

Formalismo di Mori-Zwanzig

May 21, 2013

1 Introduzione

Questa lezione ha lo scopo di mostrare che, in vicinanza della transizione vetrosa, l'evoluzione temporale della funzione di correlazione delle fluttuazioni di densità $\phi(t)$ (associata ad un osservabile classico) può essere scritta come una equazione di oscillatore armonico addizionata di un termine cosiddetto di memoria non locale nel tempo. Più precisamente

$$\ddot{\phi}(t) + \Omega^2 \phi(t) + \int_0^t M(t-t') \dot{\phi}(t') dt' = 0 \quad (1)$$

dove Ω^2 gioca il ruolo di frequenza caratteristica (che definiremo meglio in seguito) e $M(t)$ è la funzione che regola l'evoluzione temporale di $\phi(t)$.

Per raggiungere questo obiettivo, studieremo in modo formale l'equazione che regola l'evoluzione di una arbitraria funzione di correlazione (abbiamo già visto il caso del moto browniano) e discuteremo delle possibili strategie per modellizzare il decadimento di tale funzione.

2 Richiami

Un sistema evolve nello spazio delle fasi secondo le equazioni di Hamilton

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \mathbf{p}_i} \quad (2)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (3)$$

dove \mathbf{r}_i e \mathbf{p}_i sono le coordinate ed i momenti delle N particelle (puntiformi) e \mathcal{H}_N è l'Hamiltoniana del sistema.

Un osservabile $A(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ (che non dipende dal tempo esplicitamente) è funzione del punto dello spazio delle fasi $(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i)$ in cui si trova il sistema al tempo t . La sua evoluzione nel tempo è data da

$$\frac{dA}{dt} = \sum_i \left[\frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_i} \dot{\mathbf{r}}_i + \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i} \dot{\mathbf{p}}_i \right] = \sum_i \left[\frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial \mathcal{H}_N}{\partial \mathbf{r}_i} \right] \quad (4)$$

che riconoscerete come parentesi di Poisson

$$\{A, B\} \equiv \sum_i \left[\frac{\partial A}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial B}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial A}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial B}{\partial \mathbf{r}_i} \right] \quad (5)$$

Le parentesi di Poisson, nel caso in cui A sia l'Hamiltoniano prendono il nome (con un i) di operatore di Liouville. Piu' precisamente

$$\mathcal{L} = i\{\mathcal{H}_N, \quad \} \quad (6)$$

da cui

$$\frac{dA}{dt} = \{A, \mathcal{H}_N\} = -\{\mathcal{H}_N, A\} = ii\{\mathcal{H}_N, A\} = i\mathcal{L}A \quad (7)$$

che ha come soluzione formale

$$A(t) = e^{i\mathcal{L}t} A(0) \quad (8)$$

Una funzione di correlazione (in condizioni di equilibrio termodinamico) $\phi_{AB} = \langle A(t)B(0) \rangle$ (eventualmente da normalizzare) e' definita come

$$\phi_{AB} \equiv \int d\mathbf{r}_i d\mathbf{p}_i [e^{i\mathcal{L}t} A(0)] B^*(0) \mathcal{F}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \quad (9)$$

dove $\mathcal{F}(\mathbf{r}_i, \mathbf{p}_i) \sim e^{-\beta\mathcal{H}_N}$ e' la probabilita' di Boltzmann. Il simbolo * indica il complesso coniugato, ed entra in azione nel caso in cui l'osservabile sia complesso, garantendo cosi' funzioni di autocorrelazione reali. La media in Eq.?? e' calcolata su tutte le possibili traiettorie del sistema (cioe' scegliendo ogni punto dello spazio delle fasi come possibile origine della traiettoria), pesando le traiettorie con il loro peso di Boltzmann, ed evolvendo ciascuna delle traiettorie secondo la dinamica classica di Hamilton.

L'equazione ?? ha la struttura di un prodotto scalare. Possiamo interpretare $\phi_{AB}(t)$ come quella parte di $A(t)$ orientata nella direzione di $B(0)$. Nel caso di una funzione di autocorrelazione ($B = A$), possiamo leggere l'evoluzione di A (eq.??) come una rotazione. Maggiore e' l'angolo di questa rotazione e maggiore sara' la decorrelazione.

Per quantificare queste osservazioni definiamo un operatore proiezione \mathcal{P} , che proietta nel sottospazio di osservabili a priori scelti.

Nel caso di un singolo osservabile A , possiamo definire

$$\mathcal{P}B(t) = \frac{\langle A(0)B(t) \rangle}{\langle A(0)A(0) \rangle} A(0) \quad (10)$$

L'operatore \mathcal{P} , così definito, applicato ad $A(t)$, estrae proprio la funzione di correlazione normalizzata di A , a cui daremo il simbolo $Y_{AA}(t)$. Infatti,

$$\mathcal{P}A(t) = \frac{\langle A(0)A(t) \rangle}{\langle A(0)A(0) \rangle} A(0) = Y_{AA}(t)A(0) \quad (11)$$

Per un set di osservabili A_i (tra di loro ortogonali), definiamo

$$\mathcal{P}B(t) = \sum_i \frac{\langle A_i(0)B(t) \rangle}{\langle A_i(0)A_i(0) \rangle} A_i(0) \quad (12)$$

Naturalmente e' possibile definire anche un operatore \mathcal{Q} che estrae la componente ortogonale. Per \mathcal{P} e \mathcal{Q} valgono le seguenti proprieta'

$$\begin{aligned} \mathcal{P}\mathcal{P} &= \mathcal{P} \\ \mathcal{P}\mathcal{Q} &= 0 \\ \mathcal{Q}\mathcal{P} &= 0 \\ \mathcal{Q}\mathcal{Q} &= \mathcal{Q} \end{aligned} \quad (13)$$

2.1 Trasformata di Laplace

Definiamo trasformata di Laplace $\tilde{A}(z)$ di una funzione $A(t)$

$$\tilde{A}(z) \equiv \int_0^\infty e^{izt} A(t) dt \quad (14)$$

La trasformata di $\dot{A}(t)$ e'

$$\tilde{\dot{A}} \equiv \int_0^\infty e^{izt} \dot{A}(t) dt = A e^{izt} \Big|_0^\infty - \int_0^\infty iz e^{izt} A(t) dt = -A(0) - iz\tilde{A} \quad (15)$$

La trasformata di un'esponenziale complesso e^{iat} e'

$$\int_0^\infty e^{izt} e^{iat} dt = \frac{-1}{i(\alpha + z)} = i(z + \alpha)^{-1} \quad (16)$$

3 Evoluzione degli osservabili.

Abbiamo visto che A evolve secondo l'equazione ???. In trasformata di Laplace diviene

$$-iz\tilde{A}(z) = i\mathcal{L}\tilde{A}(z) + A(0) \quad (17)$$

$$(z + \mathcal{L})\tilde{A}(z) = iA(0) \quad (18)$$

Proiettiamo questa equazione negli spazi \mathcal{P} e \mathcal{Q} :

$$\begin{aligned}\mathcal{P}(z + \mathcal{L})\tilde{A}(z) &= i\mathcal{P}A(0) \\ \mathcal{Q}(z + \mathcal{L})\tilde{A}(z) &= i\mathcal{Q}A(0)\end{aligned}\tag{19}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{P}(z + \mathcal{L})\tilde{A}(z) &= iA(0) \\ \mathcal{Q}(z + \mathcal{L})\tilde{A}(z) &= 0\end{aligned}\tag{20}$$

Inseriamo ora nel secondo termine la identita' $1 = \mathcal{P} + \mathcal{Q}$

$$\begin{aligned}\mathcal{P}(z + \mathcal{L}(\mathcal{P} + \mathcal{Q}))\tilde{A}(z) &= iA(0) \\ \mathcal{Q}(z + \mathcal{L}(\mathcal{P} + \mathcal{Q}))\tilde{A}(z) &= 0\end{aligned}\tag{21}$$

che da'

$$\begin{aligned}z\mathcal{P}\tilde{A}(z) + \mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{P}\tilde{A}(z) + \mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{Q}\tilde{A}(z) &= iA(0) \\ z\mathcal{Q}\tilde{A}(z) + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{P}\tilde{A}(z) + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}\tilde{A}(z) &= 0\end{aligned}\tag{22}$$

