

The functions of interest in studies of the *dynamic* properties of matter

Space and time (auto)correlation functions

PHYSICAL REVIEW

VOLUME 95, NUMBER 1

JULY 1, 1954

Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles

LÉON VAN HOVE

Institute for Advanced Study, Princeton, New Jersey

(Received March 16, 1954)

Simulations

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}_1 \langle \rho(\mathbf{r}_1, t_1) \rho(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}, t_1 + t) \rangle$$

van Hove density-
density
autocorrelation
function

$$\rho(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t))$$

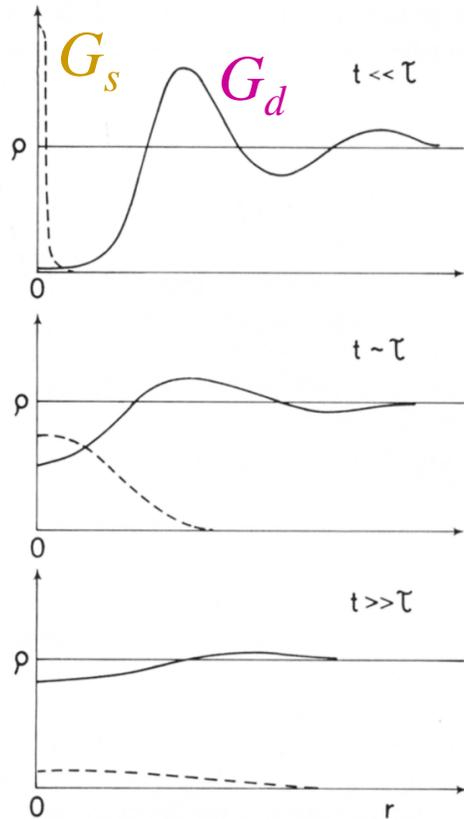
$$\int d\mathbf{r} \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t)) = N$$



Léon Charles Prudent van Hove
(1924-1990)

Self and distinct dynamics (disordered many-body systems)

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}_1 \langle \rho(\mathbf{r}_1, t_1) \rho(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}, t_1 + t) \rangle = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}_1 \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_i(t_1)) \delta(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r} - \mathbf{R}_j(t_1 + t)) \rangle$$



$$\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \dots = \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \dots + \sum_{i=j}^N \dots$$

an atom in the origin at $t=0$ and **another one** at a distance r after a time t

← *distinct*

self →

an atom in the origin at $t=0$ and **the same atom** at a distance r after a time t

noninteracting particles: $G_d \rightarrow \rho$

Loss of correlation in the asymptotic limits $r \rightarrow \infty$ or $t \rightarrow \infty$:

$$\lim_{r \rightarrow \infty} G_d(\mathbf{r}, t) = \lim_{t \rightarrow \infty} G_d(\mathbf{r}, t) = \rho; \quad \lim_{r \rightarrow \infty} G_s(\mathbf{r}, t) = \lim_{t \rightarrow \infty} G_s(\mathbf{r}, t) = 0$$

G_s decays to 0 only because of *diffusion*. In a solid diffusion is an extremely slow or rare process: self-correlations persist. A permanent correlation corresponds to a $\delta(\omega)$ signal in the spectrum.

The functions of interest in studies of the *dynamic* properties of matter



Jean Baptiste Joseph Fourier
(1768-1830)

$$F(\mathbf{Q}, t) = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} [G(\mathbf{r}, t) - \rho]$$

$$= \frac{1}{N} \langle \rho(-\mathbf{Q}, 0) \rho(\mathbf{Q}, t) \rangle - \rho (2\pi)^3 \delta(\mathbf{Q})$$

Intermediate
scattering function

$$\rho(\mathbf{Q}, t) = \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i(t)}$$

$$F_{\text{self}}(\mathbf{Q}, t) = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} G_{\text{self}}(\mathbf{r}, t)$$

$$\int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i(t)) = e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i(t)}$$

Frequency spectrum

Spectroscopy
(Simulations)

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

$$S_{\text{self}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} F_{\text{self}}(\mathbf{Q}, t)$$

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = S_{\text{dist}}(\mathbf{Q}, \omega) + S_{\text{self}}(\mathbf{Q}, \omega)$$

Dynamic
structure
factor

Collective and self dynamics

Explicit expression of the dynamic structure factor:

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{i,j \neq i} \left\langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_j(t)} \right\rangle + \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_i \left\langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_i(t)} \right\rangle$$

**Collective
(global)
dynamics**

It can be measured through photon and neutron scattering

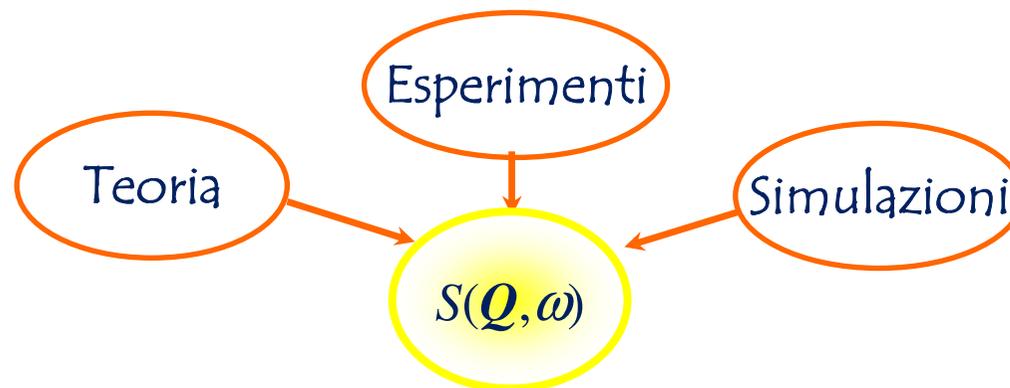
$S_{\text{dist}}(\mathbf{Q}, \omega)$

It cannot be measured directly. It is not the spectrum of a correlation function.

