

Funzioni di Correlazione

Liquidi 2006

April 16, 2015

1 Definizioni

In meccanica classica, le equazioni del moto di un sistema di N particelle puntiformi sono le equazioni di Hamilton

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

dove

$$\mathcal{H} = K_N(\mathbf{p}^N) + V_N(\mathbf{r}_N) + \Phi_N(\mathbf{r}^N)$$

Statisticamente, l'evoluzione spaziale di un sistema e' descritta da una funzione $f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t)$ che fornisce la densita' di probabilita' che il sistema sia nel volume dello spazio delle fasi $d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$. La funzione f soddisfa

$$\int f(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N, t) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N = 1$$

Nella fisica classica, definite posizioni e momenti, l'evoluzione futura del sistema fisico e' univoca. Dunque nello spazio delle fasi le traiettorie non possono incrociarsi. Questo fa si che se definiamo una superficie chiusa nello spazio delle fasi, i punti interni alla superficie nella loro evoluzione spaziale non abbandonano mai l'evoluzione della superficie che li contiene. La densita' di probabilita' si comporta come un fluido incompressibile. Questo fa si' che si possa scrivere

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\nabla \cdot (f\mathbf{v})$$

dove \mathbf{v} e' la velocita' con cui evolve la traiettoria $(\frac{d\mathbf{r}^N}{dt}, \frac{d\mathbf{p}^N}{dt})$ o equivalentemente

$$\frac{df}{dt} = 0$$

Quest'ultima espressione prende il nome di equazione di Liouville e si scrive in dettaglio come

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot \dot{\mathbf{p}}_i \right) = 0$$

od in una forma piu' compatta

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

e definendo $\mathcal{L}A = i\{\mathcal{H}, A\}$

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

per cui formalmente

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

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

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

e utilizzando la definizione $\frac{d}{dt} = \{\mathcal{H}, \dots\}$ possiamo scrivere simbolicamente l'evoluzione di A come

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

e l'evoluzione temporale di A come

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

2 funzioni di correlazione

In fisica dei liquidi, la descrizione dello stato del sistema, sia statico che dinamico, avviene attraverso funzioni di correlazione. Iniziamo qui a guardare le proprieta' delle funzioni di correlazione.

Ora definiamo funzione di correlazione $C_{AB} = \langle A(t')B(t'') \rangle$ ($t' > t''$) la media termodinamica del prodotto $A[\mathbf{r}^N(t'), \mathbf{p}^N(\mathbf{t}')]B[\mathbf{r}^N(\mathbf{t}''), \mathbf{p}^N(\mathbf{t}'')]$. Considerando il tempo minore t'' ,

$$C_{AB} = \langle A(t')B(t'') \rangle = \int A[\mathbf{r}^N(t'), \mathbf{p}^N(\mathbf{t}')]B[\mathbf{r}^N(\mathbf{t}''), \mathbf{p}^N(\mathbf{t}'')]e^{-\beta\mathcal{H}}d\mathbf{r}^N(\mathbf{t}'')d\mathbf{p}^N(\mathbf{t}'') =$$

$$\int \{e^{-i\mathcal{L}(t'-t'')} A[\mathbf{r}^N(t''), \mathbf{p}^N(t'')] \} B[\mathbf{r}^N(t''), \mathbf{p}^N(t'')] e^{-\beta\mathcal{H}} d\mathbf{r}^N(t'') d\mathbf{p}^N(t'')$$

E' interessante pensare alla funzione di correlazione come ad un prodotto scalare tra due vettori $A(t)$ e B . L' operatore di Liouville \mathcal{L} e' hermitiano (si dimostra con integrazione per parti) e $e^{-i\mathcal{L}t}$ ruota l'operatore A .

Se il sistema e' all' equilibrio, $e^{-\beta\mathcal{H}}$ non dipende dal tempo e la funzione di correlazione e' indipendente dalla scelta di t'' . In questo caso, definendo $t = t' - t''$,

$$\langle A(t')B(t'') \rangle = \langle A(t' - t'')B(0) \rangle \equiv \langle A(t)B(0) \rangle = \langle A(t)B \rangle$$

L' equilibrio termodinamico e la conseguente indipendenza dalla scelta di t'' introduce una serie di proprieta' delle funzione di correlazione $C_{AB}(t)$. Ad esempio

$$\frac{d}{ds} \langle A(t+s)B(s) \rangle = \langle \dot{A}(t+s)B(s) \rangle + \langle A(t+s)\dot{B}(s) \rangle$$

ma poiche' $C_{AB}(t)$ non e' funzione di s ,

$$\langle \dot{A}(t+s)B(s) \rangle = - \langle A(t+s)\dot{B}(s) \rangle \quad \langle \dot{A}(t)B \rangle = - \langle A(t)\dot{B} \rangle$$

Nel caso specifico $B = A$, $\langle \dot{A}A \rangle = 0$. Questa procedure puo' essere iterata. Per esempio, la derivata seconda

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle A(t)B \rangle = \frac{d}{dt} \langle \dot{A}(t)B \rangle = - \frac{d}{dt} \langle A(t)\dot{B} \rangle = - \langle \dot{A}(t)\dot{B} \rangle$$

Molto utili sono anche le proprieta' di simmetria rispetto alla parita' nel tempo. Se nella trasformazione $t \rightarrow -t$, $A(-t) = \epsilon_A A(t)$, con $\epsilon_A = \pm 1$, allora

$$\langle A(t)B \rangle = \langle A(t+s)B(s) \rangle = \epsilon_A \epsilon_B \langle A(-t-s)B(-s) \rangle = \epsilon_A \epsilon_B \langle A(-t)B \rangle$$

da cui

$$C_{AB}(t) = \epsilon_A \epsilon_B C_{AB}(-t)$$

Da qui si vede che le funzioni di correlazioni per $\epsilon_A = \epsilon_B$ sono pari nel tempo.

In modo simile:

$$\langle A(t)B \rangle = \epsilon_A \langle A(-t)B \rangle = \epsilon_A \langle A(0)B(t) \rangle = \epsilon_A \epsilon_B \langle A(0)B(-t) \rangle = \epsilon_A \epsilon_B \langle A(t)B \rangle$$

si mostra che per opposta parita' ($\epsilon_A = -\epsilon_B$) $C_{AB}(t) = 0$.

E' inoltre utile definire le trasformate di Fourier e di Laplace della funzione di correlazione come

$$C_{AB}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega t} C_{AB}(t) dt$$

e

$$\tilde{C}_{AB}(z) = \int_0^{+\infty} e^{izt} C_{AB}(t) dt$$

Le due definizioni sono legate dalla relazione

$$\tilde{C}_{AB}(z) = i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{C_{AB}(\omega)}{z - \omega} d\omega$$

Infatti, $C_{AB}(t)$ puo' essere scritta come trasformata inversa

$$C_{AB}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} C_{AB}(\omega) d\omega$$

Inserendo questa espressione

$$\tilde{C}_{AB}(z) = \int_0^{+\infty} e^{izt} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} C_{AB}(\omega) d\omega dt$$

ed integrando sul tempo otteniamo l'espressione voluta.