La seconda espressione, considerando che $\mathcal{Q}\mathcal{Q} = \mathcal{Q}$, ci da'

$$[z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}] \mathcal{Q}\tilde{A}(z) + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{P}\tilde{A}(z) = 0\tag{23}$$

$$\mathcal{Q}\tilde{A}(z) = -[z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}]^{-1} \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{P}\tilde{A}(z)\tag{24}$$

Effettuiamo ora il prodotto scalare della prima espressione di Eq. ?? con $A(0)$.

$$z \langle A(0) | \mathcal{P}\tilde{A}(z) \rangle + \langle A(0) | \mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{P}\tilde{A}(z) \rangle + \langle A(0) | \mathcal{P}\mathcal{L}\mathcal{Q}\tilde{A}(z) \rangle = i \langle A(0) | A(0) \rangle\tag{25}$$

Facendo agire \mathcal{P} a sinistra e sfruttando il fatto che $\langle A(0) | \mathcal{P}B \rangle = \langle A(0) | B \rangle$, abbiamo (e utilizzando ancora $\mathcal{Q}\mathcal{Q} = \mathcal{Q}$)

$$z \langle A(0) | \tilde{A}(z) \rangle + \langle A(0) | \mathcal{L}\mathcal{P}\tilde{A}(z) \rangle + \langle A(0) | \mathcal{L}\mathcal{Q}\mathcal{Q}\tilde{A}(z) \rangle = i \langle A(0) | A(0) \rangle\tag{26}$$

Inserendo l'espressione per $\mathcal{Q}\tilde{A}(z)$ dall'Eq. ??, troviamo

$$z \langle A(0) | \tilde{A}(z) \rangle + \langle A(0) | \mathcal{L}\mathcal{P}\tilde{A}(z) \rangle - \langle A(0) | \mathcal{L}\mathcal{Q} [z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}]^{-1} \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{P}\tilde{A}(z) \rangle = i \langle A(0) | A(0) \rangle \quad (27)$$

Il primo termine, $z \langle A(0) | \tilde{A}(z) \rangle$ puo' essere scritto come

$$z \langle A(0) | \int_0^\infty e^{izt} A(t) dt \rangle = z \int_0^\infty e^{izt} \langle A(0) | A(t) \rangle dt = z \tilde{Y}(z) \langle A(0) | A(0) \rangle \quad (28)$$

Il secondo termine in Eq. ?? e'

$$\begin{aligned} \langle A(0) | \mathcal{L}\mathcal{P}\tilde{A}(z) \rangle &= \langle A(0) | \mathcal{L}\mathcal{P} \int_0^\infty e^{izt} A(t) dt \rangle = \langle A(0) | \mathcal{L} \int_0^\infty e^{izt} \mathcal{P}A(t) dt \rangle = \quad (29) \\ &\langle A(0) | \mathcal{L} \int_0^\infty e^{izt} Y(t) A(0) dt \rangle = \langle A(0) | \mathcal{L}\tilde{Y}(z) A(0) \rangle = \tilde{Y}(z) \langle A(0) | \mathcal{L}A(0) \rangle \end{aligned}$$

Ricordando che $i\mathcal{L}A = \dot{A}$,

$$\langle A(0) | \mathcal{L}\mathcal{P}\tilde{A}(z) \rangle = -i\tilde{Y}(z) \langle A(0) | \dot{A}(0) \rangle \quad (30)$$

e definendo $i\Omega \equiv \langle A(0) | \dot{A}(0) \rangle / \langle A(0) | A(0) \rangle$

$$\langle A(0) | \mathcal{L}\mathcal{P}\tilde{A}(z) \rangle = \tilde{Y}(z)\Omega \langle A(0) | A(0) \rangle \quad (31)$$

Prima di guardare il terzo termine in Eq. ?? definiamo

$$K \equiv \mathcal{Q}\dot{A} \quad (32)$$

e notiamo che $\langle A(0) | \mathcal{L} = i \langle \dot{A}(0) |$. Infatti, per proprieta' di equilibrio,

$$\begin{aligned} \langle A(0) B(t) \rangle &= \langle A(s) B(t+s) \rangle = \langle A(z-t) B(z) \rangle \quad (33) \\ \frac{d}{dt} \langle A(0) B(t) \rangle &= \langle A(0) \dot{B}(t) \rangle = - \langle \dot{A}(z-t) B(z) \rangle = - \langle \dot{A}(0) B(t) \rangle \end{aligned}$$

Da questa ultima uguaglianza si ha che

$$\begin{aligned} \langle A(0) \dot{B}(t) \rangle &= - \langle \dot{A}(0) B(t) \rangle \quad (34) \\ \langle A(0) | i\mathcal{L}B(t) \rangle &= - \langle i\mathcal{L}A(0) | B(t) \rangle \end{aligned}$$

che mostra che

$$\langle A(0)|\mathcal{L} = - \langle \mathcal{L}A(0)| \quad (35)$$

$$\langle A(0)|\mathcal{L} = i \langle \dot{A}(0)| \quad (36)$$

Torniamo ora al terzo termine in Eq. ??

$$- \langle A(0)|\mathcal{L}\mathcal{Q} [z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}]^{-1} \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{P}\tilde{A}(z) \rangle \quad (37)$$

che puo' essere riscritto come

$$\begin{aligned} & -i \langle \dot{A}(0)\mathcal{Q} [z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}]^{-1} \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{P}\tilde{A}(z) \rangle \\ & = (-i) \langle \dot{A}(0)\mathcal{Q} [z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}]^{-1} (-i)\tilde{Y}(z)\mathcal{Q}|\dot{A}(0) \rangle \\ & = - \langle K(0) [z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}]^{-1} \tilde{Y}(z)K(0) \rangle \end{aligned} \quad (38)$$

dove abbiamo utilizzato Eq. ?? nel secondo passaggio.

Torniamo ora alla Eq. ?? e sostituiamo i risultati trovati per i tre termini

$$z\tilde{Y}(z) \langle A(0)|A(0) \rangle + \tilde{Y}(z)\Omega \langle A(0)|A(0) \rangle - \langle K(0) [z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}]^{-1} \tilde{Y}(z)K(0) \rangle = i \langle A(0)|A(0) \rangle \quad (39)$$

e dividendo per $i \langle A(0)|A(0) \rangle$

$$[-iz - i\Omega] \tilde{Y}(z) + i \frac{\langle K(0) [z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}]^{-1} K(0) \rangle}{\langle A(0)|A(0) \rangle} \tilde{Y}(z) = 1 \quad (40)$$

Notiamo ora che $i [z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}]^{-1}$ e' la trasformata di Laplace di $e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}t}$ (vedi Eq. ??)

Se definiamo una funzione del tempo $R(t) = e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}t}K(0)$ [con $R(0) = K(0)$], possiamo identificare $\tilde{R}(z) = [z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}]^{-1}K(0)$ e definire una funzione di memoria $\tilde{M}(t)$ come

$$M(t) \equiv \frac{\langle R(0)|R(t) \rangle}{\langle A(0)|A(0) \rangle} = \frac{\langle K(0)e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}t}K(0) \rangle}{\langle A(0)|A(0) \rangle} \quad (41)$$

la cui trasformata e' proprio

$$\tilde{M}(t) \equiv \frac{\langle R(0)|\tilde{R}(z) \rangle}{\langle A(0)|A(0) \rangle} \quad (42)$$

La evoluzione temporale di $R(t)$ e' sempre ortogonale ad $A(0)$, essendo il prodotto scalare $\langle R(t)A(0) \rangle = 0$ per tutti i tempi. Infatti sviluppando $e^{i\mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}t}$ si trovano tutti

termini ortogonali ad $A(0)$. La funzione $M(t)$ e' la funzione di autocorrelazione della forza "random", cioe' della forza ortogonale ad $A(0)$.