$S_{\text{self}}(\mathbf{Q}, \omega)$

**Self
dynamics**

It can be measured through neutron scattering only (in dense systems)



Per quale motivo si studiano funzioni di correlazione e autocorrelazione?

Quali sono le principali proprietà delle funzioni di correlazione di variabili dinamiche?

In teoria dei segnali, la correlazione incrociata (detta anche correlazione mutua o cross-correlazione) rappresenta la misura di similitudine di due segnali in funzione di una traslazione (p. es. temporale) applicata ad uno di essi.

Correlazione di due funzioni

$$(f \bullet g)(x) = h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} du f(u)g(u+x)$$

Autocorrelazione di una funzione

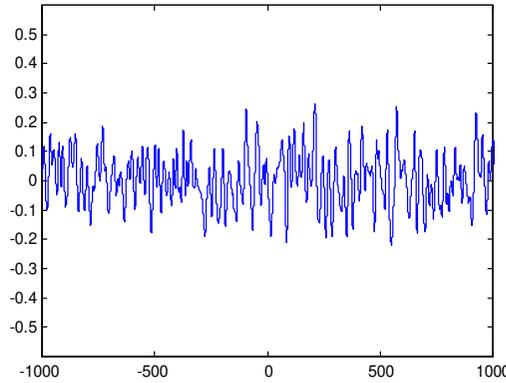
$$(f \bullet f)(x) = h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} du f(u)f(u+x)$$

L'autocorrelazione definisce il grado di dipendenza tra i valori assunti da una funzione campionata nel suo dominio

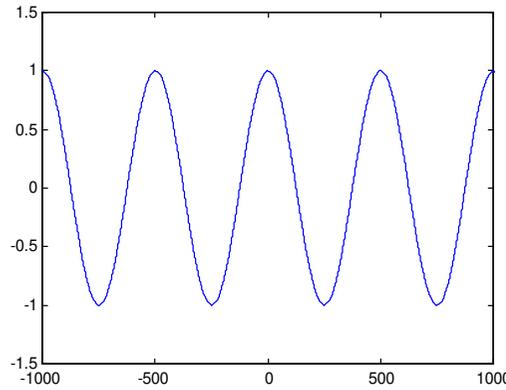
L'autocorrelazione è utile per cercare in un segnale pattern che si ripetono, in modo tale da determinare la presenza di un segnale periodico

Funzioni di autocorrelazione: un esempio

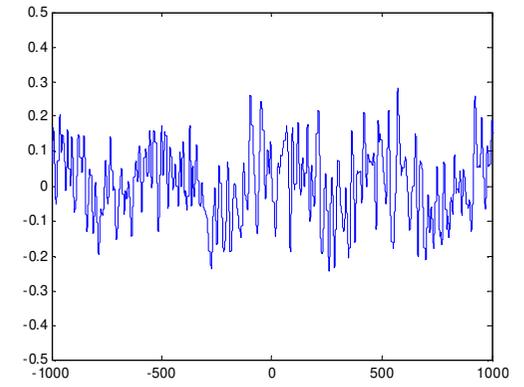
$f(t)$



a random signal

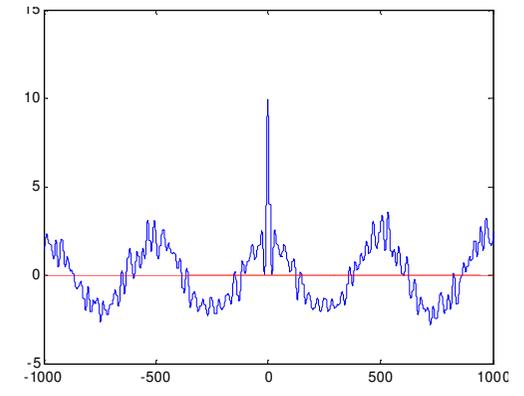
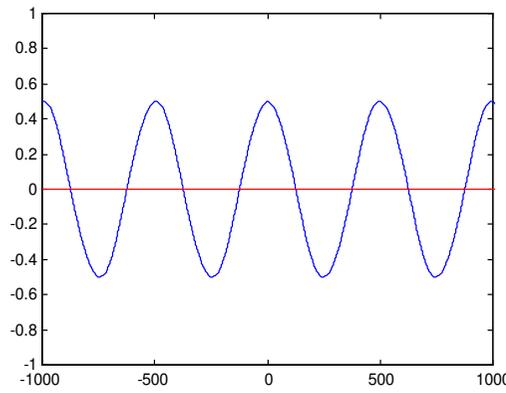
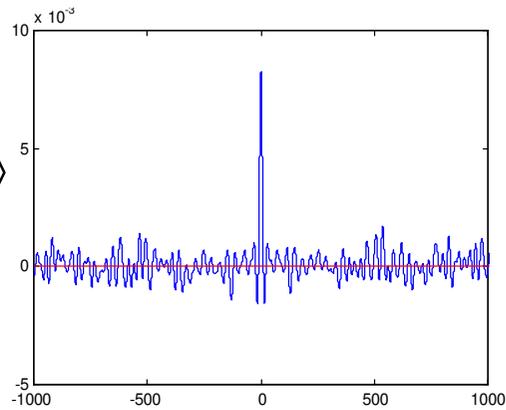


a periodic signal



both components

$\langle f(0)f(t) \rangle$



Per quale motivo si studiano funzioni di correlazione e autocorrelazione?

