2 k_1'}) .$$

D.4. Cálculo de $\langle P_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle$

A componente de Fourier da densidade de energia local em termos dos operadores A_k e B_k (ver Eq. (2.33a)) com $\lambda_{kk}, (\vec{q})$ dado pela Eq. (D-3) torna-se

$$H_{\vec{q}} = \sum_{k_1 k_2} \lambda_{k_1 k_2}(\vec{q}) \psi_{k_1 k_2} , \quad (D-14)$$

onde

$$\psi_{k_1 k_2} \equiv \frac{1}{4} \hbar \omega(k_2) (A_{k_1}^+ A_{k_2} + B_{k_1}^+ B_{k_2}) + \sum_{k_3 k_4} V^{(3)}(k_1; k_3; k_4) A_{k_2} A_{k_3} A_{k_4} + \\ + \sum_{k_3 k_4 k_5} V^{(4)}(k_1; k_3; k_4; k_5) A_{k_2} A_{k_3} A_{k_4} A_{k_5} . \quad (D-15)$$

Da Eq. (D-1) temos

$$\langle P_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle = \sum_{k_1 k_2 k_3} \gamma_{k_1}(\vec{q}) \lambda_{k_2 k_3}^*(\vec{q}) \langle A_{k_1}; \psi_{k_2 k_3}^+ \rangle . \quad (D-16)$$

Devemos então calcular

$$\begin{aligned}
\langle A_{k_1}; \psi_{k_2 k_3}^+ \rangle &= \frac{1}{4} \hbar \omega(k_3) (\langle A_{k_1}; A_{k_3}^+ A_{k_2} \rangle + \langle A_{k_1}; B_{k_3}^+ B_{k_2} \rangle) + \\
&+ \sum_{k_4 k_5} V^{(3)*}(-k_2; k_4; k_5) \langle A_{k_1}; A_{k_5}^+ A_{k_4}^+ A_{k_3}^+ \rangle + \\
&+ \sum_{k_4 k_5 k_6} V^{(4)*}(-k_2; k_4; k_5; k_6) \langle A_{k_1}; A_{k_6}^+ A_{k_5}^+ A_{k_4}^+ A_{k_3}^+ \rangle .
\end{aligned}
\tag{D-17}$$

Começamos calculando $\langle A_{k_1}; A_{k_6}^+ A_{k_5}^+ A_{k_4}^+ A_{k_3}^+ \rangle$. Este produto escalar vem multiplicado por um termo de segunda ordem e portanto pode ser calculado na aproximação harmônica:

$$\begin{aligned}
\langle A_{k_1}; A_{k_6}^+ A_{k_5}^+ A_{k_4}^+ A_{k_3}^+ \rangle &= \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle e^{\lambda H} o_{A_{k_1}} e^{-\lambda H} o_{A_{k_6}^+ A_{k_5}^+ A_{k_4}^+ A_{k_3}^+} \rangle_o d\lambda = \\
&= \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle A_{k_1}(\lambda) A_{k_6}^+ A_{k_5}^+ A_{k_4}^+ A_{k_3}^+ \rangle_o d\lambda .
\end{aligned}$$

Assim, de acordo com a Eqs. (2-19a-b) a média térmica que aparece na integral acima é nula, uma vez que esta média só envolve termos com um número par (ímpar) de operadores de criação e um número ímpar (par) de operadores de aniquilação. Portanto, na aproximação harmônica,

$$\langle A_{k_1}; A_{k_6}^+ A_{k_5}^+ A_{k_4}^+ A_{k_3}^+ \rangle = 0 . \tag{D-18}$$

Aplicando a Eq. (D-7) ao penúltimo termo da Eq.

(D-17) teremos

$$\begin{aligned}
& \sum_{k_4 k_5} V^{(3)*}(-k_2; k_4; k_5) \langle A_{k_1}; A_{k_5}^+ A_{k_4}^+ A_{k_3}^+ \rangle = \\
& = \frac{i}{\omega(k_1)} \sum_{k_4 k_5} V^{(3)*}(-k_2; k_4; k_5) \langle \dot{B}_{k_1}; A_{k_5}^+ A_{k_4}^+ A_{k_3}^+ \rangle - \\
& - \frac{6}{\hbar \omega(k_1)} \sum_{k_4 k_5} \sum_{k'_1 k'_2} V^{(3)*}(-k_2; k_4; k_5) V^{(3)}(-k_1; k'_1; k'_2) \times \\
& \times \langle A_{k'_1} A_{k'_2}; A_{k_5}^+ A_{k_4}^+ A_{k_3}^+ \rangle
\end{aligned}$$

Pelas mesmas razões que levaram à Eq. (D-18),

$$\langle A_{k'_1} A_{k'_2}; A_{k_5}^+ A_{k_4}^+ A_{k_3}^+ \rangle = 0.$$

Recorrendo à Eq. (3.2) e à relação de comutação

(2.24b) temos

$$\begin{aligned}
\frac{i}{\omega(k_1)} \langle \dot{B}_{k_1}; A_{k_5}^+ A_{k_4}^+ A_{k_3}^+ \rangle &= \frac{1}{\beta \hbar \omega(k_1)} \langle [B_{k_1}, A_{k_5}^+ A_{k_4}^+ A_{k_3}^+] \rangle = \\
&= \frac{2}{\beta \hbar \omega(k_1)} [\langle A_{k_4}^+ A_{k_3}^+ \rangle \delta_{k_1 k_5} + \langle A_{k_5}^+ A_{k_3}^+ \rangle \delta_{k_1 k_4} \\
&+ \langle A_{k_5}^+ A_{k_4}^+ \rangle \delta_{k_1 k_3}] .
\end{aligned}$$

Portanto

$$\sum_{k_4 k_5} V^{(3)*}(-k_2; k_4; k_5) \langle A_{k_1}; A_{k_5}^+ A_{k_4}^+ A_{k_3}^+ \rangle =$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{2}{\beta \hbar \omega(k_1)} \left[\sum_{k_4} V^{(3)*}(-k_2; k_4; k_1) \langle A_{k_4}^+ A_{k_3}^+ \rangle + \right. \\
&+ \sum_{k_5} V^{(3)*}(-k_2; k_1; k_5) \langle A_{k_5}^+ A_{k_3}^+ \rangle + \sum_{k_4 k_5} V^{(3)*}(-k_2; k_4; k_5) \langle A_{k_5}^+ A_{k_4}^+ \rangle \delta_{k_1 k_3} \left. \right] \\
&= \frac{2}{\beta \hbar \omega(k_1)} \left[2 \sum_{k_4} V^{(3)*}(-k_2; k_4; k_1) \langle A_{k_4}^+ A_{k_3}^+ \rangle + \right. \\
&+ \delta_{k_1 k_3} \sum_{k_4 k_5} V^{(3)*}(-k_2; k_4; k_5) \langle A_{k_5}^+ A_{k_4}^+ \rangle \left. \right] \quad . \quad (D-19)
\end{aligned}$$