Troviamo cosi' il risultato finale

$$\left[-iz - i\Omega + \tilde{M}(z)\right] \tilde{Y}(z) = 1 \quad (43)$$

od, in spazio reale,

$$\dot{Y}(t) - i\Omega Y(t) + \int_0^t M(t-s)Y(s)ds = 0 \quad (44)$$

3.1 Caso a molte variabili

Nel caso in cui si scelga un operatore proiezione che proietta su un sottospazio di molte variabili $\mathbf{A} \equiv A_1, A_2, \dots, A_k$ (vedi Eq. ??), le equazioni precedenti si generalizzano a

$$\left[-iz\mathbf{I} - i\mathbf{\Omega} + \tilde{\mathbf{M}}(z)\right] \tilde{\mathbf{Y}}(z) = 1 \quad (45)$$

od, in spazio reale,

$$\dot{\mathbf{Y}}(t) - i\mathbf{\Omega}\mathbf{Y}(t) + \int_0^t \mathbf{M}(t-s)\mathbf{Y}(s)ds = 0 \quad (46)$$

dove $\mathbf{Y} \equiv [Y_{ij}]$, $\mathbf{\Omega} \equiv [\Omega_{ij}]$ ed $\mathbf{M} \equiv [M_{ij}]$ sono la generalizzazione matriciale delle espressioni precedentemente ricavate.

Il caso in cui si lavori con molti osservabili e' utile perche' consente, in alcuni casi, una separazione tra variabili lente e variabile veloci. Quando questa separazione e' attiva, la funzione di memoria decade molto velocemente e le equazioni possono essere risolte senza una descrizione accurata di $\mathbf{M}(t)$. Quando invece questa separazione non e' attiva, la funzione M decade lentamente. In questi case e' necessaria una descrizione, il piu' possibile accurata, della dipendenza temporale.

4 Casi generali

Supponiamo di voler iniziare con una modellizzazione a singola variabile. In questo caso, per parita' rispetto al tempo

$$\Omega = \frac{\langle A\dot{A} \rangle}{\langle A^2 \rangle} = 0$$

e

$$\dot{Y}(t) + \int_0^t M(t-s)Y(s)ds = 0 \quad (47)$$

Se la funzione di memoria e' molto veloce, cosi' da essere approssimata ad una delta nel tempo

$$M(t) = M(0)\delta(t)$$

l' equazione per la funzione di correlazione diviene

$$\dot{Y}(t) + M(0)Y(t) = 0 \quad (48)$$

che ha come soluzione un decadimento esponenziale (quindi non corretto a tempi brevi)

$$Y(t) = Y(0)e^{-M(0)t}$$

in cui $M(0)$ (l' unico parametro assunto) e' legato al secondo momento della $Y(t)$.

Una descrizione piu' ragionevole puo' essere data dal riconoscimento che la funzione di memoria ha anche lei un suo tempo caratteristico (cioe' decade almeno come un esponenziale) In questo caso, la funzione di memoria medesima, a sua volta una funzione di correlazione, e' descritta da una seconda funzione di memoria che e' assunta essere una delta nel tempo. In questo caso

$$M(t) = M(0)e^{-t/\tau}$$

e

$$\dot{Y}(t) + \int_0^t M(0)e^{-(t-s)/\tau} Y(s) ds = 0 \quad \rightarrow \quad \dot{Y}(t) + M(0)e^{-t/\tau} \int_0^t e^{s/\tau} Y(s) ds = 0$$

Derivando rispetto al tempo, che compare anche nel limite di integrazione

$$\ddot{Y}(t) - \frac{1}{\tau} M(0)e^{-t/\tau} \int_0^t e^{s/\tau} Y(s) ds + M(0)e^{-t/\tau} e^{t/\tau} Y(t) = 0$$

$$\ddot{Y}(t) + \frac{1}{\tau} \dot{Y}(t) + M(0)Y(t) = 0$$

troviamo che la funzione di correlazione soddisfa una equazione di oscillatore armonico smorzato. Anche qui, i due parametri τ e $M(0)$ sono in linea di principio identificabili con i momenti non nulli della funzione di correlazione. Per esempio, l' ampiezza $M(0)$ e' controllata da (guardando l' equazione a $t = 0$)

$$\ddot{Y}(0) + \frac{1}{\tau} \dot{Y}(0) + M(0)Y(0) = 0 \quad \rightarrow \quad M(0) = -\frac{\ddot{Y}(0)}{Y(0)}$$

Come abbiamo visto quando abbiamo discusso possibili miglioramenti del moto browniano, la funzione di correlazione e' in questo caso descritta da

$$Y(t) = \frac{Y(0)}{\alpha_+ - \alpha_-} [\alpha_+ e^{-\alpha_- |t|} - \alpha_- e^{-\alpha_+ |t|}]$$

con

$$\alpha_{\pm} = \frac{1}{2\tau} [1 \mp (1 - 4M(0)\tau^2)^{1/2}]$$

Se τ e' piccolo, ritroviamo il decadimento esponenziale, ma se τ diventa maggiore di $1/2M(0)$, allora α_{\pm} diventano complesse e $Y(t)$ acquisisce un carattere oscillatorio.

Guardiamo ora il caso di una descrizione multivariata basata sugli osservabili A e \dot{A} . Infatti, se A e' lento, e' molto probabile che anche \dot{A} sia una variabile lenta.

In questo caso abbiamo

$$\mathbf{Y}(\mathbf{0}) = \begin{pmatrix} \langle AA \rangle & \langle A\dot{A} \rangle \\ \langle \dot{A}A \rangle & \langle \dot{A}\dot{A} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \langle AA \rangle & 0 \\ 0 & \langle \dot{A}\dot{A} \rangle \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{\Omega} = \begin{pmatrix} \langle A\dot{A} \rangle & \langle A\ddot{A} \rangle \\ \langle \dot{A}\dot{A} \rangle & \langle \dot{A}\ddot{A} \rangle \end{pmatrix} \mathbf{Y}^{-1}(\mathbf{0}) = \begin{pmatrix} 0 & \langle A\ddot{A} \rangle \\ \langle \dot{A}\dot{A} \rangle & 0 \end{pmatrix} \mathbf{Y}^{-1}(\mathbf{0})$$

dove abbiamo sfruttato le simmetrie per inversione temporale. La funzione di memoria e'

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & M_{22} \end{pmatrix}$$

poiche' i suoi elementi di matrice sono $i \langle \mathcal{Q}\dot{A}_i | (z + \mathcal{QLQ})^{-1} | \mathcal{Q}\dot{A}_j \rangle$ e $|\mathcal{Q}\dot{A} \rangle = 0$ (essendo \dot{A} incluso nella descrizione). Quindi 3 dei 4 elementi (in cui compare a destra o a sinistra $|\mathcal{Q}\dot{A} \rangle$) sono nulli.

Se procedessimo con i calcoli (lo faremo esplicitamente tra poco per una scelta specifica di A e \dot{A}) troveremmo che la soluzione e'

$$\ddot{Y}(t) + \Omega_o^2 Y(t) + \int_0^t M_{22}(t-t') \dot{Y}(t') dt' = 0 \quad (49)$$

con $\Omega_o^2 = \frac{\langle \dot{A}\dot{A} \rangle}{\langle AA \rangle}$. Ora, se scegliamo M_{22} come una delta nel tempo, ritroviamo la soluzione di oscillatore armonico smorzato. Quindi, aggiungendo osservabili nella modellizzazione consente di includere sempre piu' le parti correlate della descrizione, con la speranza che alla fine effettivamente la funzione di memoria possa essere espressa come una funzione che decade velocemente.

5 $\rho_{\mathbf{k}}$ e $\mathbf{j}_{\mathbf{k}}$

Una scelta possibile di insieme di variabili lente e' costituito dai modi di densita' $\rho_{\mathbf{k}}$ e corrente $\mathbf{j}_{\mathbf{k}}$.