Quali sono le principali proprietà delle funzioni di correlazione di variabili dinamiche?

Promemoria:

Generica variabile dinamica microscopica:

$$A(t) \stackrel{\text{def}}{=} A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) = A(r_1(t), \dots, r_N(t); p_1(t), \dots, p_N(t))$$

Valor medio statistico di equilibrio di A (caso classico):

$$\langle A \rangle = \iint A(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) f_{eq}(\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)) d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N$$

Funzioni di autocorrelazione temporale classiche

$$C_{AA}(t) = \langle A^*(0)A(t) \rangle = \langle A^*(0) \underbrace{e^{iLt} A(0)} \rangle$$

Equazione di moto della variabile:

$$\frac{dA(t)}{dt} = \{A(t), H_0\} \equiv iLA(t) \Rightarrow A(t) = e^{iLt} A(0)$$

$$L \equiv i\{H_0, \dots\} = i \sum_i \left(\frac{\partial H_0}{\partial \mathbf{r}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} - \frac{\partial H_0}{\partial \mathbf{p}_i} \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) \quad \text{Operatore di Liouville}$$

$$H_0 = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \approx \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi(r_{ij}), \quad r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$$

$$iL = \sum_i \mathbf{v}_i \cdot \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} \right) - \frac{1}{m} \sum_{i, j \neq i} \frac{\partial \phi(r_{ij})}{\partial \mathbf{r}_i} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{v}_i} \right) \quad \text{Operatore di Liouville in pair approx.}$$

Proprietà di stazionarietà delle correlazioni temporali

Poiché l'Hamiltoniana non dipende esplicitamente dal tempo, le medie sono invarianti per traslazioni temporali: $\langle A(t) \rangle = \langle A(t+\tau) \rangle$. Di conseguenza, vale anche:

$$C_{AA}(t) = \langle A^*(0) A(t) \rangle = \langle A^*(\tau) A(t+\tau) \rangle$$

Dimostrazione:

$$C_{AA}(t) = \langle A^*(0) A(t) \rangle = \langle A^*(0) e^{iLt} A(0) \rangle = \langle A^*(0) e^{-iL\tau} e^{iL\tau} e^{iLt} A(0) \rangle = \langle (e^{iL\tau} A(0))^* e^{iL(t+\tau)} A(0) \rangle$$

Proprietà di parità della autocorrelazione e del suo spettro

L'operatore L è Hermitiano: $L = L^* \Rightarrow (e^{iLt})^* = e^{-iLt}$ pertanto risulta che l'autocorrelazione

$$C_{AA}(t) = C_{AA}^*(-t) = C_{AA}(-t) \quad \begin{array}{l} \text{è pari in tempo e} \\ \text{REALE} \end{array}$$

(quello sopra è un caso particolare della proprietà di **stazionarietà** delle correlazioni temporali)

Spettro di potenza

$$C_{AA}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} C_{AA}(t) \quad \begin{array}{l} \text{è la trasformata di} \\ \text{Fourier temporale} \end{array}$$

Poiché $C_{AA}(t)$ è reale e pari, anche lo spettro:

$$C_{AA}(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} dt \cos(\omega t) C_{AA}(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} dt \cos(-\omega t) C_{AA}(t) = C_{AA}(-\omega) \quad \begin{array}{l} \text{è pari in } \omega \text{ e} \\ \text{REALE} \end{array}$$

Significato della correlazione

In generale, $A(t) \neq A(t + \tau)$ a meno che A non sia una funzione periodica

Nel caso aperiodico, $A(t)$ e $A(t+\tau)$ sono "correlati" per τ piccolo, "scorrelati" per τ grande

CORRELATI = il valore del prodotto a tempi diversi (t e $t + \tau$) è molto vicino a $A^2(t)$ perché la variabile, nelle sue fluttuazioni, è ancora variata di poco.

SCORRELATI = il valore del prodotto a tempi diversi è assai diverso da $A^2(t)$ perché nel frattempo la variabile ha assunto valori via via più lontani dal suo valore al tempo t .

$$\langle A(0)^2 \rangle \geq \langle A(0) A(\tau) \rangle \quad \text{la correlazione è massima a } \tau = 0 \text{ (ma può essere una funzione periodica!)}$$

La autocorrelazione misura, *in media*, la similitudine fra i valori presi da A nel tempo.

nel caso non periodico

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \langle A(0)A(\tau) \rangle = \langle A(0) \rangle \langle A(\tau) \rangle = \langle A \rangle^2 \quad \delta A(t) = A(t) - \langle A \rangle \quad \text{fluttuazione di } A$$
$$\langle \delta A(0) \delta A(t) \rangle = \langle A(0)A(t) \rangle - \langle A \rangle^2 \xrightarrow{\tau \rightarrow \infty} 0 \quad \langle \delta A(t) \rangle = 0$$

Medie

Ipotesi: il sistema, nella sua evoluzione dinamica, assume tutti i possibili microstati compatibili con il suo stato macroscopico.