2.1 Proprieta' delle funzioni di autocorrelazione

Se $A = B$, allora la funzione di correlazione e' pari e ne consegue che $C_{AA}(\omega)$ e' reale. Infatti

$$C_{AA}(\omega)^* = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} C_{AB}(t) dt =$$

e cambiando t con $-t$

$$C_{AA}(\omega)^* = \frac{1}{2\pi} \int_{\infty}^{-\infty} e^{i\omega t} C_{AB}(-t)(-dt) = C_{AA}(\omega)$$

Si puo' anche mostrare che $C_{AA}(\omega) \geq 0$ sempre (teorema di Wiener-Khinchine). Questo e' legato al fatto che definendo la trasformata di A su un intervallo T come

$$A_T(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2T}} \int_{-T}^T e^{i\omega t} A(t) dt$$

il prodotto $A_T(\omega)A_T(\omega)^*$ e' sicuramente positivo (la norma di A_T) e dunque

$$\langle A_T(\omega)A_T(\omega)^* \rangle = \frac{1}{2T} \int_{-T}^T e^{i\omega t} dt \int_{-T}^T e^{-i\omega t'} \langle A(t)A(t') \rangle dt' \geq 0$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \int_{-T}^T e^{i\omega(t-t')} \langle A(t)A(t') \rangle dt dt' &= \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \int_{-T}^T e^{i\omega(t-t')} \langle A(t)A(t') \rangle d(t-t') dt' \\ &= \int_{-T}^T e^{i\omega s} \langle A(s)A(0) \rangle ds \end{aligned}$$

Nel limite $T \rightarrow \infty$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-T}^T e^{i\omega s} \langle A(s)A(0) \rangle ds = C_{AA}(\omega) \geq 0$$

Le funzioni di autocorrelazione (per potenziali continui, per cui \mathcal{H} e' differenziabile), essendo pari possono essere espansi in serie di Taylor ed essere scritta nelle seguenti maniere

$$\begin{aligned} C_{AA}(t) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^{2n}}{2n!} C_{AA}^{2n}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^{2n}}{2n!} \langle A^{2n} A^* \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^{2n}}{2n!} (-1)^n \langle A^n A^{n*} \rangle = \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^{2n}}{2n!} (-1)^n \langle |(i\mathcal{L})^n A|^2 \rangle \end{aligned}$$

Inoltre, considerando che $C_{AA}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} C_{AB}(\omega) d\omega$, possiamo calcolare anche le derivate $2n$ nell' origine di $C_{AA}(t)$ come

$$\frac{d^{2n}}{dt^{2n}} C_{AA}(t)|_0 = (-1)^n \int_{-\infty}^{+\infty} \omega^{2n} C_{AB}(\omega) d\omega = (-1)^n \langle \omega^{2n} \rangle_{AA}$$

Quindi, la funzione di correlazione puo' essere scritta come espansione dei momenti della sua trasformata.

$$C_{AA}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{t^{2n}}{2n!} \langle \omega^{2n} \rangle_{AA}$$

3 Lo spostamento quadratico medio e il coefficiente di diffusione

La maniera piu' diretta per avere informazioni sulla dinamica di singola particella in un sistema e' offerta dalla misure dallo spostamento quadratico medio.

$$MSD \equiv \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle$$

L' MSD misura il secondo momento della distribuzione di probabilita' dello spostamento, $\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)$, essendo il primo tipicamente nullo. Per tempi molto brevi (in assenza di collisioni con gli altri atomi)

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(0) + \mathbf{v}(\mathbf{0})(t)t$$

ed in questo cosiddetto regime balistico,

$$MSD = \langle |\mathbf{v}(\mathbf{0})|^2 \rangle t^2 = \frac{3kT}{m} t^2$$

Per tempi lunghi (maggiori di qualsiasi correlazione), l' MSD cresce linearmente con il tempo e diventa diffusivo. Il coefficiente di diffusione D e' definito come

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle$$

4 Un caso interessante.... la funzione di correlazione della velocita' $z(t)$

4.1 relazione tra D e $z(t)$

La funzione di correlazione della velocita' $z(t)$ e' definita come

$$z(t) = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(t)\mathbf{v}(0) \rangle = \langle v_x(t)v_x(0) \rangle$$

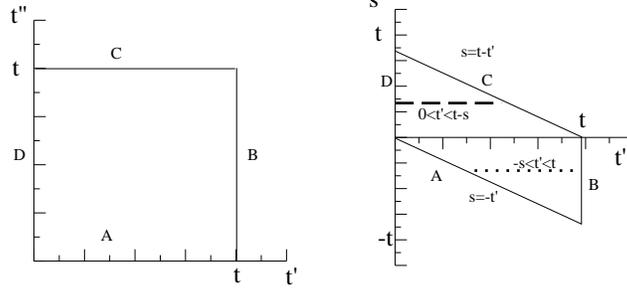
Il suo valore $z(0)$ e' banalmente kT/m . $z(t)$ e' legata a D . Infatti

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}(0) + \int_0^t \mathbf{v}(t') dt'$$

per cui

$$\begin{aligned} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle &= \left\langle \int_0^t \mathbf{v}(t') dt' \int_0^t \mathbf{v}(t'') dt'' \right\rangle = \int_0^t \int_0^t \langle \mathbf{v}(t'')\mathbf{v}(t') \rangle dt' dt'' = \\ &= \int_0^t \int_0^t \langle \mathbf{v}(t'' - t')\mathbf{v}(0) \rangle dt' dt'' \end{aligned}$$

L' integrazione sul quadrato $0 < t' < t$, $0 < t'' < t$ si puo' trasformare in integrazione sul rombo, come in figura. I quattro lati A,B,C,D del quadrato si trasformano nei quattro lati del rombo, avendo scelto come variabili di integrazione t' e $t'' - t'$. Nel piano $s < 0$, t' varia da $-s$ a t , mentre nel piano $s > 0$, t' varia da 0 a $t - s$



$$\begin{aligned}
&= \int_{-t}^0 \langle \mathbf{v}(s)\mathbf{v}(0) \rangle ds \int_{-s}^t dt' + \int_0^t \langle \mathbf{v}(s)\mathbf{v}(0) \rangle ds \int_0^{t-s} dt' \\
&= \int_{-t}^0 (s+t) \langle \mathbf{v}(s)\mathbf{v}(0) \rangle ds + \int_0^t (t-s) \langle \mathbf{v}(s)\mathbf{v}(0) \rangle ds
\end{aligned}$$

e poiche' la funzione di autocorrelazione e' pari possiamo nel primo integrale cambiare variabile da s a $-s$ cosi' che $\int_{-t}^0 (s+t) \langle \mathbf{v}(s)\mathbf{v}(0) \rangle ds \rightarrow \int_t^0 (-s+t) \langle \mathbf{v}(-s)\mathbf{v}(0) \rangle (-ds)$ e dunque con il segno del $-ds$ usato per invertire gli estremi di integrazione

$$= 2 \int_0^t (t-s) \langle \mathbf{v}(s)\mathbf{v}(0) \rangle ds$$

Da qui, dividendo per $6t$ e facendo il limite per $t \rightarrow \infty$ e scrivendo $\langle \mathbf{v}(s)\mathbf{v}(0) \rangle = 3z(s)$

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{3} \int_0^t \left(1 - \frac{s}{t}\right) \langle \mathbf{v}(s)\mathbf{v}(0) \rangle ds$$

troviamo

$$D = \int_0^\infty z(s) ds$$

che costituisce un esempio delle formule di Green-Kubo.