Aplicando a Eq. (D-7) aos dois primeiros termos do lado direito da Eq. (D-17) temos

$$\begin{aligned}
\langle A_{k_1}; A_{k_3}^+ A_{k_2} \rangle &= \frac{i}{\omega(k_1)} \langle \dot{B}_{k_1}; A_{k_3}^+ A_{k_2} \rangle - \\
&- \frac{6}{\hbar \omega(k_1)} \sum_{k_4 k_5} V^{(3)}(-k_1; k_4; k_5) \langle A_{k_4} A_{k_5}; A_{k_3}^+ A_{k_2} \rangle \\
&- \frac{8}{\hbar \omega(k_1)} \sum_{k_4 k_5 k_6} V^{(4)}(-k_1; k_4; k_5; k_6) \langle A_{k_4} A_{k_5} A_{k_6}; A_{k_3}^+ A_{k_2} \rangle , \\
\langle A_{k_1}; B_{k_3}^+ B_{k_2} \rangle &= \frac{i}{\omega(k_1)} \langle \dot{B}_{k_1}; B_{k_3}^+ B_{k_2} \rangle - \frac{6}{\hbar \omega(k_1)} \sum_{k_4 k_5} V^{(3)}(-k_1; k_4; k_5) \times \\
&\times \langle A_{k_4} A_{k_5}; B_{k_3}^+ B_{k_2} \rangle - \frac{8}{\hbar \omega(k_1)} \sum_{k_4 k_5 k_6} V^{(4)}(-k_1; k_4; k_5; k_6) \times \\
&\times \langle A_{k_4} A_{k_5} A_{k_6}; B_{k_3}^+ B_{k_2} \rangle .
\end{aligned}$$

De acordo com a argumentação usada para a dedução da Eq. (D-18),

$$\langle A_{k_4} A_{k_5} A_{k_6}; A_{k_3}^+ A_{k_2} \rangle = 0 = \langle A_{k_4} A_{k_5} A_{k_6}; B_{k_3}^+ B_{k_2} \rangle .$$

Das Eqs. (3-2) e (2.24a-b) vem que

$$\langle \dot{B}_{k_1}; B_{k_3}^+ B_{k_2} \rangle = 0 = \langle \dot{B}_{k_1}; A_{k_3}^+ A_{k_2} \rangle .$$

Assim,

$$\begin{aligned} \langle A_{k_1}; A_{k_3}^+ A_{k_2} \rangle &= - \frac{6}{\hbar \omega(k_1)} \sum_{k_4 k_5} V^{(3)}(-k_1; k_4; k_5) \times \\ &\times \langle A_{k_4} A_{k_5}; A_{k_3}^+ A_{k_2} \rangle , \end{aligned} \quad (D-20)$$

$$\begin{aligned} \langle A_{k_1}; B_{k_3}^+ B_{k_2} \rangle &= - \frac{6}{\hbar \omega(k_1)} \sum_{k_4 k_5} V^{(3)}(-k_1; k_4; k_5) \times \\ &\times \langle A_{k_4} A_{k_5}; B_{k_3}^+ B_{k_2} \rangle . \end{aligned} \quad (D-21)$$

Levando as Eqs. (D-18-21) na Eq. (D-17) obtemos

$$\begin{aligned} \langle A_{k_1}; \psi_{k_2 k_3}^+ \rangle &= - \frac{3\omega(k_3)}{2\omega(k_1)} \left[\sum_{k_4 k_5} V^{(3)}(-k_1; k_4; k_5) \times \right. \\ &\times \left. (\langle A_{k_4} A_{k_5}; (A_{k_3}^+ A_{k_2} + B_{k_3}^+ B_{k_2}) \rangle) \right] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{2}{\beta \hbar \omega(k_1)} \left[2 \sum_{k_4} V^{(3)*}(-k_2; k_4; k_1) \langle A_{k_4}^+ A_{k_3}^+ \rangle + \right. \\
& \left. + \delta_{k_1 k_2} \sum_{k_4 k_5} V^{(3)*}(-k_2; k_4; k_5) \langle A_{k_5}^+ A_{k_4}^+ \rangle \right] .
\end{aligned}
\tag{D-22}$$

Devemos então calcular $\langle A_{k_1}^+ A_{k_2}^+ \rangle$ e $\langle A_{k_1} A_{k_2}; (A_{k_1}^+ A_{k_2}^+ + B_{k_1}^+ B_{k_2}^+) \rangle$. Começamos primeiramente com $\langle A_{k_1} A_{k_2}; (A_{k_1}^+ A_{k_2}^+ + B_{k_1}^+ B_{k_2}^+) \rangle$.

Uma vez que este produto escalar ocorre em combinação com um termo de primeira ordem, consideramos apenas $I_0(\lambda)$ e $I_3(\lambda)$ nas Eqs. (C-12a-d),

$$\langle A_{k_1} A_{k_2}; A_{k_1}^+ A_{k_2}^+ \rangle = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta [I_0(\lambda) + I_3(\lambda)] d\lambda$$

onde

$$I_0(\lambda) = \langle A_{k_1}(\lambda) A_{k_2}(\lambda) A_{k_1}^+ A_{k_2}^+ \rangle_0 ,$$

$$I_3(\lambda) = \int_0^\lambda \langle H_3(\lambda - \lambda_1) A_{k_1}(\lambda) A_{k_2}(\lambda) A_{k_1}^+ A_{k_2}^+ \rangle_0 d\lambda_1$$

$$- \int_0^\beta \langle H_3(\lambda_1) A_{k_1}(\lambda) A_{k_2}(\lambda) A_{k_1}^+ A_{k_2}^+ \rangle_0 d\lambda_1$$

$$- \int_0^\lambda \langle A_{k_1}(\lambda) A_{k_2}(\lambda) H_3(\lambda_1) A_{k_1}^+ A_{k_2}^+ \rangle_0 d\lambda_1 .$$

Igualmente à Eq. (D-18) temos $I_3(\lambda) = 0$. Então

$$\langle A_{k_1} A_{k_2}; A_{k_1}^+ A_{k_2}^+ \rangle = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle e^{\lambda H_0} A_{k_1} A_{k_2} e^{-\lambda H_0} A_{k_1}^+ A_{k_2}^+ \rangle_0 d\lambda.$$

Analogamente

$$\langle A_{k_1} A_{k_2}; B_{k_1}^+ B_{k_2}^+ \rangle = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle e^{\lambda H_0} A_{k_1} A_{k_2} e^{-\lambda H_0} B_{k_1}^+ B_{k_2}^+ \rangle_0 d\lambda.$$

Consequentemente

$$\begin{aligned} \langle A_{k_1} A_{k_2}; (A_{k_1}^+ A_{k_2}^+ + B_{k_1}^+ B_{k_2}^+) \rangle &= \\ &= \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \langle e^{\lambda H_0} A_{k_1} A_{k_2} e^{-\lambda H_0} (A_{k_1}^+ A_{k_2}^+ + B_{k_1}^+ B_{k_2}^+) \rangle_0 d\lambda \end{aligned}$$