⇒ Sistema **ergodico**: nella sua evoluzione temporale esplora tutto lo spazio delle fasi

Nel *limite termodinamico*, per sistemi ergodici le medie statistiche di insieme forniscono lo stesso risultato di **medie temporali**:

$$\langle A \rangle_{t_0} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} dt A(t)$$

(concetto alla base delle tecniche di simulazione di dinamica molecolare al computer)

La media temporale su tempi molto maggiori del periodo delle fluttuazioni di A è indipendente da t_0 ⇒

$$\langle A \rangle_{t_0} = \langle A \rangle_{t_0=0} \quad \text{Stazionarietà di uno stato di equilibrio}$$

$$\Rightarrow \langle A \rangle \stackrel{def}{=} \langle A(0) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A(t)$$

nel caso periodico

$$A(t) = A_0 e^{i\omega_0 t} = A_0 (\cos \omega_0 t + i \sin \omega_0 t)$$

$$C_{AA}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt A_0^* e^{-i\omega_0 t} A_0 e^{i\omega_0(t+\tau)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt |A_0|^2 e^{i\omega_0 \tau} = |A_0|^2 e^{i\omega_0 \tau}$$

$$C_{AA}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} |A_0|^2 e^{i\omega_0 t} = |A_0|^2 \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i(\omega - \omega_0)t} = |A_0|^2 \delta(\omega - \omega_0)$$

la trasformata di Fourier determina le componenti di frequenza della correlazione temporale:

le frequenze caratteristiche del sistema compaiono come picchi (delta) nello spettro...

In presenza di uno smorzamento della correlazione periodica (oscillazione smorzata) le righe spettrali subiscono un **allargamento**: da delta nello spettro diventano cosa? (v. lez. Metodi)

caso particolare: $\omega_0 = 0 \Rightarrow C_{AA}(\omega) = |A_0|^2 \delta(\omega)$ una **correlazione costante** dà un picco elastico ($\omega = 0$) nello spettro

Altra proprietà generale:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\omega C_{AA}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt C_{AA}(t) \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega e^{-i\omega t} = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt C_{AA}(t) 2\pi \delta(t) = C_{AA}(t=0)$$

L'integrale dello spettro in frequenza di una correlazione temporale è il valore della correlazione al tempo $t = 0$.

Inoltre

$$C_{AA}(\omega) \geq 0$$

Importanza degli spettri di potenza

The experimental significance of time-correlation functions lies in the fact that the spectra measured by various spectroscopic techniques are the power spectra of well-defined dynamical variables.

J. P. Hansen, I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, 1986

Lo spettro può anche essere espresso in termini della trasformata di Laplace di $C_{AA}(t)$

$$\tilde{C}_{AA}(z) = \int_0^{+\infty} dt e^{-zt} C_{AA}(t) \quad \textit{trasformata di Laplace}$$

e risulta dato da

$$C_{AA}(\omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re}[\tilde{C}_{AA}(z = i\omega)]$$

Infatti:

$$\begin{aligned} C_{AA}(\omega) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} C_{AA}(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} dt \cos(\omega t) C_{AA}(t) = \\ &= \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \int_0^{+\infty} dt e^{-i\omega t} C_{AA}(t) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \tilde{C}_{AA}(z = i\omega) \end{aligned}$$