E' anche interessante guardare lo sviluppo a tempi brevi

$$z(t) \approx z(0) + \frac{1}{2!} z''(0) t^2 = z(0) + \frac{1}{2!} \langle \dot{v}_x \dot{v}_x \rangle t^2 = z(0) + \frac{1}{2m^2} \langle |F_x|^2 \rangle t^2$$

$$= z(0) + \frac{1}{6m^2} \langle |\mathbf{F}|^2 \rangle t^2$$

Se integriamo per parti $\langle |\mathbf{F}|^2 \rangle = \langle |\nabla V_N|^2 \rangle = \langle kT \nabla^2 V_N \rangle$ possiamo scrivere

$$z(t) = z(0) \left(1 - \Omega_0^2 \frac{t^2}{2} + \dots \right)$$

$$\Omega_0^2 = \frac{1}{3m} \langle \nabla^2 V_N \rangle = \frac{\rho}{3m} \int_0^\infty \nabla^2 v(r) g(r) dr$$

Prima di concludere notiamo che se il potenziale e' discontinuo (tipo sfere dure) allora la funzione di correlazione e' funzione a tempi brevi non di t^2 bensì di $|t|$.

4.2 La funzione di correlazione nelle sfere dure

Nel caso delle sfere dure, la funzione di correlazione a tempi brevi e' lineare in t . E' una conseguenza delle forze impulsive che agiscono tra le sfere dure. E' possibile calcolare analiticamente il comportamento a tempi bassi della funzione $z(t)$. Espandendo troviamo

$$Z(t) = \frac{1}{3} \langle u^2 \rangle (1 - \Omega' t + \dots)$$

dove

$$\Omega' = - \frac{1}{\langle u^2 \rangle} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} \rangle}{\Delta t}$$

Per calcolare $\langle \Delta \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} \rangle$ consideriamo una sfera dura con momento \mathbf{p} ed una sfera dura che collide con essa con momento \mathbf{p}' .

Se le due sfere si incontrano, scambiano i momenti nella direzione dell' urto. Dunque, chiamando p e p' le componenti del momento della direzione dell' urto avremo

$$\Delta \mathbf{p} = (p' - p) \hat{r} \quad - \mathbf{p} \cdot \Delta \mathbf{p} = (p - p') p$$

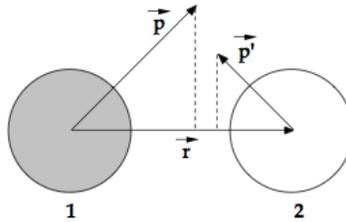


FIG. 7.2. A collision between a tagged hard sphere, (1), and a sphere from the bath, (2).

Per calcolare quante particelle possono urtare nel tempo Δt , calcoliamo quanto si avvicinano le particelle nel tempo Δt nella direzione di collisione.

$$\Delta r = \frac{p - p'}{m} \Delta t$$

Le particelle con momento lungo la direzione dell' urto p' hanno una densita' $\rho f_{MB}(p')$, dove $f_{MB}(p')$ e' la distribuzione di Boltzmann delle velocita' (in una direzione, quella della collisione). Il numero di particelle che puo' urtare con momento p' una generica particella ΔN , e' il numero di quelle contenute in una shell di spessore Δr con raggio interno σ . Sono dunque

$$\Delta N = 4\pi\sigma^2\Delta r\rho f_{MB}(p')g(\sigma) = 4\pi\sigma^2g(\sigma)\rho f_{MB}(p')\frac{p-p'}{m}\Delta t$$

con la ulteriore condizione $p > p'$ (in modo che la collisione avvenga).

Ora abbiamo tutti gli ingredienti per calcolare $\langle \Delta \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} \rangle$. Infatti se integriamo su tutti i momenti della particella "tagged" p , anche essi distribuiti secondo la distribuzione di Boltzmann delle velocit' troviamo

$$\begin{aligned} -\frac{\langle \Delta \mathbf{p} \cdot \mathbf{p} \rangle}{\Delta t} &= \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dp' f_{MB}(p) dp f_{MB}(p') dp' 4\pi\sigma^2g(\sigma)\rho \frac{p-p'}{m} (p-p')p = \\ &4\pi\sigma^2g(\sigma)\rho \frac{1}{m} \int_{-\infty}^{\infty} dp \int_{-\infty}^{\infty} dp' f_{MB}(p) dp f_{MB}(p') dp' (p-p')^2 p = \end{aligned}$$

Se cambiamo variabile e da p e p' passiamo a $p_+ = (p+p')/\sqrt{2}$ e $p_- = (p-p')/\sqrt{2}$, abbiamo che

$$p_+^2 + p_-^2 = \frac{1}{2}(p^2 + p'^2 + 2pp' + p^2 + p'^2 - 2pp') = p^2 + p'^2$$

e quindi $f_{MB}(p)f_{MB}(p') = f_{MB}(p_+)f_{MB}(p_-)$. Inoltre $2p = \sqrt{2}(p_+ + p_-)$ e $(p-p')^2 = 2p_-^2$. Infine, la condizione $p > p'$ diventa $p_- > 0$

$$\begin{aligned} -\frac{\langle \Delta \mathbf{p} \cdot \mathbf{p} \rangle}{\Delta t} &= 4\pi\sigma^2g(\sigma)\rho \frac{1}{m} \int_{-\infty}^{\infty} dp_+ \int_0^{\infty} dp_- f_{MB}(p_+)f_{MB}(p_-)p_-^2\sqrt{2}(p_+ + p_-) = \\ &4\pi\sigma^2g(\sigma)\rho \frac{1}{m} \left[\int_{-\infty}^{\infty} dp_+ f_{MB}(p_+)p_+ \int_0^{\infty} dp_- f_{MB}(p_-)p_-^2\sqrt{2} + \int_{-\infty}^{\infty} dp_+ f_{MB}(p_+) \int_0^{\infty} dp_- f_{MB}(p_-)p_-^2\sqrt{2}p_- \right] = \end{aligned}$$

il primo integrale e' nullo per simmetria e nel secondo, l'integrale su p_+ e' uguale ad uno,

$$-\frac{\langle \Delta \mathbf{p} \cdot \mathbf{p} \rangle}{\Delta t} = 4\pi\sigma^2g(\sigma)\rho \frac{\sqrt{2}}{m} \left[\int_0^{\infty} dp_- f_{MB}(p_-)p_-^3 \right] =$$