Mas

$$\begin{aligned} A_{k_1}^+ A_{k_2}^+ + B_{k_1}^+ B_{k_2}^+ &= (a_{k_1}^+ + a_{-k_1}^+) (a_{k_2}^+ + a_{-k_2}^+) + (a_{k_1}^+ - a_{-k_1}^+) (a_{k_2}^+ - a_{-k_2}^+) = \\ &= 2(a_{k_1}^+ a_{k_2}^+ + a_{-k_1}^+ a_{-k_2}^+) \end{aligned}$$

$$A_{k_1} A_{k_2} = a_{k_1} a_{k_2} + a_{k_1} a_{-k_2}^+ + a_{-k_1}^+ a_{k_2} + a_{-k_1}^+ a_{-k_2}^+.$$

De acordo com as Eqs. (2.19a-b) temos

$$\begin{aligned} \langle A_{k_1} A_{k_2}; (A_{k_1}^+ A_{k_2}^+ + B_{k_1}^+ B_{k_2}^+) \rangle &= \\ &= \frac{2}{\beta} \int_0^\beta \langle e^{\lambda H_0} (a_{k_1} a_{-k_2}^+ + a_{-k_1}^+ a_{k_2}) e^{-\lambda H_0} (a_{-k_1}^+ a_{-k_2}^+ + a_{k_2}^+ a_{k_2}^+) \rangle_0 d\lambda \end{aligned}$$

Temos

$$\begin{aligned}
 |1\rangle &\equiv e^{-\lambda H_0} a_{-k_1'} a_{-k_2'}^+ |n\rangle = \\
 &= \sqrt{n(-k_1') (n(-k_2') + 1)} e^{-\lambda E_n} e^{\lambda \hbar [\omega(k_1') - \omega(k_2')]} |\dots (n(-k_1') - 1) \dots (n(-k_2') + 1) \dots\rangle,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 |2\rangle &\equiv e^{-\lambda H_0} a_{k_1'}^+ a_{k_2'} |n\rangle = \\
 &= \sqrt{(n(k_1') + 1) n(k_2')} e^{-\lambda E_n} e^{-\lambda \hbar [\omega(k_1') - \omega(k_2')]} |\dots (n(k_1') + 1) \dots (n(k_2') - 1) \dots\rangle,
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle 3| &\equiv \langle n| e^{-(\beta - \lambda) H_0} a_{k_1} a_{-k_2}^+ = \\
 &= \langle \dots (n(k_1) + 1) \dots (n(-k_2) - 1) \dots | \sqrt{(n(k_1) + 1) n(-k_2)} e^{-(\beta - \lambda) E_n}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \langle 4| &\equiv \langle n| e^{-(\beta - \lambda) H_0} a_{-k_1}^+ a_{k_2} = \\
 &= \langle \dots (n(-k_1) - 1) \dots (n(k_2) + 1) \dots | \sqrt{n(-k_1) (n(k_2) + 1)} e^{-(\beta - \lambda) E_n}
 \end{aligned}$$

Assim,

$$\langle A_{k_1} A_{k_2}; (A_{k_1'}^+ A_{k_2'} + B_{k_1'}^+ B_{-k_2'}) \rangle =$$

$$= \frac{2}{\beta} \int_0^\beta \{ \langle 3| 1\rangle + \langle 3| 2\rangle + \langle 4| 1\rangle + \langle 4| 2\rangle \} d\lambda$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{2}{\beta} \left[(\bar{n}(k_1)+1)\bar{n}(k_2) (\delta_{k_1', -k_2'} \delta_{k_2, k_1} + \delta_{k_1, k_1'} \delta_{-k_2, k_2'}) \int_0^\beta e^{\hbar[\omega(k_2)-\omega(k_1)]} d\lambda + \right. \\
& \left. + \bar{n}(k_1) (\bar{n}(k_2)+1) (\delta_{k_1, k_2'} \delta_{k_2, k_1'} + \delta_{-k_1, k_2'} \delta_{k_2, k_1'}) \int_0^\beta e^{\hbar[\omega(k_1)-\omega(k_2)]} d\lambda \right] \\
& = \frac{4}{3\hbar} \left[\frac{\bar{n}(k_1)-\bar{n}(k_2)}{\omega(k_2)-\omega(k_1)} \right] (\delta_{k_1, -k_2'} \delta_{k_2, k_1} + \delta_{k_1, k_1'} \delta_{-k_2, k_2'}) ,
\end{aligned}$$

onde na última igualdade usamos $e^{\beta\hbar\omega(k)} = (\bar{n}(k)+1)/\bar{n}(k)$.

Levando este resultado ao primeiro termo do lado direito da Eq. (D-22) teremos

$$- \frac{12}{\beta\hbar\omega(k_1)} \left[\frac{\bar{n}(k_2)-\bar{n}(k_3)}{\omega(k_3)-\omega(k_2)} \right] V^{(3)}(-k_1; -k_2; k_3) \quad . \quad (D-23)$$

Uma vez que $\langle A_k^+ A_{k'}^+ \rangle$ ocorre em combinação com um termo de primeira ordem podemos empregar a Eq. (C-11) escrevendo

$$\langle A_k^+ A_{k'}^+ \rangle = \langle A_k^+ A_{k'}^+ \rangle_0 - \int_0^\beta \langle H_3(\lambda_1) A_k^+ A_{k'}^+ \rangle_0 d\lambda_1$$

O segundo termo do lado direito da equação acima se anula (ver Eq. (D-18)). Logo

$$\begin{aligned}
\langle A_k^+ A_{k'}^+ \rangle &= \langle A_k^+ A_{k'}^+ \rangle_0 \\
&= \langle A_{-k} A_{-k'} \rangle_0 \\
&= (2\bar{n}(k)+1)\delta_{-kk'} .
\end{aligned}$$

Consequentemente, o segundo termo do lado direito da Eq. (D-22) torna-se

$$\begin{aligned} & \frac{2}{\beta \hbar \omega(k_1)} [2 v^{(3)*}(k_1; -k_2; -k_3) (2\bar{n}(k_3)+1) + \\ & + \delta_{k_1 k_3} \sum_{k_4} v^{(3)*}(-k_2; k_4; -k_4) (2\bar{n}(k_4)+1)] \quad (D-24) \end{aligned}$$

As Eqs. (D-23) e (D-24) produz

$$\begin{aligned} \langle A_{k_1}; \psi_{k_2 k_3}^+ \rangle &= - \frac{12\omega(k_3)}{\beta \hbar \omega(k_1)} \left[\frac{\bar{n}(k_2) - \bar{n}(k_3)}{\omega(k_3) - \omega(k_2)} \right] v^{(3)}(-k_1; -k_2, k_3) + \\ &+ \frac{2}{\beta \hbar \omega(k_1)} [2 v^{(3)*}(k_1; -k_2; -k_3) (2\bar{n}(k_3)+1) + \\ &+ \delta_{k_1 k_3} \sum_{k_4} v^{(3)*}(-k_2; k_4, -k_4) (2\bar{n}(k_4)+1)] \quad . \end{aligned}$$