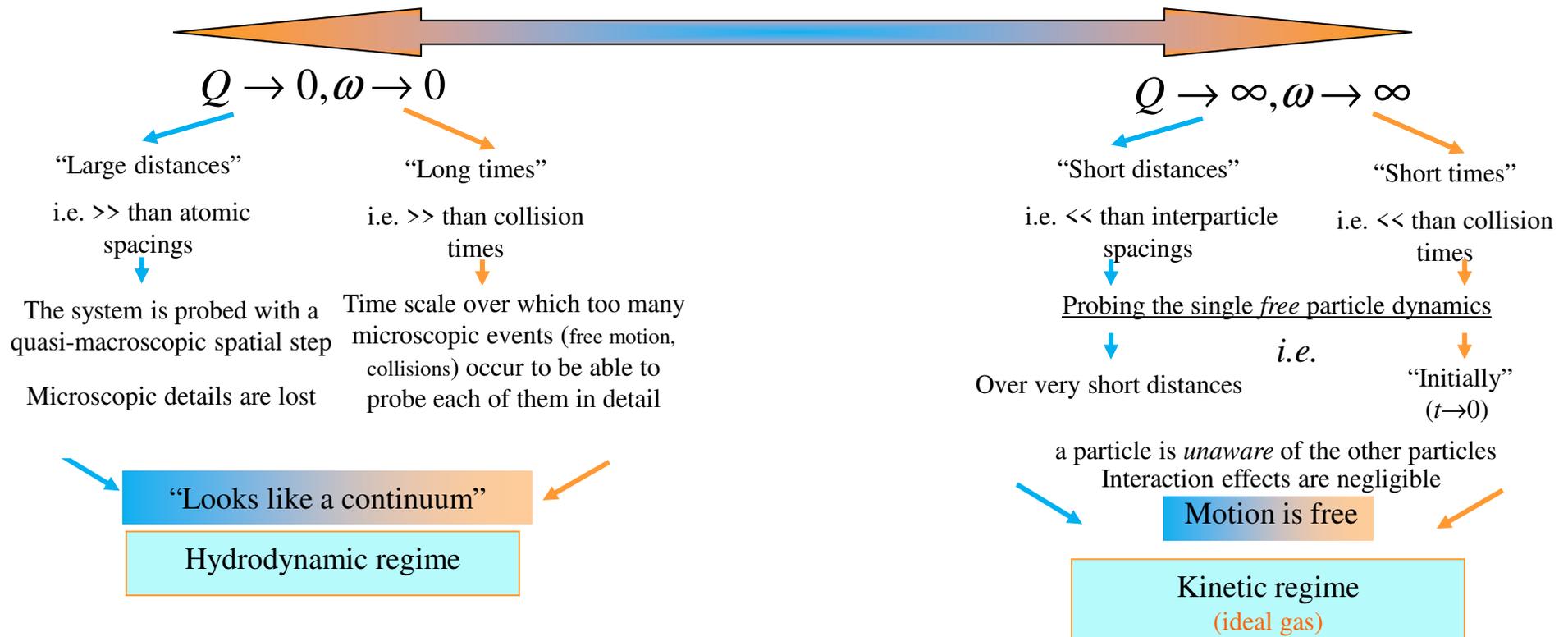
Torniamo all'importante spettro della autocorrelazione della densità:

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{i,j \neq i} \langle e^{-iQ \cdot R_i(0)} e^{iQ \cdot R_j(t)} \rangle + \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_i \langle e^{-iQ \cdot R_i(0)} e^{iQ \cdot R_i(t)} \rangle$$

$S_{\text{dist}}(Q, \omega)$
 $S_{\text{self}}(Q, \omega)$

Collective (global) dynamics
Self dynamics

Distinguiamo diversi **regimi dinamici** circa il comportamento di $S(Q, \omega)$ analizzando innanzitutto i due limiti asintotici:



More precisely...

Different dynamical regimes, from the hydrodynamic to the kinetic one, are more correctly identified by comparing the time and length scales probed in scattering experiments, with *characteristic time and length scales of the system*.

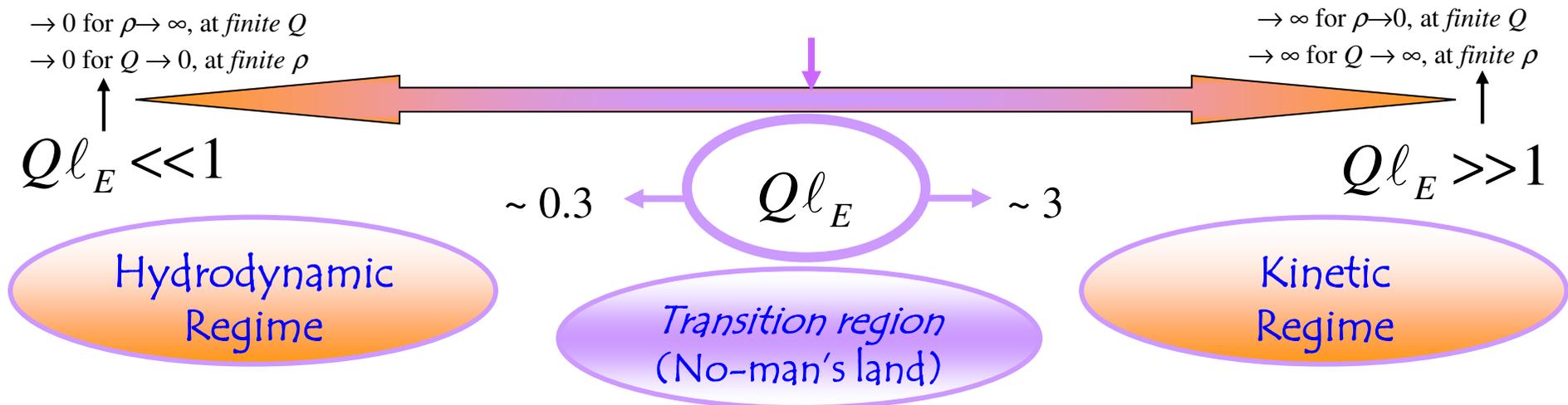
For instance, as a suitable “typical” length, one can take the *mean free path* ℓ defined in the kinetic theory for hard spheres of diameter σ :