Guardiamo alcune proprieta' di queste quantita':

La densita' locale $\rho(\mathbf{r})$ e' definita come

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (50)$$

La trasformata di Fourier individua le componenti

$$\rho_{\mathbf{k}} = \sum_{i=1}^N e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \quad (51)$$

La corrente $\mathbf{J}(\mathbf{r})$ e' definita come

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (52)$$

e da componenti in spazio di Fourier

$$\mathbf{J}_{\mathbf{k}} = \sum_{i=1}^N \mathbf{v}_i e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i} \quad (53)$$

Esaminiamo alcune funzioni di correlazione che ci saranno utili

$$\langle \rho_{\mathbf{k}} | \rho_{\mathbf{j}} \rangle = N S(\mathbf{k}) \delta_{\mathbf{k}\mathbf{j}} \quad (54)$$

$$\langle J_{\mathbf{k}}^{\alpha} | J_{\mathbf{j}}^{\beta} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^N v_i^{\alpha} v_l^{\beta} e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i - \mathbf{j}\cdot\mathbf{r}_l)} \right\rangle \quad (55)$$

e considerando che le velocita' di due particelle differenti e le velocita' lungo direzioni indipendenti sono scorrelate

$$\langle J_{\mathbf{k}}^{\alpha} | J_{\mathbf{j}}^{\beta} \rangle = \sum_{l=1}^N \langle v_l^{\alpha^2} \rangle \delta_{\alpha,\beta} = \frac{N}{\beta m} \delta_{\alpha,\beta} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{j}} \quad (56)$$

Le correlazioni

$$\langle \rho_{\mathbf{k}} | J_{\mathbf{j}}^{\beta} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{l=1}^N v_l^{\beta} e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i - \mathbf{j}\cdot\mathbf{r}_l)} \right\rangle = 0 \quad (57)$$

poiche' il valore medio della velocita' e' sempre nullo.

Esaminiamo ora le derivate temporali di $\rho_{\mathbf{k}}$ e $\mathbf{J}_{\mathbf{k}}$

$$\dot{\rho}_{\mathbf{k}} = \sum_{i=1}^N (-i) \mathbf{k} \cdot \dot{\mathbf{r}}_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} = -i\mathbf{k} \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{k}} \quad (58)$$

$$\dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{k}} = \sum_{i=1}^N \dot{\mathbf{v}}_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} + \sum_{i=1}^N i\mathbf{v}_i (\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_i) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \quad (59)$$

e le medie $\langle \dot{\rho}_{\mathbf{k}} | \mathbf{J}_{\mathbf{j}} \rangle$ e $\langle \rho_{\mathbf{k}} | \dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{j}} \rangle$

$$\langle \dot{\rho}_{\mathbf{k}} | J_{\mathbf{j}}^{\beta} \rangle = -i \langle \mathbf{k} \cdot \mathbf{J}_{\mathbf{k}} | J_{\mathbf{j}}^{\beta} \rangle = -ik \langle J_{\mathbf{k}}^k | J_{\mathbf{j}}^{\beta} \rangle = -ik \frac{N}{\beta m} \delta_{k,\beta} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{j}} \quad (60)$$

e (in modo semplice sfruttando le proprietà delle derivate delle funzioni di correlazione)

$$\langle \rho_{\mathbf{k}} | \dot{J}_{\mathbf{j}}^{\beta} \rangle = - \langle \dot{\rho}_{\mathbf{k}} | J_{\mathbf{j}}^{\beta} \rangle = -[-ik \frac{N}{\beta m} \delta_{k,\beta} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{j}}] = ik \frac{N}{\beta m} \delta_{k,\beta} \delta_{\mathbf{k}\mathbf{j}} \quad (61)$$

6 Equazioni del moto per la densità

Se scegliamo i modi di densità $\rho_{\mathbf{k}}$ e corrente longitudinale $\mathbf{J}_{\mathbf{k}}$ (quindi con \mathbf{k} parallelo a \mathbf{J}), vediamo subito che modi con diverso \mathbf{k} sono indipendenti. Dunque le matrici richieste da MZ saranno a blocchi, ogni blocco associato ad un diverso \mathbf{k} . Possiamo quindi limitarci al calcolo di un \mathbf{k} arbitrario per i due osservabili $A_1 \equiv \rho_{\mathbf{k}}$ e $A_2 \equiv J_{\mathbf{k}}^k$ con lo stesso \mathbf{k} .

Iniziamo a calcolare le matrici che ci servono:

$$\langle A | A \rangle = \begin{pmatrix} \langle \rho_{\mathbf{k}} | \rho_{\mathbf{k}} \rangle & \langle J_{\mathbf{k}}^k | \rho_{\mathbf{k}} \rangle \\ \langle \rho_{\mathbf{k}} | J_{\mathbf{k}}^k \rangle & \langle J_{\mathbf{k}}^k | J_{\mathbf{k}}^k \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} NS(k) & 0 \\ 0 & \frac{N}{\beta m} \end{pmatrix}$$

$$\langle A | A \rangle^{-1} = \begin{pmatrix} [NS(k)]^{-1} & 0 \\ 0 & [\frac{N}{\beta m}]^{-1} \end{pmatrix}$$

$$\langle A | \dot{A} \rangle = \begin{pmatrix} \langle \rho_{\mathbf{k}} | \dot{\rho}_{\mathbf{k}} \rangle & \langle J_{\mathbf{k}}^k | \dot{\rho}_{\mathbf{k}} \rangle \\ \langle \rho_{\mathbf{k}} | \dot{J}_{\mathbf{k}}^k \rangle & \langle J_{\mathbf{k}}^k | \dot{J}_{\mathbf{k}}^k \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & ik \frac{N}{\beta m} \\ ik \frac{N}{\beta m} & 0 \end{pmatrix}$$

$$\boldsymbol{\Omega} = \frac{\langle A | \dot{A} \rangle}{\langle A | A \rangle} = \begin{pmatrix} 0 & ik \frac{N}{\beta m} \\ ik \frac{N}{\beta m} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [NS(k)]^{-1} & 0 \\ 0 & [\frac{N}{\beta m}]^{-1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & ik \\ \frac{ik}{S(k)\beta m} & 0 \end{pmatrix}$$

Guardiamo ora la matrice $\mathbf{M}(z) \equiv +i \frac{\langle \mathbf{K}(0) | [z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}]^{-1} \mathbf{K}(0) \rangle}{\langle \mathbf{A}(0) | \mathbf{A}(0) \rangle}$ con $|\mathbf{K}\rangle = |\mathcal{Q}\dot{\mathbf{A}}\rangle$

Poiché $|\mathcal{Q}\dot{A}_1\rangle = |\mathcal{Q}A_2\rangle = 0$ l'unico elemento non nullo della matrice \mathbf{M} e' $M_{22} \equiv +i \langle \mathcal{Q}\dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{k}} | [z + \mathcal{Q}\mathcal{L}\mathcal{Q}]^{-1} \mathcal{Q}\dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{k}} \rangle (\frac{N}{\beta m})^{-1}$ (dove il termine $(\frac{N}{\beta m})^{-1}$ viene dalla normalizzazione $\langle A | A \rangle$)

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & M_{22} \end{pmatrix}$$

L'evoluzione temporale delle funzioni di correlazione sono scrivibile ora come

$$\left[-iz\mathbf{I} - i\boldsymbol{\Omega} + \tilde{\mathbf{M}}(z) \right] \tilde{\mathbf{Y}}(z) = 1 \quad (62)$$

od in termini matriciali

$$\tilde{\mathbf{Y}}(z) = \begin{pmatrix} -iz & ik \\ \frac{ik}{S(k)\beta m} & -iz + \tilde{M}_{22}(z) \end{pmatrix}^{-1}$$

Data una matrice arbitraria

$$E = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

$$E^{-1} = \frac{1}{ad - bc} \begin{pmatrix} d & -b \\ -c & a \end{pmatrix}$$

Da cui

$$\tilde{Y}_{11}(z) = LT[\langle \rho_k(t) | \rho_k(0) \rangle / S(k)] = \frac{-iz + M_{22}(z)}{-iz[-iz + M_{22}(z)] + \frac{k^2}{S(k)\beta m}} = \frac{1}{-iz + \frac{\Omega_o^2}{-iz + M_{22}(z)}}$$

dove $\Omega_o^2 \equiv \frac{k^2}{S(k)\beta m}$

Queste espressione (definedo $\phi(t) \equiv \langle \rho_k(t) | \rho_k(0) \rangle / S(k)$) e' la trasformata di Laplace di

$$\ddot{\phi}(t) + \Omega_o^2 \phi(t) + \int_0^t M_{22}(t-t') \dot{\phi}(t') dt' = 0 \quad (63)$$