Substituindo isto na Eq. (D-17) finalmente obtemos

$$\begin{aligned} \langle P_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle &= \sum_{k_1 k_2 k_3} \frac{2}{\beta \hbar \omega(k_1)} \gamma_{k_1}(\vec{q}) \lambda_{k_1 k_3}^*(\vec{q}) C_1(k_1; k_2; k_3) + \\ &+ \sum_{k_1 k_2} \frac{2}{\beta \hbar \omega(k_1)} \gamma_{k_1}(\vec{q}) \lambda_{k_2 k_1}^*(\vec{q}) C_2(k_2) \quad , \end{aligned}$$

onde

$$C_1(k_1; k_2; k_3) \equiv 2[V^{(3)*}(k_1; -k_2; -k_3)(2\bar{n}(k_3)+1) - \\ - 3\omega(k_3) V^{(3)}(-k_1; -k_2; k_3) \frac{(\bar{n}(k_2) - \bar{n}(k_3))}{\omega(k_3) - \omega(k_2)}]$$

$$C_2(k_2) \equiv \sum_{k_4} V^{(3)*}(-k_2; k_4; -k_4)(2\bar{n}(k_4)+1)$$

D.5. Cálculo de $\langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{H}}_{\vec{q}}^+ \rangle$

Pela propriedade (3.2) do produto escalar,

$$\langle \dot{\vec{P}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{H}}_{\vec{q}}^+ \rangle = \frac{1}{i\hbar\beta} \langle [\vec{P}_{\vec{q}}; \dot{\vec{H}}_{\vec{q}}^+] \rangle$$

A componente de Fourier da densidade de energia local é

$$H_{\vec{q}} = \frac{1}{2} \sum_{\ell s} \{ [T(\ell s) + \sum_n \phi_n(\ell s)] , e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}(\ell s)} \}$$

Em conformidade com a aproximação que vem sendo seguida, isto é, $\vec{q} \cdot \vec{u}(\ell s)$ e $\vec{q} \cdot \vec{R}_0(s) \ll 1$, $H_{\vec{q}}$ pode simplesmente ser escrita como

$$H_{\vec{q}} = \sum_{\ell s} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_0(\ell)} [T(\ell s) + \sum_n \phi_n(\ell s)]$$

Uma vez que a energia de um núcleo comuta com a energia total, isto é,

$$[T(\ell s) + \sum_n \phi_n(\ell s), H] = 0,$$

segue que $\dot{H}_{\vec{q}} = 0$. Consequentemente

$$\langle \dot{P}_{\vec{q}}; \dot{H}_{\vec{q}}^+ \rangle = 0.$$

Estes resultados implicam em um coeficiente de transporte $\Gamma_{33}(q) = 0$ (ver Eqs. (3.10), (3.17b) e (3.18b)). Neste caso devemos então reconsiderar a nossa aproximação levando em conta o termo de primeira ordem em \vec{q} , isto é, $\vec{q} \cdot \vec{u}(\ell s)$. Então

$$\begin{aligned} H_{\vec{q}} &= \sum_{\ell s} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_O(\ell)} [T(\ell s) + \sum_n \phi_n(\ell s)] + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\ell s} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_O(\ell)} \{ [T(\ell s) + \sum_n \phi_n(\ell s), -i\vec{q} \cdot \vec{u}(\ell s)] \} \end{aligned}$$

Uma vez que

$$[\vec{u}(\ell s), H] = \frac{i\hbar \vec{P}(\ell s)}{M_s}$$

temos

$$\dot{H}_{\vec{q}} = -\frac{i}{2} \sum_{\ell s} e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_O(\ell)} \frac{e}{M_s} \{ [T(\ell s) + \sum_n \phi_n(\ell s)], \vec{q} \cdot \vec{P}(\ell s) \}$$

Lembrando que para $\vec{q} \cdot \vec{u}(\ell s), \vec{q} \cdot \vec{R}_O(s) \ll 1$

$$P_{\vec{q}} = \sum_{\ell s} e_s \hat{e} \cdot \vec{u}(\ell s) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{R}_O(\ell)},$$

obtemos

$$\frac{1}{i\hbar\beta} [\vec{p}_{\vec{q}}; \dot{\vec{H}}_{\vec{q}}^+] = \frac{1}{\beta} \sum_{\ell s} \frac{e}{M_s} \hat{\epsilon} \cdot \vec{P}(\ell s) \vec{q} \cdot \vec{P}(\ell s) \quad .$$

onde usamos o fato que $\hat{\epsilon} \cdot \vec{q} = 0$, isto é, o vetor de onda \vec{q} é perpendicular ao campo elétrico. Portanto

$$\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{H}}_{\vec{q}}^+ \rangle = \frac{1}{\beta} \sum_{\ell s} \frac{e}{M_s^2} \hat{\epsilon} \cdot \vec{P}(\ell s) \vec{q} \cdot \vec{P}(\ell s) \quad .$$

Agora introduzimos nesta expressão a Eq. (2.23b),

$$\langle \dot{\vec{p}}_{\vec{q}}; \dot{\vec{H}}_{\vec{q}}^+ \rangle = \frac{1}{\beta} \sum_{kk'} \tau_{kk'}(\vec{q}) \langle B_k B_{k'}^+ \rangle \quad , \quad (D-25)$$

onde

$$\tau_{kk'}(\vec{q}) = \hbar \sqrt{\omega(k) \omega(k')} \sum_s \frac{e}{2M_s} \hat{\epsilon} \cdot \hat{\epsilon}(s|k) \vec{q} \cdot \hat{\epsilon}^*(s|k') \Delta(\vec{k} - \vec{k}') \quad . \quad (D-26)$$

Para o cálculo da média térmica $\langle B_k B_{k'}^+ \rangle$ será utilizado a Eq. (C-11),

$$\begin{aligned} \langle B_k B_{k'}^+ \rangle &= \langle B_k B_{k'}^+ \rangle_0 - \int_0^\beta \langle H_3(\lambda_1) B_k B_{k'}^+ \rangle_0 d\lambda_1 + \\ &+ \int_0^\beta \int_0^{\lambda_1} \langle H_3(\lambda_1) H_3(\lambda_2) B_k B_{k'}^+ \rangle_0 d\lambda_2 d\lambda_1 - \\ &- \langle B_k B_{k'}^+ \rangle_0 \int_0^\beta \int_0^{\lambda_1} \langle H_3(\lambda_1) H_3(\lambda_2) \rangle_0 d\lambda_2 d\lambda_1 + \\ &+ \int_0^\beta \langle H_4(\lambda_1) B_k B_{k'}^+ \rangle_0 d\lambda_1 - \langle B_k B_{k'}^+ \rangle_0 \int_0^\beta \langle H_4(\lambda_1) \rangle_0 d\lambda_1 \quad . \end{aligned}$$

Igualmente à Eq. (D-18), o segundo termo da equação acima anula-se. É imediato mostrar que

$$\langle B_k B_{k'}^+ \rangle_0 = (2\bar{n}(k) + 1) \delta_{kk'}$$

Usando a relação de fechamento (2.6b) para os autovalores $\hat{e}(s|k)$ e $\hat{e} \cdot \vec{q} = 0$ podemos mostrar que $\tau_{kk}(\vec{q}) = 0$. Nestas condições, a Eq. (D-25) toma a forma

$$\begin{aligned} \langle \vec{p}_{\vec{q}}; \vec{h}_{\vec{q}}^+ \rangle &= \frac{1}{\beta} \sum_{kk'} \tau_{kk'}(\vec{q}) \left[\int_0^\beta \int_0^{\lambda_1} \langle H_3(\lambda_1) H_3(\lambda_2) B_k B_{k'}^+ \rangle_0 d\lambda_2 d\lambda_1 + \right. \\ &\quad \left. + \int_0^\beta \langle H_4(\lambda_1) B_k B_{k'}^+ \rangle_0 d\lambda_1 \right] \end{aligned} \quad (D-26)$$