$$\ell = \frac{1}{\rho \sigma^2 \pi \sqrt{2}} \propto 1/\rho$$

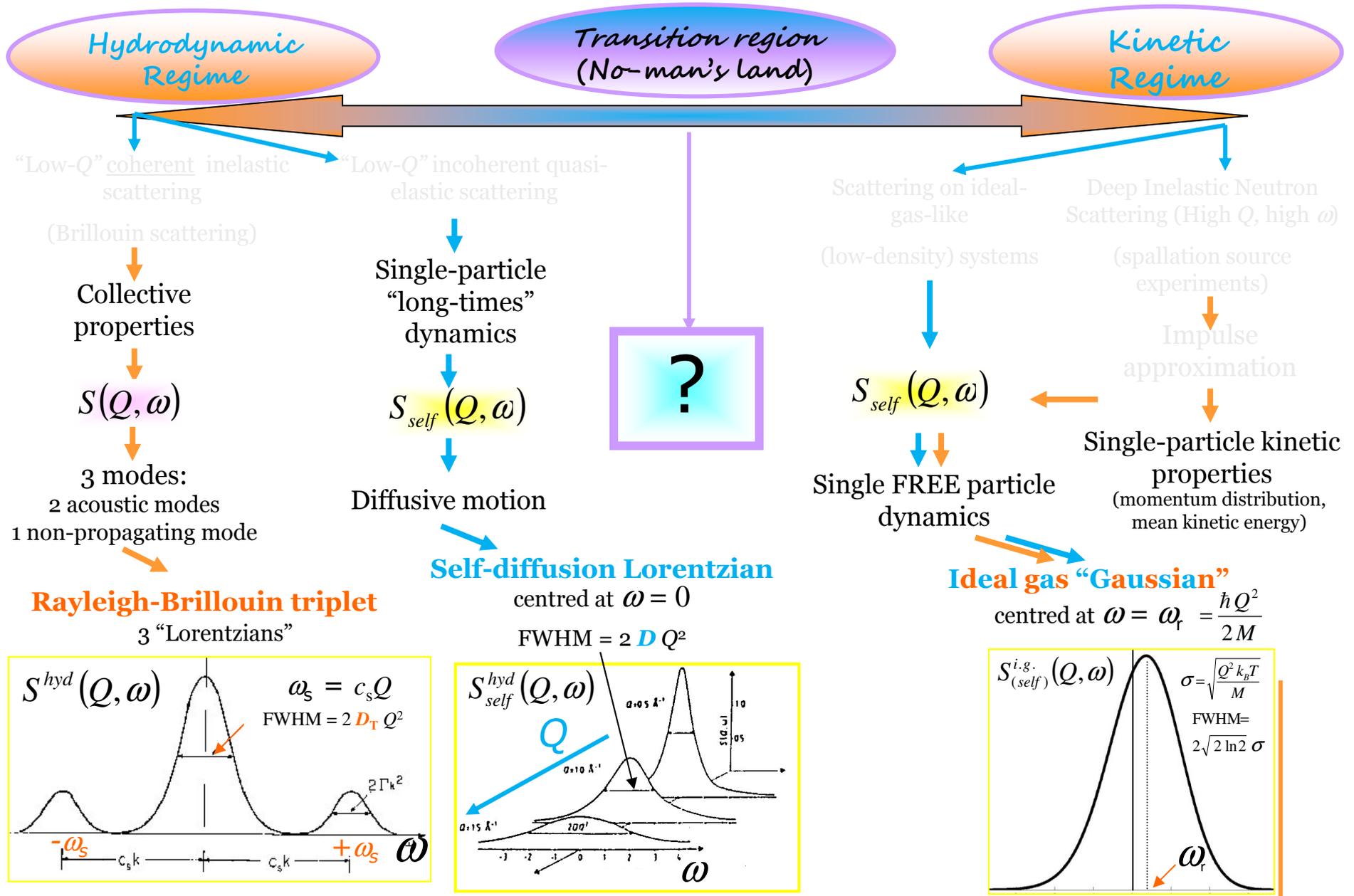
Even more appropriate is its generalization (Enskog kinetic theory) for *dense* hard-sphere fluids:

$$\ell_E = \frac{1}{g(\sigma) \rho \sigma^2 \pi \sqrt{2}} = \frac{\ell}{g(\sigma)} \xrightarrow{\rho \rightarrow 0} \ell$$

So that dynamical behaviour can be more properly discriminated by looking at:



Fattore di struttura dinamico di fluidi semplici in regime idrodinamico e cinetico



La $S(Q, \omega)$ di particelle libere (gas perfetto, regime cinetico)

$$S_s(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \sum_{\alpha} \langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{\alpha}(0)} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_{\alpha}(t)} \rangle$$

Se il sistema è non interagente, le particelle sono libere e la correlazione è indipendente dalla particolare particella in considerazione (ovvero tutte le particelle hanno lo stesso comportamento dinamico, che è quello di moto libero). Per un sistema di N *particelle libere* si ha allora:

$$S_s^{g.p.}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi N} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} N \langle e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}(0)} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}(t)} \rangle \quad \text{con} \quad \mathbf{R}(t) = \mathbf{R}(0) + \frac{\mathbf{p}}{M} t$$

$$e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}(t)} = e^{i\mathbf{Q} \cdot \left[\mathbf{R}(0) + \frac{\mathbf{p}}{M} t \right]} = e^{iQ_x R_x + iQ_x \frac{p_x}{M} t} e^{iQ_y R_y + iQ_y \frac{p_y}{M} t} e^{iQ_z R_z + iQ_z \frac{p_z}{M} t} \neq e^{iQ_x R_x} e^{iQ_x \frac{p_x}{M} t} e^{iQ_y R_y} e^{iQ_y \frac{p_y}{M} t} e^{iQ_z R_z} e^{iQ_z \frac{p_z}{M} t}$$

infatti $e^{A+B} = e^A e^B e^{-\frac{1}{2}[A,B]}$ se A e B non commutano.