Infatti

$$\begin{aligned} LT[\ddot{\phi}(t)] &= -\dot{\phi}(0) - iz LT[\dot{\phi}(t)] \\ &= -iz[-\phi(0) - iz\tilde{\phi}(z)] = -iz[-1 - iz\tilde{\phi}(z)] \end{aligned} \quad (64)$$

e l'equazione ?? in trasformata e'

$$\begin{aligned}
-iz[-1 - iz\tilde{\phi}(z)] + \Omega_o^2\tilde{\phi}(z) + \tilde{M}_{22}(z)[-1 - iz\tilde{\phi}(z)] &= 0 \\
[-1 - iz\tilde{\phi}(z)][-iz + M_{22}(z)] + \Omega_o^2\tilde{\phi}(z) &= 0 \\
[-1 - iz\tilde{\phi}(z)] + \frac{\Omega_o^2}{[-iz + M_{22}(z)]}\tilde{\phi}(z) &= 0 \\
[-iz + \frac{\Omega_o^2}{[-iz + M_{22}(z)]}]\tilde{\phi}(z) &= 1
\end{aligned} \tag{65}$$

7 La transizione vetrosa

Vedi note sulla transizione vetrosa

8 Rottura di ergodicita' nella funzione di correlazione

Come ci aspettiamo si comporti la funzione di memoria in vicinanza della transizione vetrosa ? Notiamo inoltre che se $M(t)$ va a zero, per tempi lunghi, anche la funzione di correlazione $\phi(t)$ va a zero. Infatti a tempi lunghi possiamo assumere che $\ddot{\phi}(t) \approx 0$ e $\dot{\phi}(t) \approx 0$

$$\Omega^2\phi(\infty) + \int_0^\infty M(\infty - t')\dot{\phi}(t')dt' \approx 0 \tag{66}$$

Poiche' $\dot{\phi}(t')$ e' non nulla solo a tempi piccoli, $M(\infty - t') \approx M(\infty)$ e

$$\Omega^2\phi(\infty) + M(\infty) \int_0^\infty \dot{\phi}(t')dt' = \Omega^2\phi(\infty) + M(\infty)[\phi(\infty) - 1] \approx 0 \tag{67}$$

da cui

$$M(\infty) = \Omega^2 \frac{\phi(\infty)}{1 - \phi(\infty)} \tag{68}$$

(Esercizio: ricavare lo stesso risultato trasformando secondo Laplace l'equazione ?? e studiando il limite per $\omega \rightarrow 0$).

Dunque uno stato non ergodico ($\phi(\infty) \neq 0$) richiede una funzione di memoria non nulla a tempi lunghi. Inoltre, il parametro di non-ergodicita' e memoria sono legati dalla relazione in Eq.??.

A tempi lunghi la funzione di memoria e' dunque esprimibile in termini della funzione di correlazione. Proviamo allora a pensare alla funzione di memoria come una funzione delle funzioni di correlazione e ad espandere la funzione di memoria in termini di funzioni di correlazione.

Nell' ipotesi piu' semplice (modello F_1) a tempi lunghi

$$M(t) = A_1 \phi(t)$$

e non includiamo termini costanti tipo A_0 perché quando $\phi(t) = 0$ la memoria deve essere nulla..

In questo caso

$$A\phi(\infty) = \Omega^2 \frac{\phi(\infty)}{1 - \phi(\infty)} \quad \rightarrow \quad \phi_\infty = 1 - \frac{\Omega^2}{A_1}$$

Per piccoli valori di A_1 (accoppiamento debole), non esiste alcuna soluzione fisica perché $\phi_\infty < 0$. Ma se, aumentando la densità o diminuendo la temperatura, $A_1 = \Omega^2$, a quel punto il sistema diventa non ergodico e il fattore di non ergodicità cresce continuamente da zero verso uno. Questa transizione prende in gergo il nome di transizione di tipo A_1 o percolativa e si osserva nei vetri alcune volte nella dinamica rotazionale.

Abbiamo dunque un modello che può rappresentare la rottura di ergodicità ma non del tipo previsto dalla transizione vetrosa per la densità, dove si osserva un salto discontinuo dal fattore di non ergodicità'.

Proviamo a considerare uno sviluppo quadratico in ϕ (modello F_2), cioè'

$$M(t) = B_2 \phi(t)^2$$

In questo caso

$$B_2 \phi^2(\infty) = \Omega^2 \frac{\phi(\infty)}{1 - \phi(\infty)} \quad \rightarrow \quad B_2 \phi_\infty^2 - B_2 \phi_\infty + \Omega^2 = 0$$

che ammette come soluzioni

$$\phi_\infty = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4\Omega^2/B_2}}{2}$$

Avendo questa volta una espressione quadratica, nel momento in cui l'argomento della radice quadrata diventa nullo, nasce una soluzione reale ed il fattore di non ergodicità diviene all'improvviso non nullo (1/2). Questi modelli sembrano suggerire che è necessario un accoppiamento quadratico tra le correlazioni per poter generare una transizione ergodica-non ergodica.

9 Approssimazione MCT a M_{22}

L'idea di base della approssimazione MCT è quella di calcolare M_{22} dividendola in due contributi. Un contributo veloce (approssimabile ad una funzione delta) ed un contributo lento, che nasce dalla proiezione di M_{22} nel sottospazio delle coppie di densità, cioè dello spazio vettoriale individuato dai prodotti $|\rho_k \rho_p \rangle$ (che per comodità di notazione scriveremo come $|k, p \rangle$).

9.1 Density Equations of Motion

Per motivare l'idea della proiezione sulle coppie di densita' esaminiamo l'equazione di Newton scritta per le fluttuazioni di densita'.

We begin with the definition of Newtons equations,

$$\ddot{\mathbf{r}}_j(t) = -\frac{1}{m} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_j(t)} \quad (69)$$

where $\mathbf{r}_j(t)$ are the positions of particles $j = 1, N$ and m is the particle mass, and we suppose that the total inter-particle potential $\mathcal{V}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ can be expressed as a sum of pair potentials,

$$\mathcal{V} = \frac{1}{2} \sum_{m,m'} v(|\mathbf{r}_m(t) - \mathbf{r}_{m'}(t)|) \quad (70)$$

The density of the N particles located at positions \mathbf{r}_j is given by the sum,

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)) \quad (71)$$

The Fourier transform of the density, which we name the density variable, is,

$$\rho_{\mathbf{k}}(t) = \sum_{j=1}^N e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t)} \quad (72)$$

and the structure factor of the system is defined as the density-density correlation,

$$S(k, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_{-\mathbf{k}}(0) \rho_{\mathbf{k}}(t) \rangle. \quad (73)$$

We create the equations of motion corresponding to these variables using the first and second time derivative,

$$\dot{\rho}_{\mathbf{k}}(t) = \sum_j i(\mathbf{k} \cdot \dot{\mathbf{r}}_j(t)) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t)} \quad (74)$$

$$\ddot{\rho}_{\mathbf{k}}(t) = \sum_j i(\mathbf{k} \cdot \ddot{\mathbf{r}}_j(t)) e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t)} - \sum_j (\mathbf{k} \cdot \dot{\mathbf{r}}_j(t))^2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t)} \quad (75)$$

So far these equations are only formal equalities, but we can now eliminate the second time derivative of the positions using Newtons equations (??). To do this, we Fourier analyse equation (??) to obtain,

$$\begin{aligned} \mathcal{V} &= \frac{1}{2V} \sum_{m,m'} \sum_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} e^{-i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r}_m(t) - \mathbf{r}_{m'}(t))} \\ &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} (\rho_{\mathbf{k}'}^* \rho_{\mathbf{k}'} - N \delta_{\mathbf{k}', 0}) \end{aligned} \quad (76)$$

where V is the total volume of the system and we have assumed that the potential depends only on the modulus of the wave-vector.