La MB e' come ben sappiamo

$$f_{MB}(p_-) = \frac{1}{\sqrt{2\pi mk_B T}} e^{-\frac{p_-^2}{2mk_B T}}$$

e se cambiamo variabile $y = \frac{p^2}{2mk_B T}$,

$$\frac{4}{4} p^3 dp_- e^{-\frac{p_-^2}{2mk_B T}} = \frac{1}{4} dp_-^4 e^{-\frac{p_-^2}{2mk_B T}} = \frac{(2mk_B T)^2}{4} dy^2 e^{-y}$$

per cui (visto che $\int_0^\infty y^n e^{-y} dy = n!$)

$$-\frac{\langle \Delta \mathbf{p} \cdot \mathbf{p} \rangle}{\Delta t} = 4\pi\sigma^2 g(\sigma)\rho \frac{\sqrt{2}(2mk_B T)^2}{m} \frac{1}{4} \int_0^\infty 2y dy e^{-y} \frac{1}{\sqrt{2\pi mk_B T}} = 4\pi\sigma^2 g(\sigma)\rho \frac{\sqrt{2}(2mk_B T)^2}{m} \frac{1}{4} \frac{1}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$$

Infine,

$$\Omega'_0 = -\frac{1}{3mk_B T} \frac{\langle \Delta \mathbf{p} \cdot \mathbf{p} \rangle}{\Delta t} = \frac{1}{3mk_B T} 4\pi\sigma^2 g(\sigma)\rho \frac{\sqrt{2}(2mk_B T)^2}{m} \frac{1}{4} \frac{1}{\sqrt{2\pi mk_B T}}$$

e semplificando

$$\Omega'_0 = \frac{8\rho\sigma^2 g(\sigma)}{3} \left[\frac{\pi k_B T}{m} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Identificando lo sviluppo a tempi brevi con il decadimento di una funzione esponenziale,

$$z(t) = \frac{k_B T}{m} e^{-\frac{2\Gamma_E |t|}{3}}$$

a cui e' associato un coefficiente di diffusione

$$D_E = \frac{3k_B T}{2m\Gamma_E} = \frac{3}{8\rho\sigma^2 g(\sigma)} \left[\frac{k_B T}{\pi m} \right]^{\frac{1}{2}}$$

5 Moto Browniano

Cerchiamo ora di descrivere l'intero processo di diffusione di una particella, da tempi brevi a tempi lunghi, utilizzando il modello di moto browniano. Tale modello e' nato per descrivere il moto di una particella colloidale in un solvente, modella l'effetto del solvente come una forza di attrito viscoso ed una componente random che agisce sulla particella. L'equazione del moto diviene

$$m\dot{\mathbf{v}} = -\xi m\mathbf{v} + \mathbf{R}(t) \quad (1)$$

La forza $\mathbf{R}(t)$ si assume a media nulla e delta correlata, cioe'

$$\langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}(t') \rangle = 2\pi R_0 \delta(t - t')$$

Si assume anche che la correlazione tra la forza e la velocità della particella sia nulla, cioè

$$\langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{v}(t') \rangle = 0$$

Per risolvere l'equazione che regola l'evoluzione di \mathbf{v} dobbiamo trovare una soluzione per l'equazione omogenea $m\dot{\mathbf{v}} + \xi m\mathbf{v} = 0$, che facilmente si identifica con $\mathbf{v}(t) = \mathbf{v}(0) \exp(-\xi t)$ ed una soluzione della non omogenea, che tipicamente si cerca nella forma $\mathbf{v}(t) = u(t) \exp(-\xi t)$. Sostituendo questa forma tentativa in Eq. 1 si trova

$$\dot{u}(t) \exp(-\xi t) - \xi u(t) \exp(-\xi t) = -\xi u(t) \exp(-\xi t) + \mathbf{R}(t)/m$$

da cui

$$\dot{u}(t) = \exp(\xi t) \mathbf{R}(t)/m \quad u(t) = \int_0^t \exp(\xi s) \mathbf{R}(s) ds/m$$

La soluzione formale dell' Eq. 1 è la somma della soluzione omogenea e della soluzione della non omogenea

$$m\mathbf{v}(t) = m\mathbf{v}(0) \exp(-\xi t) + \exp(-\xi t) \int_0^t \exp(\xi s) \mathbf{R}(s) ds \quad (2)$$

Moltiplicando per $\mathbf{v}(0)$ e calcolando la media termodinamica si trova

$$m \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = m \langle \mathbf{v}(0)^2 \rangle \exp(-\xi t) + \exp(-\xi t) \int_0^t \exp(\xi s) \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{R}(s) \rangle ds$$

$$z(t) \equiv \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = \frac{kT}{m} \exp(-\xi t)$$

Dunque la funzione di correlazione delle velocità decade esponenzialmente. Dalla relazione che lega D a $z(t)$ ($D = \int_0^\infty z(t) dt$) troviamo

$$D = \frac{kT}{\xi m}$$

È importante notare che ξ e R_0 non sono due quantità indipendenti. Infatti, calcolando il quadrato e mediando termodinamicamente l' Eq. 2 e calcolando il limite per $t \rightarrow \infty$ si trova

$$m^2 \langle \mathbf{v}^2(t) \rangle = m^2 \langle \mathbf{v}(0)^2 \rangle e^{-2\xi t} + e^{-2\xi t} \int_0^t \int_0^t e^{\xi s + \xi s'} \langle \mathbf{R}(s) \mathbf{R}(s') \rangle ds' ds +$$

$$2m e^{-2\xi t} \int_0^t e^{\xi s} \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{R}(s) \rangle ds =$$

$$m^2 \langle \mathbf{v}(0)^2 \rangle = e^{-2\xi t} + e^{-2\xi t} \int_0^t \int_0^t e^{\xi(s+s')} 2\pi R_0 \delta(s-s') ds' ds =$$

$$m^2 \langle \mathbf{v}(0)^2 \rangle = e^{-2\xi t} + 2\pi R_0 e^{-2\xi t} \int_0^t e^{2\xi s} ds = m^2 \langle \mathbf{v}(0)^2 \rangle = e^{-2\xi t} + \frac{\pi R_0}{\xi} e^{-2\xi t} (e^{2\xi t} - 1)$$

e al limite $t \rightarrow \infty$

$$m^2 \langle |\mathbf{v}(t)|^2 \rangle = \frac{\pi R_0}{\xi}$$

da cui

$$3mkT = \frac{\pi R_0}{\xi} \quad \xi = \frac{\pi R_0}{3mkT} \quad R_0 = \frac{3mkT}{\pi\xi}$$