Visto che $[R_x, p_x], [R_y, p_y], [R_z, p_z] = i\hbar \neq 0$ si arriva a scrivere

$$e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}(t)} = e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}(0)} e^{i\mathbf{Q} \cdot \frac{\mathbf{p}}{M} t} e^{i \frac{\hbar Q^2}{2M} t} \quad \text{con} \quad E_r = \hbar \omega_r = \frac{\hbar^2 Q^2}{2M} \quad \text{Energia traslazionale della particella libera a seguito del trasferimento di impulso } \hbar Q$$

$$S_s^{g.p.}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} e^{i\omega_r t} \left\langle e^{iQ \cdot \frac{p}{M} t} \right\rangle \rightarrow \frac{\int dp_x e^{iQ_x p_x t/M} e^{-\frac{\beta p_x^2}{2M}} \int dp_y \dots (y) \int dp_z \dots (z)}{\int dp e^{-\frac{\beta p^2}{2M}}}$$

Usiamo i seguenti integrali:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} ds e^{-As^2 + Bs} = \sqrt{\frac{\pi}{A}} e^{\frac{B^2}{4A}} e \int_{-\infty}^{+\infty} ds e^{-As^2} = \sqrt{\frac{\pi}{A}}$$

$$S_s^{g.p.}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i(\omega - \omega_r)t} e^{-\frac{Q^2 t^2}{2M} k_B T}, \text{ che con le identificazioni } A = \frac{Q^2 k_B T}{2M} \text{ e } B = -i(\omega - \omega_r)$$

$$= \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{\pi 2M}{Q^2 k_B T}} \exp\left[-\frac{M(\omega - \omega_r)^2}{2 Q^2 k_B T}\right] = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_r)^2}{2 \sigma^2}\right]$$

Trascurando la possibile dipendenza di Q da ω , è una gaussiana centrata alla frequenza di rinculo e di larghezza

$$\sigma = \sqrt{\frac{Q^2 k_B T}{M}}$$

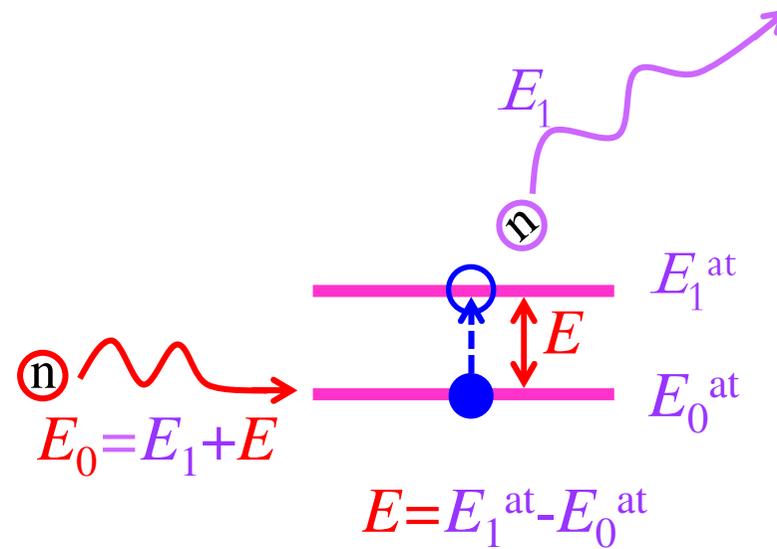
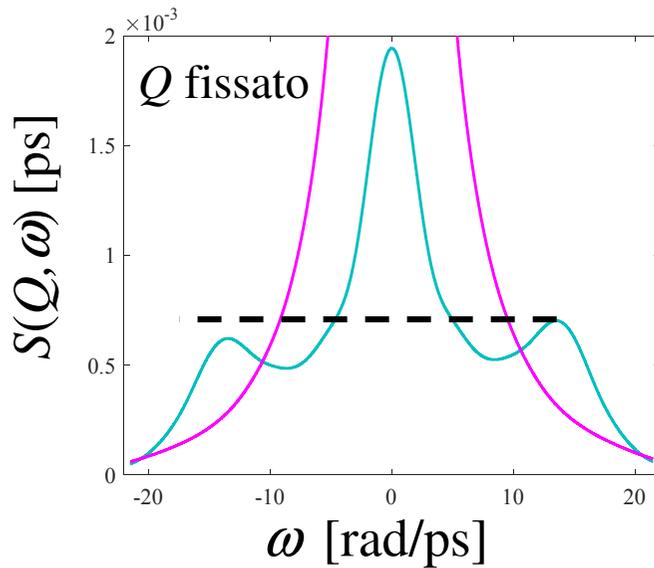
Nonostante l'uso di una statistica classica, la descrizione quanto-meccanica del moto, fa sì che la frequenza di rinculo appaia e sia diversa dal suo limite classico che è zero. In seguito a ciò, il fattore di struttura dinamico di particelle libere soddisfa la condizione di ***bilancio dettagliato***