The requirement of a Fourier transformable potential would naturally exclude the presence of a repulsive hard-core. This restriction on our derivation can be removed, but at the moment, we present the derivation for the case of an interaction potential that is Fourier transformable.

Thus, the derivative of the potential in Fourier space can be written as,

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{V}}{\partial r_j(t)} &= \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} \left(\frac{\partial \rho_{\mathbf{k}'}^*}{\partial k'} \rho_{\mathbf{k}'} + \rho_{\mathbf{k}'}^* \frac{\partial \rho_{\mathbf{k}'}}{\partial k'} \right) \\ &= \frac{1}{2V} \sum_m \sum_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} (-i\mathbf{k}' e^{-i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_m(t))} + c.c.) \end{aligned} \quad (77)$$

so that the equations of motion for the density variables (??) now become,

$$\begin{aligned} \ddot{\rho}_{\mathbf{k}}(t) &= - \sum_j (\mathbf{k} \cdot \dot{\mathbf{r}}_j(t))^2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t)} - \frac{1}{mV} \sum_{j,m} \sum_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}') e^{-i\mathbf{k}' \cdot (\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_m(t))} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t)} = \\ &- \sum_j (\mathbf{k} \cdot \dot{\mathbf{r}}_j(t))^2 e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j(t)} - \frac{1}{mV} \sum_{\mathbf{k}'} v_{\mathbf{k}'} (\mathbf{k} \cdot \mathbf{k}') \rho_{\mathbf{k}-\mathbf{k}'}(t) \rho_{\mathbf{k}'}(t) \end{aligned} \quad (78)$$

Note that equations (??) constitute an exact set of equations, that are equivalent to Newtons equations, but written in terms of the density variables.

9.2 calcoli MCT

Poiche' i vettori $|k, p\rangle$ non sono tra loro ortogonali, l'operazione di proiezione sul sottospazio richiede anche una matrice di normalizzazione $g_{kp k' p'}$.

L'operatore di proiezione sul sottospazio viene definito come

$$\mathcal{P} = \sum_{k p k' p'} |k, p\rangle g_{k p k' p'} \langle k' p'| \quad (79)$$

dove $g_{k p k' p'}$ deve soddisfare

$$\sum_{l m} g_{l m k' p'} \langle l m | k p \rangle = \delta_{k k'} \delta_{p p'} \quad (80)$$

Così definito, applicando \mathcal{P} a $|l, m\rangle$ si trova

$$\begin{aligned} \mathcal{P} |l m\rangle &= \sum_{k p k' p'} |k p\rangle g_{k p k' p'} \langle k' p' | l, m \rangle = \sum_{k p} |k p\rangle \sum_{k' p'} g_{k p k' p'} \langle k' p' | l, m \rangle \\ &= \sum_{k p} |k p\rangle \delta_{k l} \delta_{p m} = |l, m\rangle \end{aligned} \quad (81)$$

L'approccio di MCT e' costituita da una serie di approssimazioni **non-controllate** (se non a posteriori).

La *prima* approssimazione consiste nel sostituire l'osservabile generico \mathcal{F} con la sua proiezione nel sottospazio delle coppie

$$\mathcal{F} \approx \mathcal{P}\mathcal{F} = \sum_{kp k'p'} |k, p\rangle g_{kp k'p'} \langle k'p' | \mathcal{F} \rangle$$

La *secondo* approssimazione consiste nel sostituire medie di prodotti che evolvono nel tempo con \mathcal{QLQ} con prodotti di medie che evolvono con \mathcal{L} , cioe'

$$\langle kp | e^{i\mathcal{QLQ}t} | k'p' \rangle \approx \langle k | e^{i\mathcal{L}t} | k' \rangle \langle p | e^{i\mathcal{L}t} | p' \rangle$$

In questa approssimazione $\langle kp | k'p' \rangle \approx \langle k | k' \rangle \langle p | p' \rangle$ e dunque

$$\sum_{lm} g_{lm k'p'} N^2 S(k) S(p) \delta_{lk} \delta_{mp} = \delta_{kk'} \delta_{pp'} \quad (82)$$

$$\begin{aligned} g_{kp k'p'} N^2 S(k) S(p) &= \delta_{kk'} \delta_{pp'} \\ g_{kp k'p'} &= \frac{\delta_{kk'} \delta_{pp'}}{N^2 S(k) S(p)} \end{aligned} \quad (83)$$

Il vettore $|\mathcal{Q}\mathbf{J}_{\mathbf{q}}\rangle$ proiettato nella base delle coppie da'

$$\begin{aligned} |\mathcal{Q}\mathbf{J}_{\mathbf{q}}\rangle &\approx |\mathcal{P}\mathcal{Q}\mathbf{J}_{\mathbf{q}}\rangle = \sum_{kp k'p'} |k, p\rangle g_{kp k'p'} \langle k'p' | \mathcal{Q}\mathbf{J}_{\mathbf{q}} \rangle = \sum_{kp k'p'} |k, p\rangle \frac{\delta_{kk'} \delta_{pp'}}{N^2 S(k) S(p)} \langle k'p' | \mathcal{Q}\mathbf{J}_{\mathbf{q}} \rangle = \\ &\sum_{kp} |k, p\rangle \frac{1}{N^2 S(k) S(p)} \langle kp | \mathcal{Q}\mathbf{J}_{\mathbf{q}} \rangle \end{aligned}$$

Con queste due approssimazioni $M_{22}(t) \equiv \langle \mathcal{Q}\mathbf{J}_{\mathbf{q}} e^{i\mathcal{QLQ}t} \mathcal{Q}\mathbf{J}_{\mathbf{q}} \rangle (\frac{N}{\beta m})^{-1}$ puo' essere scritta come

$$M_{22}(t) \approx \frac{\beta m}{N} \left\{ \sum_{lm} \langle lm | \frac{1}{N^2 S(l) S(m)} \langle \mathcal{Q}\mathbf{J}_{\mathbf{q}} | lm \rangle \right\} e^{i\mathcal{QLQ}t} \left\{ \sum_{kp} |k, p\rangle \frac{1}{N^2 S(k) S(p)} \langle kp | \mathcal{Q}\mathbf{J}_{\mathbf{q}} \rangle \right\}$$

ed utilizzando il fatto che

$$\langle lm | e^{i\mathcal{QLQ}t} | kp \rangle \approx \langle l | e^{i\mathcal{L}t} | k \rangle \langle m | e^{i\mathcal{L}t} | p \rangle = N^2 S(l) S(m) \phi_l(t) \phi_m(t) \delta_{lk} \delta_{mp}$$

$$M_{22}(t) \approx \frac{\beta m}{N} \sum_{kp} \langle \mathcal{Q} \mathbf{J}_{\mathbf{q}} | kp \rangle \frac{1}{N^2 S(k) S(p)} \langle kp | \mathcal{Q} \mathbf{J}_{\mathbf{q}} \rangle \phi_k(t) \phi_p(t)$$

Resta dunque da calcolare il prodotto scalare $\langle \mathcal{Q} \mathbf{J}_{\mathbf{q}} | kp \rangle = \langle (1 - \mathcal{P}) \dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}} | kp \rangle = \langle \dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}} | kp \rangle - \langle \mathcal{P} \dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}} | kp \rangle$

Esaminiamo il termine $\langle \dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}} | kp \rangle$

$$\langle \dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}} | kp \rangle = - \langle \mathbf{J}_{\mathbf{q}} | \dot{k} p \rangle - \langle \mathbf{J}_{\mathbf{q}} | k \dot{p} \rangle$$

$$\langle \mathbf{J}_{\mathbf{q}} | \dot{k} p \rangle = \langle \sum_l \mathbf{v}_l e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_l} \left(\sum_m \frac{d}{dt} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m} \right) \sum_n e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_n} \rangle =$$

$$= \langle \sum_{lmn} \mathbf{v}_l (i\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_m) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_l} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_n} \rangle = \langle \sum_{lmn} i\mathbf{k} v_l^2 \delta_{lm} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_l} e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_n} \rangle =$$

$$= \sum_{mn} i\mathbf{k} (\mathbf{v}_m)^2 e^{-i(\mathbf{q}-\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}_m} e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}_n} \rangle = i\mathbf{k} \frac{1}{\beta m} \rho_{(\mathbf{q}-\mathbf{k})} \rho_{\mathbf{p}}^* = i\mathbf{k} \frac{1}{\beta m} N S(p) \delta_{\mathbf{q}-\mathbf{k}, \mathbf{p}} = i\mathbf{k} \frac{N}{\beta m} S(p) \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{k}+\mathbf{p}}$$