Infine, possiamo calcolare il MSD consistente con l'equazione di Langevin. Notiamo che, assumendo che la particella sia nell'origine al tempo zero

$$\frac{dr^2}{dt} = \frac{d}{dt} \mathbf{r} \cdot \mathbf{r} = 2\mathbf{r}\dot{\mathbf{r}}$$

e analogamente

$$\frac{d^2 r^2}{dt^2} = 2 \frac{d\mathbf{r}\dot{\mathbf{r}}}{dt} = 2\dot{\mathbf{r}}\dot{\mathbf{r}} + 2\mathbf{r}\ddot{\mathbf{r}} = 2|\dot{\mathbf{v}}|^2 + 2\mathbf{r}\dot{\mathbf{v}}$$

Dalla prima relazione troviamo dunque che $\mathbf{r}\dot{\mathbf{v}} = \frac{1}{2} \frac{dr^2}{dt}$ e dalla seconda $\mathbf{r}\dot{\mathbf{v}} = \frac{1}{2} \frac{d^2 r^2}{dt^2} - |\dot{\mathbf{v}}|^2$. Se adesso moltiplichiamo per \mathbf{r} l' Eq. 1 e mediamo termodinamicamente

$$\langle m\mathbf{r}\dot{\mathbf{v}} \rangle = -\xi m \langle \mathbf{r}\dot{\mathbf{v}} \rangle + \langle \mathbf{r}\mathbf{R}(t) \rangle = -\xi m \langle \mathbf{r}\dot{\mathbf{v}} \rangle$$

poiche' $\langle \mathbf{r}\mathbf{R}(t) \rangle = 0$.

Sostituendo a $\mathbf{r}\dot{\mathbf{v}}$ e a $\mathbf{r}\dot{\mathbf{v}}$ le espressioni trovate precedentemente, mediamo termodinamicamente ancora una volta, si ha

$$m \frac{1}{2} \frac{d^2 \langle |\mathbf{r}^2| \rangle}{dt^2} - m \langle |\dot{\mathbf{v}}|^2 \rangle = -\xi m \frac{1}{2} \frac{d \langle |\mathbf{r}^2| \rangle}{dt}$$

Possiamo riscrivere, considerando che $\langle |\dot{\mathbf{v}}|^2 \rangle = 3kT/m$

$$\frac{d^2 \langle |\mathbf{r}^2| \rangle}{dt^2} + \xi \frac{d \langle |\mathbf{r}^2| \rangle}{dt} = \frac{6kT}{m}$$

La soluzione di questa equazione differenziale e' (check)

$$\langle |\mathbf{r}^2| \rangle = \frac{6kT}{\xi m} \left[t - \frac{1}{\xi} + \frac{1}{\xi} e^{-\xi t} \right]$$

che ha l' aspettato limite a tempi lunghi $6Dt$ ed il limite a tempi brevi $\langle |\mathbf{r}^2| \rangle = \frac{3kT}{m} t^2 = \langle \mathbf{v}^2 \rangle t^2$.

5.1 Digressione su possibili miglioramenti dell' equazione di Langevin

Per migliorare l' approccio di Langevin che predice solo un decadimento esponenziale della funzione di correlazione, possiamo pensare di trasformare ξ in una funzione con memoria

$$m\dot{\mathbf{v}} = - \int_0^t \xi(t-s)m\mathbf{v}(s)ds + \mathbf{R}(t) \quad (3)$$

Nel caso browniano, $\xi(t-s) \sim \xi_0\delta(t-s)$. La forma presente tiene conto di contributi ritardati nel tempo. In questo nuovo caso, moltiplicando per $\mathbf{v}(0)$ e calcolando la media termodinamica

$$\begin{aligned} m \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle &= - \int_0^t \xi(t-s)m \langle \mathbf{v}(s)\mathbf{v}(0) \rangle ds + \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{R}(s) \rangle = \\ \dot{z}(t) &= - \int_0^t \xi(t-s)z(s)ds \end{aligned} \quad (4)$$

Trasformiamo secondo Laplace. Iniziamo da \dot{z} .

$$\dot{z}(\tilde{z}) = \int_0^\infty e^{izt}\dot{z}(t)dt = e^{izt}z(t)|_0^t - iz \int_0^\infty e^{izt}z(t)dt = -z(0) - iz\tilde{z}$$

ora trasformiamo la convoluzione

$$LT\left[\int_0^t \xi(t-s)z(s)ds\right] = \int_0^\infty e^{izt} \int_0^t \xi(t-s)z(s)dsdt = \int_0^\infty \int_0^t e^{iz(t-s)}e^{izs}\xi(t-s)z(s)dsdt$$

e cambiando variabile $y = t-s$ ed s , possiamo trasformare il piano di integrazione $0 < t < \infty$ e $0 < s < t$ in $0 < s < \infty$ e $0 < y < \infty$, ottenendo cosi'

$$= \int_0^\infty e^{izy}\xi(y)dy \int_0^\infty e^{izs}z(s)ds = \tilde{\xi}\tilde{z}$$

Mettendo insieme i due termini troviamo (facendo uso di $z(0) = kT/m$)

$$\tilde{z} = \frac{kT/m}{-iz + \tilde{\xi}}$$

Nell' eq. di Langevin, $\xi(t) \sim \delta(t-s)$. Possiamo fare un po' meglio ipotizzando che $\xi(t) \sim \exp(-|t|/\tau)$. L' ampiezza di $\xi(t)$ la possiamo trovare a partire da proprieta' statistiche del sistema. Infatti, derivando Eq. 4, abbiamo

$$\ddot{z}(t) = - \int_0^t \dot{\xi}(t-s)z(s)ds - \xi(0)z(t)$$

che in $t = 0$ da

$$\ddot{z}(0) = -\xi(0)z(0). \quad \xi(0) = -\frac{\ddot{z}(0)}{z(0)} = \Omega_0^2$$

La trasformata di Laplace di una esponenziale e'

$$\int_0^\infty e^{izt} e^{-t/\tau} dt = \frac{1}{-iz + 1/\tau}$$

per cui

$$\tilde{z} = \frac{kT/m}{-iz + \frac{\Omega_0^2}{-iz+1/\tau}}$$

Troviamo cosi' subito il coefficiente di diffusione $D = \tilde{z}(0)$

$$D = \frac{kT/m}{\frac{\Omega_0^2}{1/\tau}} = \frac{kT}{m\Omega_0^2\tau}$$

Antitrasformando, si trova

$$z(t) = \frac{kT/m}{\alpha_+ - \alpha_-} [\alpha_+ e^{-\alpha_- t} - \alpha_- e^{-\alpha_+ t}]$$

con

$$\alpha_\pm = \frac{1}{2\tau} [1 \mp (1 - 4\Omega_0^2\tau^2)^{1/2}]$$

Se τ e' piccolo, ritroviamo il decadimento esponenziale, ma se τ diventa maggiore di $1/2\Omega_0$, allora α_\pm diventano complesse e $z(t)$ acquisisce un carattere oscillatorio. La condizione $\tau > 1/2\Omega_0$ si puo' anche esprimere come condizione su D come $D < 2kT/m\Omega_0$. Quando la dinamica rallenta, $z(t)$ puo' acquisire valori negativi.