Começamos primeiramente a calcular a segunda destas duas integrais,

$$\begin{aligned} \int_0^\beta \langle H_4(\lambda_1) B_k B_{k'}^+ \rangle_0 d\lambda_1 &= \\ &= \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} V^{(4)}(k_1; k_2; k_3; k_4) \int_0^\beta \langle e^{\lambda_1 H_0} A_{k_1} A_{k_2} A_{k_3} A_{k_4} e^{-\lambda_1 H_0} \rangle_0 \\ &\quad \times B_k B_{k'}^+ \rangle_0 d\lambda_1 \end{aligned}$$

Temos

$$A_{k_1} A_{k_2} A_{k_3} A_{k_4} = (a_{k_1} + a_{-k_1}^+) (a_{k_2} + a_{-k_2}^+) (a_{k_3} + a_{-k_3}^+) (a_{k_4} + a_{-k_4}^+) =$$

$$= (a_{k_1} a_{k_2} + a_{k_1} a_{-k_2}^+ + a_{-k_1}^+ a_{k_2} + a_{-k_1}^+ a_{-k_2}^+) \times$$

$$\times (a_{k_3} a_{k_4} + a_{k_3} a_{-k_4}^+ + a_{-k_3}^+ a_{k_4} + a_{-k_3}^+ a_{-k_4}^+)$$

$$B_k B_{k'}^+ = (a_k a_{-k'}^+ - a_{-k'} a_k) = a_k a_{k'}^+ - a_k a_{-k'} - a_{-k}^+ a_{k'}^+ + a_{-k}^+ a_{-k'}$$

Substituindo isto na integral acima, sobrevivem apenas os termos contendo igual número de operadores de criação e aniquilação,

$$\int_0^\beta \langle H_4(\lambda_1) B_k B_{k'}^+ \rangle_0 d\lambda_1 =$$

$$= \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} V^{(4)}(k_1; k_2; k_3; k_4) \int_0^\beta [- \langle e^{\lambda H_0} a_{k_1} a_{k_2} a_{k_3} a_{-k_1}^+ e^{-\lambda H_0} a_{-k}^+ a_{k'}^+ \rangle_0 -$$

$$- \langle e^{\lambda H_0} a_{k_1} a_{k_2} a_{-k_3}^+ a_{k_4} e^{-\lambda H_0} a_{-k}^+ a_{k'}^+ \rangle_0 +$$

$$+ \langle e^{\lambda H_0} a_{k_1} a_{k_2} a_{-k_3}^+ a_{-k_4}^+ e^{-\lambda H_0} a_k a_{k'} \rangle_0 +$$

$$+ \langle e^{\lambda H_0} a_{k_1} a_{k_2} a_{-k_3}^+ a_{-k_4}^+ e^{-\lambda H_0} a_{-k}^+ a_{-k'} \rangle_0 -$$

$$- \langle e^{\lambda H_0} a_{k_1} a_{-k_2}^+ a_{k_3} a_{k_4} e^{-\lambda H_0} a_{-k}^+ a_{k'}^+ \rangle_0 +$$

$$+ \langle e^{\lambda H_0} a_{k_1} a_{-k_2}^+ a_{k_3} a_{-k_4}^+ e^{-\lambda H_0} a_k a_{k'}^+ \rangle_0 +$$

$$+ \langle e^{\lambda H_0} a_{k_1} a_{-k_2}^+ a_{k_3} a_{-k_4}^+ e^{-\lambda H_0} a_{-k}^+ a_{-k'} \rangle_0 -$$

$$- \langle e^{\lambda H_0} a_{k_1} a_{-k_2}^+ a_{-k_3}^+ a_{-k_4}^+ e^{-\lambda H_0} a_k a_{-k'} \rangle_0 -$$

$$- \langle e^{\lambda H_0} a_{-k_1}^+ a_{k_2} a_{k_3} a_{k_4} e^{-\lambda H_0} a_{-k}^+ a_{k'}^+ \rangle_0 +$$

$$+ \langle e^{\lambda H_0} a_{-k_1}^+ a_{k_2} a_{k_3} a_{-k_4}^+ e^{-\lambda H_0} a_k a_{k'}^+ \rangle_0 +$$

$$+ \langle e^{\lambda H_0} a_{-k_1}^+ a_{k_2} a_{k_3} a_{-k_4}^+ e^{-\lambda H_0} a_{-k}^+ a_{-k'} \rangle_0 -$$

$$- \langle e^{\lambda H_0} a_{-k_1}^+ a_{k_2} a_{-k_3}^+ a_{-k_4}^+ e^{-\lambda H_0} a_k a_{-k'} \rangle_0 +$$

$$+ \langle e^{\lambda H_0} a_{-k_1}^+ a_{-k_2}^+ a_{k_3} a_{k_4} e^{-\lambda H_0} a_k a_{k'}^+ \rangle_0 +$$

$$+ \langle e^{\lambda H_0} a_{-k_1}^+ a_{-k_2}^+ a_{k_3} a_{k_4} e^{-\lambda H_0} a_{-k}^+ a_{-k'} \rangle_0 -$$

$$- \langle e^{\lambda H_0} a_{-k_1}^+ a_{-k_2}^+ a_{k_3} a_{-k_4}^+ e^{-\lambda H_0} a_k a_{-k'} \rangle_0 -$$

$$= \langle e^{\lambda H_0} a_{-k_1}^+ a_{-k_2}^+ a_{-k_3}^+ a_{k_4} e^{\lambda H_0} a_k a_{-k'} \rangle_0 d\lambda_1$$