Analogamente

$$\langle \mathbf{J}_{\mathbf{q}} | k \dot{p} \rangle = i\mathbf{p} \frac{N}{\beta m} S(k) \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{k}+\mathbf{p}}$$

trovando così

$$\langle \dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}} | kp \rangle = -i \frac{N}{\beta m} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{k}+\mathbf{p}} [\mathbf{k} S(p) + \mathbf{p} S(k)]$$

Utilizzando la relazione $S(k)^{-1} = 1 - nc(k)$, dove n è la densità in numero e $c(k)$ la funzione di correlazione diretta.

$$\begin{aligned} \langle \dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}} | kp \rangle &= -i \frac{N}{\beta m} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{k}+\mathbf{p}} S(k) S(p) [\mathbf{k} \{1 - nc(k)\} + \mathbf{p} \{1 - nc(p)\}] = \\ &= -i \frac{N}{\beta m} \delta_{\mathbf{q}, \mathbf{k}+\mathbf{p}} S(k) S(p) [\mathbf{k} + \mathbf{p} - n\mathbf{k}c(k) - n\mathbf{p}c(p)] \end{aligned}$$

Guardiamo ora il termine $\langle \mathcal{P} \dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}} | kp \rangle$. L'operatore \mathcal{P} è definito come

$$\mathcal{P} = \frac{|\rho_{\mathbf{q}} \rangle \langle \rho_{\mathbf{q}}|}{\langle \rho_{\mathbf{q}} | \rho_{\mathbf{q}} \rangle} + \frac{|\mathbf{J}_{\mathbf{q}} \rangle \langle \mathbf{J}_{\mathbf{q}}|}{\langle \mathbf{J}_{\mathbf{q}} | \mathbf{J}_{\mathbf{q}} \rangle} = \frac{|\rho_{\mathbf{q}} \rangle \langle \rho_{\mathbf{q}}|}{NS(q)} + \frac{\beta m}{N} |\mathbf{J}_{\mathbf{q}} \rangle \langle \mathbf{J}_{\mathbf{q}}|$$

Poiché $\langle \dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}} | \mathbf{J}_{\mathbf{q}} \rangle = 0$,

$$|\mathcal{P}\dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}\rangle = \frac{1}{NS(q)}|\rho_{\mathbf{q}}\rangle \langle \rho_{\mathbf{q}}|\dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}\rangle$$

e poiche' (vedi sopra) $\langle \rho_{\mathbf{q}}|\dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}\rangle = i\mathbf{q}\frac{N}{\beta m}$

$$|\mathcal{P}\dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}\rangle = i\mathbf{q}\frac{1}{\beta m S(q)}|\rho_{\mathbf{q}}\rangle$$

Dunque

$$\langle \mathcal{P}\dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}|kp\rangle = -i\mathbf{q}\frac{1}{\beta m S(q)}\langle q|kp\rangle$$

Una buona approssimazione della funzione di correlazione delle triplette di densita' $\langle qkp\rangle$ e' noto essere

$$\langle \rho_{\mathbf{q}}\rho_{\mathbf{k}}\rho_{\mathbf{p}}\rangle = \delta_{\mathbf{q},\mathbf{k}+\mathbf{p}}N^2S(q)S(k)S(p)$$

che ci consente di scrivere

$$\langle \mathcal{P}\dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}|kp\rangle = -i\mathbf{q}\frac{N}{\beta m}S(k)S(p)\delta_{\mathbf{q},\mathbf{k}+\mathbf{p}}$$

Mettendo insieme tutti i pezzi troviamo che

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{Q}\dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}|kp\rangle &= \langle (1 - \mathcal{P})\dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}|kp\rangle = \langle \dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}|kp\rangle - \langle \mathcal{P}\dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}|kp\rangle = \\ & -i\frac{N}{\beta m}\delta_{\mathbf{q},\mathbf{k}+\mathbf{p}}S(k)S(p)[\mathbf{k} + \mathbf{p} - n\mathbf{k}c(k) - n\mathbf{p}c(p)] + i\mathbf{q}\frac{N}{\beta m}S(k)S(p)\delta_{\mathbf{q},\mathbf{k}+\mathbf{p}} = \\ & -i\frac{N}{\beta m}\delta_{\mathbf{q},\mathbf{k}+\mathbf{p}}S(k)S(p)[\mathbf{k} + \mathbf{p} - n\mathbf{k}c(k) - n\mathbf{p}c(p) - \mathbf{q}] = \\ & i\frac{N}{\beta m}\delta_{\mathbf{q},\mathbf{k}+\mathbf{p}}S(k)S(p)[n\mathbf{k}c(k) + n\mathbf{p}c(p)] \end{aligned}$$

A noi interessa la componente lungo \mathbf{q} , e dunque proiettiamo nella direzione di $\hat{\mathbf{q}}$

$$\langle \mathcal{Q}\dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}|kp\rangle \hat{\mathbf{q}} = i\frac{N}{\beta m}\delta_{\mathbf{q},\mathbf{k}+\mathbf{p}}S(k)S(p)[n\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{k}c(k) + n\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{p}c(p)]$$

Tornando adesso alla funzione di memoria

$$\begin{aligned} M_{22}(t) &\approx \frac{\beta m}{N} \sum_{kp} \langle \mathcal{Q}\dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}|kp\rangle \frac{1}{N^2S(k)S(p)} \langle kp|\mathcal{Q}\dot{\mathbf{J}}_{\mathbf{q}}\rangle \phi_k(t)\phi_p(t) = \\ &= \frac{\beta m}{N} \sum_{\mathbf{k}+\mathbf{p}=\mathbf{q}} \frac{1}{2N^2S(k)S(p)} \phi_k(t)\phi_p(t) \left[\frac{N}{\beta m}S(k)S(p)[n\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{k}c(k) + n\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{p}c(p)] \right]^2 \end{aligned}$$

$$= \frac{n^2}{2N\beta m} \sum_{\mathbf{k}+\mathbf{p}=\mathbf{q}} S(k)S(p)\phi_k(t)\phi_p(t)[\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{k}c(k) + \hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{p}c(p)]^2$$

. Notate che la somma su kp (con $k > p$ per evitare il doppio conto delle direzioni) è stata scritta come somma sui \mathbf{k} e sui \mathbf{p} non ristretta tramite la comparsa del fattore $1/2$. Utilizzando la definizione di $\Omega_o = \frac{q^2}{S(q)\beta m}$

$$M_{22} = \Omega_o^2 \frac{n^2}{2Nq^2} \sum_{\mathbf{k}+\mathbf{p}=\mathbf{q}} S(k)S(p)S(q)\phi_k(t)\phi_p(t)[\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{k}c(k) + \hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{p}c(p)]^2$$

o equivalentemente

$$M_{22} = \Omega_o^2 \frac{n}{2Vq^2} \sum_{\mathbf{k}+\mathbf{p}=\mathbf{q}} S(k)S(p)S(q)\phi_k(t)\phi_p(t)[\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{k}c(k) + \hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{p}c(p)]^2$$

Infine, notiamo che la sommatoria su \mathbf{k} puo' essere trasformata in un integrale, moltiplicando per la opportuna densità di punti \mathbf{k} nel continuo, cioè

$$\sum_{\mathbf{k}} = \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk_x dk_y dk_z$$

$$M_{22} = \Omega_o^2 \frac{n}{2(2\pi)^3 q^2} \int d\mathbf{k} S(k)S(|\mathbf{q}-\mathbf{k}|)S(q)\phi_k(t)\phi_{|\mathbf{q}-\mathbf{k}|}(t)[\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{k}c(k) + (\mathbf{q}-\hat{\mathbf{q}} \cdot \mathbf{k})c(|\mathbf{q}-\mathbf{k}|)]^2$$

9.3 MCT features

One of the merits of MCT is to identify the universal features of the temporal decay of density correlators in terms of asymptotic power-laws of approach to the ideal glass transition. In order to properly define the asymptotic laws it is preliminarily necessary to define a parameter ϵ which quantifies, in terms of a control parameter x , the distance from the kinetic transition at x_c

$$\epsilon = \frac{x - x_c}{x_c}.$$

It is usually related to the fractional distance from the transition expressed in terms of volume fraction ϕ ($x = \phi$) or temperature ($x = 1/T$). A convenient way of describing the universal characteristics of the decay is to introduce its relevant time scales and the behavior of the time correlators in the various time ranges, namely:

1. the region of the microscopic decay related to a short-time scale t_0 of the order of the Brownian time scale in colloidal systems and of the order of the inverse phonon relaxation frequency in Newtonian systems.