6 Moto browniano in un potenziale armonico

Le equazioni che descrivono il moto browniano di una particella in un potenziale armonico sono date da (in una dimensione)

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= v \\ m \frac{dv}{dt} &= -\xi mv + R(t) - m\omega^2 x \end{aligned}$$

Utilizzando le due relazioni trovate prima

$$\frac{d}{dt} r^2 = 2\mathbf{r}\dot{\mathbf{r}}$$

e

$$\frac{d^2}{dt^2} r^2 = 2|v^2| + 2\mathbf{r}\dot{\mathbf{v}}$$

possiamo scrivere

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2} x^2 &= 2|v^2| + 2x \frac{dv}{dt} = 2|v^2| - 2\xi xv + 2xR(t)/m - 2\omega^2 x^2 \\ &= 2|v^2| - \xi \frac{d}{dt} x^2 + 2xR(t)/m - 2\omega^2 x^2 \end{aligned}$$

Calcolando la media termodinamica, il termine $\langle xR \rangle$ si annulla e si ottiene una equazione di oscillatore armonico smorzato per $\langle x^2 \rangle$.

$$\frac{d^2}{dt^2} \langle x^2 \rangle + \xi \frac{d}{dt} \langle x^2 \rangle + 2\omega^2 \langle x^2 \rangle = \frac{2kT}{m}$$

Per tempi lunghi, le derivate si annullano e $\langle x^2 \rangle = \frac{kT}{m\omega^2}$. La soluzione a questa equazione (con $\langle x^2(0) \rangle = 0$)

$$\langle x^2 \rangle = \frac{kT}{m\omega^2} \left\{ 1 - e^{-\frac{\xi}{2m}t} \left[\cos(\omega_1 t) + \frac{\xi}{2m\omega_1} \sin(\omega_1 t) \right] \right\}$$

e

$$\omega_1 = \sqrt{\omega^2 - \xi^2/4m^2}$$

che ha come sviluppo a tempi brevi

$$\langle x^2 \rangle = \frac{kT}{m} t^2$$

7 Alcune funzioni di autocorrelazione nello spazio (e nel tempo)

Diversi osservabili importanti sono esprimibili come

$$A(\mathbf{r}, t) = \sum_i^N a_i(t) \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)]$$

Spesso (anche perché molti risultati sperimentali lo richiedono) si considera la trasformata spaziale di Fourier e dunque

$$A_{\mathbf{k}}(t) = \sum_i^N a_i(t) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t)}$$

Un ruolo particolare e' svolto dalle variabili conservate, cioe' da quelle quantita' (la cui somma sullo spazio) non cambia nel tempo, quali massa e momento. Per queste quantita' vale una legge di conservazione

$$\dot{A}(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{j}^A(\mathbf{r}, t)$$

che si esprime in spazio di Fourier come

$$\dot{A}_{\mathbf{k}}(t) = -i\mathbf{k} \cdot \mathbf{j}_{\mathbf{k}}^A(t)$$

Un esempio molto importante di variabile conservata e' la densita' locale $\rho(\mathbf{r}, t)$,

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_i^N \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)]$$

La corrente associata e'

$$J(\mathbf{r}, t) = \sum_i^N \mathbf{v}_i(t) \delta[\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)]$$

che viene comunemente divisa in componenti trasverse e longitudinali (rispetto alla direzione di \mathbf{k} . La componente longitudinale entra nella equazione di continuita'.

Per osservabili funzioni dello spazio e del tempo, la funzione di correlazione si generalizza in

$$C_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = \langle A(\mathbf{r}, t) B^*(\mathbf{r}', t') \rangle$$

ed in spazio \mathbf{k}

$$C_{AB}(\mathbf{k}, \mathbf{k}', t, t') = \langle A_{\mathbf{k}}(t) B_{\mathbf{k}'}^*(t') \rangle$$

Naturalmente, se il sistema e' isotropo ed in equilibrio,

$$C_{AB}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t, t') = C_{AB}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t - t')$$

e

$$C_{AB}(\mathbf{k}, t - t') = \langle A_{\mathbf{k}}(t - t') B_{-\mathbf{k}}^*(0) \rangle$$

La funzione di correlazione della densita' e' una delle piu' importanti funzioni. E' definita come

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}', t) \rangle$$

Sostituendo la definizione microscopica della densita'

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t) = \frac{1}{N} \langle \sum_i^N \delta[\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)] \sum_j^N \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(0)] \rangle$$

e mediando su tutti i possibili valori di \mathbf{r}' ,

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \langle \int d\mathbf{r}' \sum_i^N \delta[\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)] \sum_j^N \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j(0)] \rangle = \frac{1}{N} \langle \sum_i^N \sum_j^N \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(0))] \rangle$$

In $t = 0$ la funzione assume il valore

$$G(\mathbf{r}, 0) = \frac{1}{N} \langle \sum_i^N \sum_j^N \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(0))] \rangle = \delta(\mathbf{r}) + \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j,j \neq i}^N \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i(0) - \mathbf{r}_j(0))] \rangle = \delta(\mathbf{r}) + \rho g(\mathbf{r})$$

Spesso si distingue tra parte self e parte distinta, definite come

$$G_{self}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \langle \sum_i^N \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))] \rangle$$

e

$$G_{distinta}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j,j \neq i}^N \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_j(0))] \rangle$$

Una possibile approssimazione per calcolare $G_{distinta}(\mathbf{r}, t)$ e' stata proposta da Vineyard:

$$G_{distinta}(\mathbf{r}, t) = \rho \int g(\mathbf{r}') G_{self}(\mathbf{r} - \mathbf{r}', t) d\mathbf{r}'$$

7.1 in spazio \mathbf{k}

Nello spazio di Fourier, abbiamo

$$F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \rangle = \int G(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}$$

La trasformata temporale di $F(\mathbf{k}, t)$ e' chiamata fattore di struttura dinamico, ed e' definita come

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{k}, t) e^{i\omega t} dt$$

naturalmente vale anche la trasformata inversa

$$F(\mathbf{k}, t) = S(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{k}, \omega) e^{-i\omega t} d\omega$$

da cui si vede che

$$F(\mathbf{k}, 0) = S(\mathbf{k}) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\mathbf{k}, \omega) d\omega$$