O resultado desta integração é

$$\begin{aligned} & (\bar{n}(k_3)+1) (\bar{n}(k_2)+1) (\bar{n}(k_1)+1) \frac{(e^{-\beta \hbar [\omega(k_1)+\omega(k_2)]} - 1)}{\hbar (\omega(k_1)+\omega(k_2))} \delta_{k_3, -k_4} \delta_{k_2, -k} \delta_{k_1 k'} + \\ & + \bar{n}(k_3) (\bar{n}(k_2)+1) (\bar{n}(k_1)+1) \frac{(e^{-\beta \hbar [\omega(k_1)+\omega(k_2)]} - 1)}{\hbar (\omega(k_1)+\omega(k_2))} \delta_{-k_3 k_4} \delta_{k_2, -k} \delta_{k_1 k'} + \\ & + \bar{n}(k_3) (\bar{n}(k_2)+1) (\bar{n}(k_1)+1) \frac{(e^{\beta \hbar [\omega(k_3)-\omega(k_1)]} - 1)}{\hbar (\omega(k_3)-\omega(k_1))} \delta_{-k_3 k} \delta_{k_2, -k_4} \delta_{k_1 k'} + \\ & + \bar{n}(k_3) (\bar{n}(k_2)+1) (\bar{n}(k_1)+1) \frac{(e^{\beta \hbar [\omega(k_3)-\omega(k_1)]} - 1)}{\hbar (\omega(k_3)-\omega(k_1))} \delta_{k_3 k'} \delta_{k_2, -k_4} \delta_{k_1, -k} + \\ & + (\bar{n}(k_3)+1) \bar{n}(k_2) (\bar{n}(k_1)+1) \frac{(e^{-\beta \hbar [\omega(k_1)+\omega(k_3)]} - 1)}{\hbar (\omega(k_1)+\omega(k_3))} \delta_{k_3, -k} \delta_{-k_2 k_4} \delta_{k_1 k'} + \\ & + (\bar{n}(k_3)+1) \bar{n}(k_2) (\bar{n}(k_1)+1) \frac{(e^{\beta \hbar [\omega(k_2)-\omega(k_1)]} - 1)}{\hbar (\omega(k_2)-\omega(k_1))} \delta_{k_3, -k_4} \delta_{-k_2 k} \delta_{k_1 k'} + \\ & + (\bar{n}(k_3)+1) \bar{n}(k_2) (\bar{n}(k_1)+1) \frac{(e^{\beta \hbar [\omega(k_2)-\omega(k_1)]} - 1)}{\hbar (\omega(k_2)-\omega(k_1))} \delta_{k_3, -k_4} \delta_{k_2 k'} \delta_{k_1, -k} - \\ & - \bar{n}(k_3) \bar{n}(k_2) (\bar{n}(k_1)+1) \frac{(e^{\beta \hbar [\omega(k_2)+\omega(k_3)]} - 1)}{\hbar (\omega(k_2)+\omega(k_3))} \delta_{-k_3 k} \delta_{k_2 k'} \delta_{k_1, -k_4} + \\ & + (\bar{n}(k_3)+1) (\bar{n}(k_2)+1) \bar{n}(k_1) \frac{(e^{-\beta \hbar [\omega(k_2)+\omega(k_3)]} - 1)}{\hbar (\omega(k_2)+\omega(k_3))} \delta_{k_3, -k} \delta_{k_2 k'} \delta_{-k_1 k_4} + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + (\bar{n}(k_3)+1) (\bar{n}(k_2)+1) \bar{n}(k_1) \frac{(e^{\beta \hbar [\omega(k_1)-\omega(k_2)]} - 1)}{\hbar (\omega(k_1)-\omega(k_2))} \delta_{k_3, -k_4} \delta_{k_2, k'} \delta_{-k_1, k} + \\
& + (\bar{n}(k_3)+1) (\bar{n}(k_2)+1) \bar{n}(k_1) \frac{(e^{\beta \hbar [\omega(k_1)-\omega(k_2)]} - 1)}{\hbar (\omega(k_1)-\omega(k_2))} \delta_{k_3, -k_4} \delta_{k_2, -k} \delta_{k_1, k'} - \\
& - \bar{n}(k_3) (\bar{n}(k_2)+1) \bar{n}(k_1) \frac{(e^{\beta \hbar [\omega(k_1)+\omega(k_3)]} - 1)}{\hbar (\omega(k_1)+\omega(k_3))} \delta_{-k_3, k} \delta_{k_2, -k_4} \delta_{k_1, k'} + \\
& + (\bar{n}(k_3)+1) \bar{n}(k_2) \bar{n}(k_1) \frac{(e^{\beta \hbar [\omega(k_2)-\omega(k_3)]} - 1)}{\hbar (\omega(k_2)-\omega(k_3))} \delta_{k_3, k'} \delta_{-k_2, k} \delta_{-k_1, k_4} + \\
& + (\bar{n}(k_3)+1) \bar{n}(k_2) \bar{n}(k_1) \frac{(e^{\beta \hbar [\omega(k_1)-\omega(k_3)]} - 1)}{\hbar (\omega(k_1)-\omega(k_3))} \delta_{k_3, -k} \delta_{-k_2, k_4} \delta_{k_1, k'} - \\
& - (\bar{n}(k_3)+1) \bar{n}(k_2) \bar{n}(k_1) \frac{(e^{\beta \hbar [\omega(k_1)+\omega(k_2)]} - 1)}{\hbar (\omega(k_1)+\omega(k_2))} \delta_{k_3, -k_4} \delta_{-k_2, k} \delta_{k_1, k'} - \\
& - \bar{n}(k_3) \bar{n}(k_2) \bar{n}(k_1) \frac{(e^{\beta \hbar [\omega(k_1)+\omega(k_2)]} - 1)}{\hbar (\omega(k_1)+\omega(k_2))} \delta_{-k_3, k_4} \delta_{-k_2, k} \delta_{k_1, k'} .
\end{aligned}$$

Usando $e^{\beta \hbar \omega(k)} = (\bar{n}(k)+1)/\bar{n}(k)$ teremos

$$\begin{aligned}
& \frac{1}{\hbar} [- (3\bar{n}(k_3)+1) \frac{(\bar{n}(k_2)+\bar{n}(k_1)+1)}{(\omega(k_1)+\omega(k_2))} + 2(\bar{n}(k_3)+1) \times \\
& \times \frac{(\bar{n}(k_1)-\bar{n}(k_2))}{(\omega(k_2)-\omega(k_1))}] \delta_{k_3, -k_4} \delta_{k_2, -k} \delta_{k_1, k'} +
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{1}{\hbar} [(2\bar{n}(k_2)+1) \frac{(\bar{n}(k_1)-\bar{n}(k_3))}{(\omega(k_3)-\omega(k_1))} - (2\bar{n}(k_2)+1) \times \\
& \times \frac{(\bar{n}(k_1)+\bar{n}(k_3)+1)}{(\omega(k_1)+\omega(k_3))}] \delta_{-k_3 k} \delta_{k_2, -k_4} \delta_{k_1 k'} + \\
& + \frac{1}{\hbar} [2(\bar{n}(k_3)+1) \frac{(\bar{n}(k_1)-\bar{n}(k_2))}{(\omega(k_2)-\omega(k_1))}] \delta_{k_3, -k_4} \delta_{k_2 k} \delta_{k_1, -k} - \\
& - \frac{1}{\hbar} [(2\bar{n}(k_1)+1) \frac{(\bar{n}(k_2)+\bar{n}(k_3)+1)}{(\omega(k_2)+\omega(k_3))}] \delta_{-k_3 k} \delta_{k_2 k} \delta_{k_1, -k_4} + \\
& + \frac{1}{\hbar} [(\bar{n}(k_2)+1) \frac{(\bar{n}(k_1)-\bar{n}(k_3))}{(\omega(k_3)-\omega(k_1))}] \delta_{k_3 k} \delta_{k_2, -k_4} \delta_{k_1, -k} + \\
& + \frac{1}{\hbar} [\bar{n}(k_1) \frac{(\bar{n}(k_3)-\bar{n}(k_2))}{(\omega(k_2)-\omega(k_3))}] \delta_{k_3 k} \delta_{-k_2 k} \delta_{-k_1 k_4} - \\
& - \frac{1}{\hbar} [(\bar{n}(k_3)+1) \frac{(\bar{n}(k_1)+\bar{n}(k_2)+1)}{(\omega(k_1)+\omega(k_2))}] \delta_{k_3, -k_4} \delta_{-k_2 k} \delta_{k_1 k'}
\end{aligned}$$