2. The β -relaxation region corresponding to the decay towards a plateau f_k^c and the further decay below the plateau when $\epsilon < 0$, while there is ergodicity breaking for $\epsilon > 0$. In the vicinity of the plateau MCT proposes a general expression for the density correlators of the form

$$\Phi_k(t) = f_k^c + h_k \sqrt{\epsilon} g_{\pm}(t/t_{\epsilon}),$$

where the subscript in g_{\pm} corresponds to the sign of ϵ , which goes under the name of factorization property, since the space and time dependencies separate, and scales with the characteristic time t_{ϵ}

$$t_{\epsilon} = t_0 |\epsilon|^{-1/(2a)},$$

which in turn scales with an exponent related to the quantity a . The non-ergodicity factor f_k^c , the critical amplitude h_k and the β -correlator g_{\pm} , are independent from ϵ . Given a particular system, g_{\pm} is a function which can be determined knowing n and the inter-particle potential, which determines the structure factor S_k . The leading behavior of the function $g_{\pm}(t/t_{\epsilon})$ above or below the non-ergodicity plateau is given by the power-law in time valid for $t/t_{\epsilon} \ll 1$

$$g_{\pm}(t/t_{\epsilon}) \approx (t/t_{\epsilon})^{-a}$$

with $0 < a \leq 1/2$, while for $t/t_{\epsilon} \gg 1$ the well-known von Schweidler law is valid, with

$$g_{-}(t/t_{\epsilon}) \approx -(t/t_{\epsilon})^b.$$

and $0 < b \leq 1$. It is possible to relate both exponents a (for t_{ϵ} and g_{\pm}) and b through the following relation involving the Euler Γ function

$$\frac{(\Gamma(1-a))^2}{\Gamma(1-2a)} = \frac{(\Gamma(1+b))^2}{\Gamma(1+2b)}.$$

As for the case of critical phenomena, exponents and critical laws are expected to be robust with respect to changes of system, while actual value of the kinetic transition is significantly affected by the approximations employed in MCT.

3. The α -decay regime is the last stage of the decay, the cage break-up, and is characterized by a time-scale τ which diverges on approaching the transition as a power-law

$$\tau \approx |\epsilon|^{-\gamma} \tag{84}$$

where the exponent γ is given by

$$\gamma = \frac{1}{2a} + \frac{1}{2b}.$$

The time-scale τ enters the so-called time-temperature superposition relation

$$\Phi_k(t) = F_k\left(\frac{t}{\tau}\right)$$

where $F_k(t/\tau)$ is a master function of the scaled time t/τ which allows to draw a master plot of the density correlators. A good approximation of this function is very often given by the stretched exponential function

$$\phi_k(t) = A_k e^{-\left(\frac{t}{\tau_k}\right)^{\beta_k}}.$$

A sketch of the typical shape of the density correlators, highlighting the different time regions described by MCT is shown in Fig. ??.

Figure 1:

Sketch of the typical shape of the density correlators in the liquid, close to the glass transition. The figure highlights the different time regions in the decay of the correlations. The initial microscopic intra-cage dynamics (non universal) is followed, according to MCT, by a time region where universal features of the caging dynamics are observed and described by the β -correlator g_- , around the non-ergodicity parameter f . The leading terms in g_- are power-law functions. This region is followed, in the liquid side, by the cage-restructuring decay which can be well modeled by a stretched exponential function.

Many aspects of the predictions of the ideal MCT have been tested in detail in various systems, both experimentally and using computer simulation, with good results. More recently MCT has also shown a relevant predictive power in the important field of glassy colloidal systems dominated by attractive inter-particle interactions, where a number of interesting new phenomena have been discovered and will be discussed at length in the next sections.

Many attempts have also been made to improve the ideal MCT, including the early extensions of the theory due to Götze and Sjögren to account for activated hopping processes[?]. This is obtained through a coupling to current modes, besides the density modes, which destroy the ergodic-non-ergodic transition below the mode-coupling temperature. Das and coworkers[?] have derived a set of MCT-like dynamic equations, called self consistent MCT, starting from hydrodynamics and using field theoretical techniques to handle nonlinear mode-coupling terms. The nonergodicity transition disappears with the inclusion of current correlations with density fluctuations[?]. The approach has been recently reviewed[?] and applied to binary hard spheres and Lennard-Jones systems[?], where a dependence of the dynamic transition point on the mass-ratio of the components has been observed. However, it was pointed out by Götze and Voigtmann[?] that the dependence of the mass is not consistent with the standard MCT approach.

More recently Szamel[?] has introduced an attempt to go beyond MCT, using a novel way of factorising higher order correlations entering the dynamic equations. The new theory applies to concentrated colloidal suspensions and predicts, like MCT, ergodicity breaking but at a volume fraction higher compared to the ideal MCT value and closer to the experimental value. Szamel also discussed difficulties of going beyond MCT both theoretically[?] and by numerical simulation[?]. Schweizer and Saltzman[?, ?] have developed a microscopic kinetic description of single-particle transient localization and activated transport in glassy colloidal fluids, which combines elements of MCT, density functional theory, and activated rate theory. A Langevin equation is constructed in which the driving force contains terms favoring particle localization and the random force terms that restore ergodicity through barrier hopping. The comparison with experimental results, performed in the absence of adjustable parameters, was performed for hard spheres systems and limited to tagged particle properties.

Finally Wu and Cao[?] have formulated a higher-order mode-coupling theory for the colloidal glass transition based on a matrix formulation for stochastic dynamics. To lowest order the theory reduces to the usual MCT, while second and third order give corrections to it. The volume fraction for the glass transition of hard spheres, $\phi = 0.553$, is closer to the experimental value, and the non-ergodicity factor compares favourably with experiments.

The study of the slow dynamics in colloidal systems has benefitted a lot from the possibility of a close comparison between theoretical predictions and experimental or numerical findings. The present review brings together much of the emerging experimental and numerical evidence that gives MCT increasing support. Nevertheless, we have to warn the reader that the limit of validity of MCT, especially in the most used formulation which neglects activated processes, remains controversial. Indeed, neglecting activated processes is probably a safe approximation only in the hard sphere case and when excluded volume is the driving force for caging. Activated processes may not be neglected when the attractive part of the inter-particle potential plays a significant role in the caging process. Indeed, in the case of molecular[?] (and apparently also network forming liquids[?, ?]) the ideal MCT predictions for the α relaxation (e.g. the power-law dependence of the characteristic time, Eq. ??) properly describe only the first three to four orders of magnitude in the slowing down of the dynamics. Depending on the material, the location of the MCT glass line (which retains only the meaning of cross-over from a power-law growth of the α -relaxation time to a super-Arrhenius dependence) can be very different from the location of the line at which arrest is observed on an experimental time scale (the calorimetric glass transition temperature). It is unfortunate that the full form of the extended MCT, which formally includes activated processes, cannot be compared to experimental or numerical data, except in a schematic version which neglects the wavevector dependence[?, ?, ?].