Infine definiamo le funzioni di correlazione delle correnti di densita', separando la componente longitudinale da quella trasversa. Chiamando z la direzione del vettore \mathbf{k}

$$C_l(k, t) = \frac{k^2}{N} \langle j_{\mathbf{k}}^z j_{-\mathbf{k}}^z \rangle$$

e

$$C_t(k, t) = \frac{k^2}{N} \langle j_{\mathbf{k}}^x j_{-\mathbf{k}}^x \rangle$$

Dalla equazione di continuita' si vede che $C_l(k, t)$ e' legata ad $F(k, t)$,

$$C_l(k, t) = \frac{1}{N} \langle \dot{\rho}_{\mathbf{k}} \dot{\rho}_{-\mathbf{k}} \rangle = \frac{d^2 F(k, t)}{dt^2}$$

e che

$$C_l(k, 0) = k^2 \frac{kT}{m} \equiv \omega_0^2$$

8 Scattering di Neutroni

Il fattore di struttura dinamico e' accessibile sperimentalmente attraverso misure di scattering elastico di neutroni. Nei neutroni, la relazione tra il momento della particella e la sua energia (cinetica) e'

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

dove m e' la massa del neutrone e $\hbar\mathbf{k}$ il suo momento. Quando l'energia dei neutroni e' dell' ordine di $k_B T$, la lunghezza d'onda corrispondente e' dell' ordine dell' Å , cioe' tipico delle distanze interatomiche.

Come visto per lo scattering statico, il neutrone incidente interagisce con i nuclei atomici attraverso un potenziale

$$\mathcal{V} = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \sum_{i=1}^N b_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$$

In un processo di scattering di un neutrone da parte di un nucleo, lo stato iniziale e' scrivibile come $|1, \mathbf{k}_i \rangle$ e lo stato finale $|2, \mathbf{k}_f \rangle$. $|1 \rangle$ e $|2 \rangle$ indicano stati del campione. La regola d'oro di Fermi ci dice che la probabilita' di transizione per unita' di tempo dallo stato iniziale a quello finale e' scrivibile come

$$W_{12} = \frac{2\pi}{\hbar} | \langle 2, \mathbf{k}_f | \mathcal{V} | 1, \mathbf{k}_i \rangle |^2 \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{12})$$

dove, indicando con E_1 ed E_2 le energie del campione (non del neutrone diffuso),

$$\hbar\omega_{12} = E_2 - E_1$$

La sezione d'urto differenziale per scattering nell'angolo solido $d\Omega$ ed energia trasferita $d\omega$ e' scrivibile a partire dalla regola d'oro di Fermi

- mediando su tutti i possibili stati iniziali $|1\rangle$, ciascuno pesato dalla sua probabilita' all'equilibrio termico p_1
- sommando su tutti gli stati finali $|2\rangle$ compatibili con $\hbar\omega_{12} = E_2 - E_1$
- moltiplicando per la densita' di stati finali del neutrone diffuso (il numero di k compatibili con l'angolo solido $d\Omega$ ed energia E_{k_f} compatibile con la conservazione dell'energia).

Il rivelatore acquisisce i neutroni inclusi nel volumetto $k_f^2 dk_f d\Omega$. Il numero di stati k e' il volumetto diviso il volume di uno stato $\frac{(2\pi)^3}{V}$. La densita' di stati e' il numero di stati diviso il volume.

Inoltre, dalla conservazione dell'energia

$$\frac{\hbar^2 k_f^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m} = \hbar\omega \quad \rightarrow \quad \frac{\hbar^2 k_f dk_f}{2m} = \hbar d\omega \quad \rightarrow \quad k_f dk_f = \frac{m}{\hbar} d\omega$$

cosi' che

$$k_f^2 dk_f d\Omega = \frac{m}{\hbar} k_f d\Omega d\omega$$

La densita' di stati finali con energia tra ω ed $\omega + d\omega$ nell'angolo solido $d\Omega$ e' dunque

$$\frac{m}{\hbar} k_f d\Omega d\omega \frac{V}{(2\pi)^3} \frac{1}{V} = \frac{m}{(2\pi)^3 \hbar} k_f d\Omega d\omega$$

- dividendo per il flusso di neutroni incidenti, $\sim \mathbf{v}_1$, con

$$\mathbf{v}_i = \frac{\hbar \mathbf{k}_i}{m}$$

Troviamo cosi'

$$d^2\sigma = \sum_{|1\rangle} p_1 \sum_{|2\rangle} \delta(E_1 - E_2 - \hbar\omega) \frac{m}{(2\pi)^3 \hbar} k_f d\Omega d\omega \frac{1}{\frac{\hbar k_i}{m}} \frac{2\pi}{\hbar} | \langle 2, \mathbf{k}_f | \mathcal{V} | 1, \mathbf{k}_i \rangle |^2 \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{12})$$

e scrivendo $\delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{12}) = \frac{1}{\hbar} \delta(\omega - \omega_{12})$

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \sum_{|1\rangle} p_1 \sum_{|2\rangle} \frac{k_f}{k_i} \left(\frac{m}{2\pi \hbar^2} \right)^2 | \langle 2, \mathbf{k}_f | \mathcal{V} | 1, \mathbf{k}_i \rangle |^2 \delta(\omega - \omega_{12})$$

Utilizzando onde piane per il neutrone, e definendo $\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$

$$\langle 2, \mathbf{k}_f | \mathcal{V} | 1, k_i \rangle = \langle 2 | \frac{2\pi\hbar^2}{m} \int e^{-i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}} \sum_{i=1}^N b_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} | 1 \rangle = \frac{2\pi\hbar^2}{m} \langle 2 | \sum_{i=1}^N b_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} | 1 \rangle$$

Nel caso in cui tutti gli atomi hanno la stessa lunghezza di scattering, cioe' $b_i = b$,

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} b^2 \sum_{|1\rangle} \sum_{|2\rangle} p_1 \langle 2 | \sum_{i=1}^N \rho_{\mathbf{k}} | 1 \rangle \delta(\omega - \omega_{12})$$

Passando alla rappresentazione integrale della funzione δ

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} b^2 \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{|1\rangle} \sum_{|2\rangle} p_1 \langle 2 | \rho_{\mathbf{k}} | 1 \rangle |^2 e^{i(\omega - \omega_{12})t} dt$$

ora

$$e^{-i\omega_{12}t} \langle 1 | \rho_{\mathbf{k}} | 2 \rangle = e^{-i\frac{(E_2 - E_1)}{\hbar}t} \langle 1 | \rho_{\mathbf{k}} | 2 \rangle = \langle e^{i\frac{E_1}{\hbar}t} 1 | \rho_{\mathbf{k}} | e^{-i\frac{E_2}{\hbar}t} 2 \rangle = \langle 1(t) | \rho_{\mathbf{k}} | 2(t) \rangle = \langle 1 | \rho_{\mathbf{k}}(t) | 2 \rangle$$