Finalmente obtemos

$$\begin{aligned}
& \int_0^\beta \langle H_4(\lambda_1) B_k B_{k'}^+ \rangle_0 d\lambda_1 = \\
& = \sum_{k_4} \frac{2}{\hbar} V^{(4)}(-k; k'; -k_4; k_4) [(4\bar{n}(k_4)+3) \frac{(\bar{n}(k')-\bar{n}(k))}{(\omega(k)-\omega(k'))} - \\
& - (4\bar{n}(k_4)+2) \frac{(\bar{n}(k)+\bar{n}(k')+1)}{(\omega(k)+\omega(k'))}] \quad (D-27)
\end{aligned}$$

Seja agora a seguinte integral

$$\int_0^\beta \int_0^{\lambda_1} \langle H_3(\lambda_1) H_3(\lambda_2) B_k B_{k'}^+ \rangle_0 d\lambda_2 d\lambda_1 =$$

$$= \sum_{k_1 k_2 k_3} \sum_{k_4 k_5 k_6} V^{(3)}(k_1; k_2; k_3) V^{(3)}(k_4; k_5; k_6) \times$$

$$\times \int_0^\beta \int_0^{\lambda_1} \langle e^{\lambda_1 H_0} A_{k_1} A_{k_2} A_{k_3} e^{(\lambda_2 - \lambda_1) H_0} A_{k_4} A_{k_5} A_{k_6} e^{\lambda_2 H_0} B_k B_{k'}^+ \rangle_0 d\lambda_2 d\lambda_1 .$$

Temos

$$A_{k_1} A_{k_2} A_{k_3} = (a_{k_1} + a_{-k_1}^+) (a_{k_2} + a_{-k_2}^+) (a_{k_3} + a_{-k_3}^+) =$$

$$= a_{k_1} a_{k_2} a_{k_3} + a_{k_1} a_{k_2} a_{-k_3}^+ + a_{k_1} a_{-k_2}^+ a_{k_3} + a_{k_1} a_{-k_2}^+ a_{-k_3}^+ + a_{-k_1}^+ a_{k_2} a_{k_3} +$$

$$+ a_{-k_1}^+ a_{k_2} a_{-k_3}^+ + a_{-k_1}^+ a_{-k_2}^+ a_{k_3} + a_{-k_1}^+ a_{-k_2}^+ a_{-k_3}^+ ,$$

$$A_{k_4} A_{k_5} A_{k_6} = a_{k_4} a_{k_5} a_{k_6} + a_{k_4} a_{k_5} a_{-k_6}^+ + a_{k_4} a_{-k_5}^+ a_{k_6} + a_{k_4} a_{-k_5}^+ a_{-k_6}^+ +$$

$$+ a_{-k_4}^+ a_{k_5} a_{k_6} + a_{-k_4}^+ a_{k_5} a_{-k_6}^+ + a_{-k_4}^+ a_{-k_5}^+ a_{k_6} + a_{-k_4}^+ a_{-k_5}^+ a_{-k_6}^+ ,$$

$$B_k B_{k'}^+ = (a_k - a_{-k}^+) (a_{k'}^+ - a_{-k'}) = a_k a_{k'}^+ - a_k a_{-k'} - a_{-k}^+ a_{k'}^+ + a_{-k}^+ a_{-k'} .$$

A substituição destas expressões na integral acima produz a integral de setenta médias térmicas harmônicas não nulas envolvendo os operadores de criação e aniquilação.

O resultado desta integração depois de agrupados os termos é

$$\sum_{k_1 k_2} \frac{1}{h^2} v^{(3)}(-k; k'; k_1) v^{(3)}(k_1; -k_2; k_2) \sum_{n=2}^7 C_n(k; k'; k_1; k_2) \quad (D-28)$$

onde

$$C_2(k; k'; k_1; k_2) =$$

$$= \frac{3}{(\omega(k_2) - \omega(k) - \omega(k'))} \left\{ \frac{1}{\omega(k_2)} [(\bar{n}(k_2) + 1)(\bar{n}(k) + 1)(\bar{n}(k') + 1) - \bar{n}(k_2)\bar{n}(k)\bar{n}(k')] - \right. \\ \left. - (\bar{n}(k_1) + \bar{n}(k_2) + 1) \frac{(\bar{n}(k) + \bar{n}(k') + 1)}{(\omega(k) + \omega(k'))} \right\}$$

$$C_3(k; k'; k_1; k_2) =$$

$$= \frac{1}{(\omega(k_1) + \omega(k_2) + 2\omega(k) - \omega(k'))} \left\{ (\bar{n}(k_1) + \bar{n}(k_2) + 1) \frac{(\bar{n}(k) - \bar{n}(k'))}{(\omega(k) - \omega(k'))} + \right. \\ \left. + \left[\frac{(\bar{n}(k) + 1)\bar{n}(k')}{\bar{n}(k)} - \frac{\bar{n}(k)(\bar{n}(k') + 1)}{(\bar{n}(k) + 1)} \right] [(\bar{n}(k) + 1)(\bar{n}(k_1) + 1)(\bar{n}(k_2) + 1) - \bar{n}(k)\bar{n}(k_1)\bar{n}(k_2)] \right\}$$

+ "mesmo termo com k e k' trocados",

$$C_4(k; k'; k_1; k_2) =$$

$$= \frac{3}{(\omega(k_1) + \omega(k_2) + 2\omega(k) + \omega(k'))} \left\{ \left[\frac{\bar{n}(k)\bar{n}(k')}{(\bar{n}(k)+1)} - \frac{(\bar{n}(k)+1)(\bar{n}(k')+1)}{\bar{n}(k)} \right] \times \right.$$

$$\times \frac{[(\bar{n}(k)+1)(\bar{n}(k_1)+1)(\bar{n}(k_2)+1) - \bar{n}(k)\bar{n}(k_1)\bar{n}(k_2)]}{(\omega(k_1) + \omega(k_2) + \omega(k_3))} -$$

$$\left. - (\bar{n}(k_1) + \bar{n}(k_2) + 1) \frac{(\bar{n}(k) + \bar{n}(k') + 1)}{(\omega(k) + \omega(k'))} \right\}$$

$$C_5(k; k'; k_1; k_2) =$$

$$= \frac{1}{(\omega(k_1) + \omega(k) + \omega(k'))} \left\{ \frac{\bar{n}(k)\bar{n}(k')}{\omega(k_1)} - \left[\frac{(\bar{n}(k_1) + 9\bar{n}(k_2) + 5)}{(\omega(k) + \omega(k'))} + \right. \right.$$

$$\left. + \frac{(9\bar{n}(k_2) + 4)}{\omega(k_1)} \right] (\bar{n}(k) + \bar{n}(k') + 1) \right\}$$

$$C_6(k; k'; k_1; k_2) =$$

$$= \frac{1}{(\omega(k) - \omega(k') - \omega(k_2))} \left\{ \frac{n(k_2)}{\omega(k_2)} [2(\bar{n}(k)+1)\bar{n}(k') - \bar{n}(k)(\bar{n}(k')+1)] + \right.$$

$$+ \frac{(\bar{n}(k_2)+1)}{\omega(k_2)} [(\bar{n}(k)+1)\bar{n}(k')-2\bar{n}(k)(\bar{n}(k')+1)] - (\bar{n}(k_1)+3\bar{n}(k_2)+1) \frac{(\bar{n}(k')-\bar{n}(k))}{(\omega(k)-\omega(k'))} +$$