Se ora sommiamo su tutti gli stati finali $|2\rangle$, ricordando che $\sum_{|2\rangle} |2\rangle \langle 2| = 1$

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} \frac{b^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{|1\rangle} \sum_{|2\rangle} p_1 \langle 1 | \rho_{\mathbf{k}}(t) | 2 \rangle \langle 2 | \rho_{-\mathbf{k}}(t) | 1 \rangle e^{i\omega t} dt =$$

$$\frac{k_f}{k_i} \frac{b^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \sum_{|1\rangle} p_1 \langle 1 | \rho_{\mathbf{k}}(t) \rho_{-\mathbf{k}}(t) | 1 \rangle e^{i\omega t} dt =$$

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} b^2 \int_{-\infty}^{\infty} \langle \rho_{\mathbf{k}}(t) \rho_{-\mathbf{k}}(t) \rangle e^{i\omega t} dt = N b^2 \frac{k_f}{k_i} S(\mathbf{k}, \omega)$$

Nel caso siano presenti atomi con diverso b_i , cosi' come avvenuto per lo scattering statico, possiamo separare il contributo $\langle b_i \rangle^2$ e $\langle \Delta b_i^2 \rangle$ (coerente ed incoerente). La parte coerente continuerà a misurare $S(\mathbf{k}, \omega)$ mentre la parte incoerente darà vita alla funzione self

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k_f}{k_i} \langle \Delta b_i^2 \rangle \int_{-\infty}^{\infty} \langle \rho_{\mathbf{k}}^s(t) \rho_{-\mathbf{k}}^s(t) \rangle e^{i\omega t} dt = N \langle \Delta b_i^2 \rangle \frac{k_f}{k_i} S_s(\mathbf{k}, \omega)$$

9 Dinamica self nel limite idrodinamico

I liquidi (e i fluidi) hanno una scala temporale fissata dal tempo medio tra le collisioni τ_c ed una scala spaziale fissata dal cammino libero medio ξ . Per tempi molto piu' grandi di τ_c e distanze molto piu' grandi di ξ , si entra nel cosiddetto regime idrodinamico, dove il fluido puo' essere considerato localmente in equilibrio ad una sua T , ρ e P ed in cui la descrizione termodinamica diviene rilevante.

In questo limite possiamo applicare la equazione di Fick per descrivere l' andamento temporale della funzione incoerente di scattering

$$\mathbf{j}_s(\mathbf{r}, t) = -D\vec{\nabla}\rho_s(\mathbf{r}, t)$$

insieme alla equazione di continuita'

$$\frac{\partial\rho_s(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \mathbf{j}_s(\mathbf{r}, t)$$

Troviamo cosi'

$$\frac{\partial\rho_s(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D\nabla^2\rho_s(\mathbf{r}, t)$$

In spazio reciproco

$$\frac{\partial\rho_{\mathbf{k}}^s(t)}{\partial t} = -Dk^2\rho_{\mathbf{k}}^s(t)$$

che ammette come soluzione

$$\rho_{\mathbf{k}}^s(t) = \rho_{\mathbf{k}}^s(0)e^{-Dk^2t}$$

Se ora moltiplichiamo per $\rho_{-\mathbf{k}}^s(0)$ e mediamo termodinamicamente troviamo

$$F_{self}(k, t) = F_{self}(k, 0)e^{-Dk^2t}$$

La corrispondente funzione di van Hove e'

$$G_{self}(r, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{\frac{3}{2}}}e^{-\frac{r^2}{4Dt}}$$

e il corrispondente fattore di struttura dinamico

$$S_{self}(k, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{Dk^2}{\omega^2 + (Dk^2)^2}$$

Questa ultima espressione ci mostra come da un esperimento di neutroni sia possibile estrarre (se k e' piccolo) il coefficiente di diffusione. Piu' precisamente

$$D = \lim_{\omega \rightarrow 0} \lim_{k \rightarrow 0} \pi \frac{\omega^2}{k^2} S_{self}(k, \omega)$$

L'ipotesi di comportamento gaussiano della $G_{self}(r, t)$ puo' essere generalizzata, assumendo una forma funzionale del tipo

$$G_{self}(r, t) = \left(\frac{2\alpha}{2\pi} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\alpha(t)r^2}$$

in cui $1/2\alpha(t)$ e' la varianza. Il significato di $\alpha(t)$ puo' essere estratto dal calcolo del secondo momento della $G_{self}(r, t)$,

$$\langle r^2(t) \rangle = \int r^2 G_{self}(r, t) dr = 3 \int x^2 \left(\frac{2\alpha}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\alpha(t)x^2} dx = \frac{3}{2\alpha(t)}$$

per cui

$$G_{self}(r, t) = \left(\frac{3}{2\pi \langle r^2(t) \rangle} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3r^2}{2\langle r^2(t) \rangle}}$$

e

$$F_{self}(k, t) = e^{-\frac{k^2}{6} \langle r^2(t) \rangle}$$

Nella ipotesi di gaussianita' dello spostamento, la formula precedente consente di modellizzare la funzione di correlazione self per tutti i tempi. E' interessante osservare che questa forma e' corretta per tempi lunghi quando $\langle r^2(t) \rangle = 6Dt$ e per tempi brevi quando $\langle r^2(t) \rangle = \langle v^2 \rangle t^2$. Per tempi intermedi, occorre considerare correzioni non-gaussiano che sono tipicamente inferiori al 10 per cento, a meno che non si e' vicini alla transizione vetrosa dove gli andamenti non gaussiano sono molto piu' intensi.

Per concludere guardiamo una ulteriore relazione tra il fattore di struttura dinamico incoerente e la funzione di correlazione della velocita'.

Se definiamo una corrente self come

$$\mathbf{J}_{\mathbf{k}i}^s(t) = \mathbf{u}_i(t) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i(t)}$$

e la associata funzione di correlazione longitudinale (direzione di \mathbf{k})

$$C_s(k, t) = \langle \mathbf{k} \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{k}i}^s(t) \mathbf{k} \cdot \mathbf{J}_{-\mathbf{k}i}^s(0) \rangle$$

possiamo scrivere

$$Z(t) = \langle u_{iz}(t) u_{iz}(0) \rangle = \lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k^2} C_s(k, t) = - \lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k^2} \frac{d^2}{dt^2} F_s(k, t)$$

poiche' la corrente e' la derivata della densita' self. Se ora trasformiamo in frequenza

$$Z(\omega) = \omega^2 \lim_{k \rightarrow 0} \frac{1}{k^2} S_s(k, \omega)$$

che consente di determinare la trasformata di Fourier della funzione di autocorrelazione della velocita' da misure di neutroni se la regione dei piccoli k e' accessibile.