+ "mesmo termo com k e k' trocados",

$$C_7(k; k'; k_1; k_2) =$$

$$= \frac{1}{(\omega(k_2)+\omega(k)-\omega(k'))} \{ (6\bar{n}(k_2)-2\bar{n}(k_1)+2) \frac{(\bar{n}(k')-\bar{n}(k))}{(\omega(k)-\omega(k'))} +$$

$$+ \frac{\bar{n}(k_2)}{\omega(k_2)} [(\bar{n}(k)+1)\bar{n}(k')-4\bar{n}(k)(\bar{n}(k')+1)] +$$

$$+ \frac{(\bar{n}(k_2)+1)}{\omega(k_2)} [4(\bar{n}(k)+1)\bar{n}(k')-\bar{n}(k)(\bar{n}(k')+1)] \} +$$

+ "mesmo termo com k e k' trocados".

Substituindo as Eqs. (D-27) e (D-28) na Eq. (D-26) finalmente obtemos

$$\langle \vec{p}_{\vec{q}}; \vec{H}_{\vec{q}}^+ \rangle = \sum_{kk'} \frac{1}{\beta \hbar} \tau_{kk'}(\vec{q}) [\sum_{k_1} 2 V^{(4)}(-k; k'; k_1; -k_1) \times$$

$$\times C_1(k; k'; k_1) + \frac{1}{\hbar} \sum_{k_1 k_2} V^{(3)}(-k; k'; k_1) V^{(3)}(k_1; -k_2; k_2) \times$$

$$\times \sum_{n=2}^7 C_n(k; k'; k_1; k_2)]$$

onde

$$C_1(k; k'; k_1) = (4\bar{n}(k_1) + 3) \frac{(\bar{n}(k') - \bar{n}(k))}{(\omega(k) - \omega(k'))} - \\ - (4\bar{n}(k_1) + 2) \frac{(\bar{n}(k) + \bar{n}(k') + 1)}{(\omega(k) + \omega(k'))}$$

os C_i 's para $i \geq 2$ estão definidos acima e $\tau_{kk'}(q)$ é dado pela Eq. (D-26).

D.6. Sobre $\langle H_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle$

De acordo com as Eqs. (D-14) e (D-15) temos

$$\langle H_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle = \sum_{k_1 k_2 k_3 k_4} \lambda_{k_1 k_2}(\vec{q}) \lambda_{k_3 k_4}^*(\vec{q}) \langle \psi_{k_1 k_2}; \psi_{k_3 k_4}^+ \rangle$$

onde

$$\langle \psi_{k_1 k_2}; \psi_{k_3 k_4}^+ \rangle = \\ = \frac{1}{16} \hbar \omega(k_2) \hbar \omega(k_4) [\langle A_{k_1 k_2}^+; A_{k_4 k_3}^+ \rangle + \langle A_{k_1 k_2}^+; B_{k_4 k_3}^+ \rangle + \\ + \langle B_{k_1 k_2}^+; A_{k_4 k_3}^+ \rangle + \langle B_{k_1 k_2}^+; B_{k_4 k_3}^+ \rangle] + o(V^{(3)}, V^{(4)})$$

No presente contexto, os produtos escalares envolvidos na equação acima só podem ser calculados partindo-se dire

tamente das Eqs. (C-12a-d). Estas equações no total contêm quinze termos. Cada um destes termos geram um número muito grande de médias térmicas harmônicas quando introduzimos as definições dos operadores campo de fonon e momento de fonon em termos dos operadores de criação e aniquilação, como vimos na seção anterior. E isto parece ser impraticável. Esta é a razão pela qual não calculamos $\langle H_{\vec{q}}; H_{\vec{q}}^+ \rangle$.

BIBLIOGRAFIA

1. F.W. Lytle, J. Appl. Phys. 35, 2212 (1964).
2. W. Cochran, Phys. Rev. Lett. 3, 412 (1959).
3. P.W. Anderson, *Fizika Dielektrikov*, Editor G.I. Skanavi (Akad. Nauk SSSR, Moscow, 1959).
4. S.M. Shapiro, J.D. Axe, G. Shirane e T. Riste, Phys. Rev. B6, 4338 (1978).
5. G. Shirane e Y. Yamada, Phys. Rev. 177, 858 (1969).
6. H. Unoki e T. Sakudo, J. Phys. Soc. Japan 23, 546 (1967).
7. P.A. Fleury, J.F. Scott e J.M. Worlock, Phys. Rev. Lett. 21, 16 (1968).
8. E. Pytte e J. Feder, Phys. Rev. 187, 1077 (1969).
9. N. Szabo, J. Phys. C9, 259 (1976).
10. G. Niklasson e A. Sjölander, Ann. Physics 49, 249 (1968).
L.P. Kadanoff e G. Baym, *Quantum Statistical Mechanics* (Benjamin, New York, 1961).
11. T. Riste, E.J. Samuelsen, K. Otnes, Solid St. Commun. 9, 1455 (1971).
12. N. Lagakos e H.Z. Cummins, Phys. Rev. B10, 1063 (1974).
13. R. Blinc e B. Zeks, *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics* (North-Holland, Amsterdam, 1974).
14. H. Mori, Prog. Theor. Phys. 33, 423 (1965).
15. S.W. Lovesey, *Condensed Matter Physics: Correlation Dynamics*, (Benjamin, London, 1980).
16. R. Zwanzig, J. Chem. Phys. 33, 1338 (1960).
17. B.J. Berne, *Statistical Mechanics* 5, Parte B, 233 (Plenum Press, N. York, 1977).
18. B.J. Berne e G.D. Harp, Adv. Chem. Phys. 45, 1086 (1970).
19. R. Kubo, Rep. Prog. Phys. 29, 255 (1966).

20. A.A. Maradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss e I.P. Ipatova, *Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation* em Solid State Physics (Academic Press, N. York, 1971).
21. C.P. Enz, Ann. Phys. 46, 114 (1968).
22. H.E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*, (Oxford University Press, N. York, 1971).
23. A.F.S. Moreira, Tese de Doutorado, UNICAMP (1977).
24. L.D. Landau e E.M. Lifshitz, *Statistical Physics* (Addison-Wesley 1958).
25. R.M. Mazo, *Statistical Mechanical Theories of Transport Processes*, (Pergamon Press, London, 1967).
26. J.P. Hansen e I.R. MacDonald, *Theory of Simple Liquids*, (Academic Press, London, 1976).
27. Ver por exemplo a Ref. 15.
28. A. Isihara, *Statistical Physics*, (Academic Press, N. York, 1971).