$$S(Q, \omega) = e^{\beta \hbar \omega} S(Q, -\omega)$$

Bilancio dettagliato

L'asimmetria degli spettri, che riflette la maggior probabilità di *processi Stokes* in misure spettroscopiche, è conseguenza del principio del bilancio dettagliato, esprimibile nella forma:

$$S(Q, -\omega) = S(Q, \omega) \exp\left(-\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right)$$



$$P_{0 \rightarrow 1} \propto e^{-\beta E_0^{at}}$$

$$P_{1 \rightarrow 0} \propto e^{-\beta E_1^{at}}$$

$$P_{0 \rightarrow 1} \propto e^{-\beta E_0^{at}} = e^{-\beta E_0^{at}} e^{-\beta E_1^{at}} e^{\beta E_1^{at}} = e^{-\beta E_1^{at}} e^{\beta(E_1^{at} - E_0^{at})} = P_{1 \rightarrow 0} e^{\beta E}$$

$$P_{0 \rightarrow 1} > P_{1 \rightarrow 0} \Rightarrow P_{1 \rightarrow 0} = P_{0 \rightarrow 1} e^{-\beta \hbar \omega}$$

Il fattore di struttura dinamico nel limite del continuo ($Q \rightarrow 0$)
(tripletto Rayleigh-Brillouin simmetrico)

$$S_{sym}(Q, \omega) = \frac{S(Q)}{\pi} \left[A_0 \frac{z_H}{\omega^2 + z_H^2} + A_s \frac{z_s + (\omega + \omega_s)b}{(\omega + \omega_s)^2 + z_s^2} + A_s \frac{z_s - (\omega - \omega_s)b}{(\omega - \omega_s)^2 + z_s^2} \right]$$

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad A_0 = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \quad A_s = \frac{1}{2\gamma} \quad b = \frac{((\gamma - 1)z_H + z_s)}{\omega_s} \quad z_H = D_T Q^2 \quad z_s = \Gamma Q^2 \quad \omega_s = c_s Q$$

Diffusività termica (λ conducibilità termica) $D_T = \frac{\lambda}{\rho c_p}$

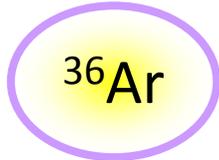
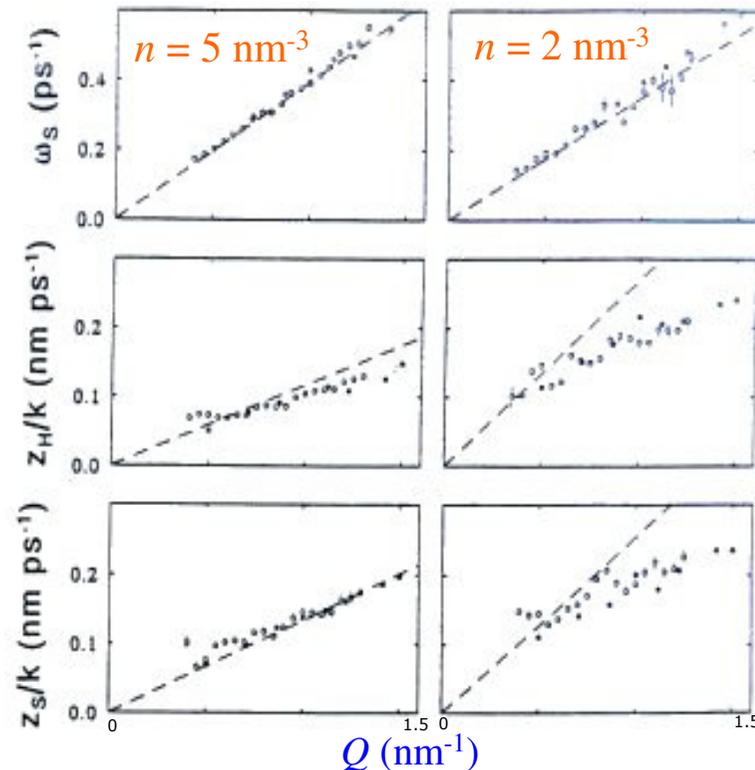
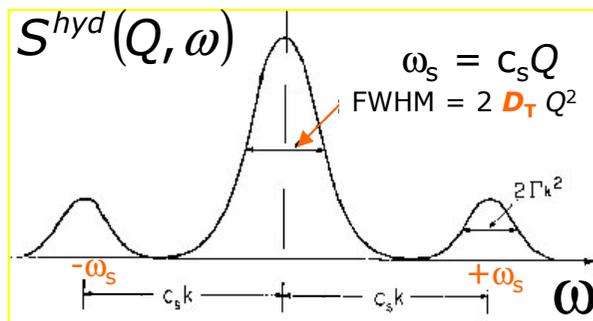
Velocità adiabatica del suono (χ_s compressibilità adiabatica) $c_s = \frac{1}{\sqrt{\rho M \chi_s}}$

Viscosità cinematica $\nu = \left(\eta_b + \frac{4}{3} \eta_s \right) \frac{1}{M \rho}$

(η_b viscosità di bulk, η_s viscosità di shear)

Coefficiente di attenuazione del suono $\Gamma = \frac{(\gamma - 1)D_T + \nu}{2}$

3 «lorenziane» centrate a $\omega = 0, \pm \omega_s$



A densità più alta le deviazioni cominciano a Q maggiori per via del cammino libero medio minore

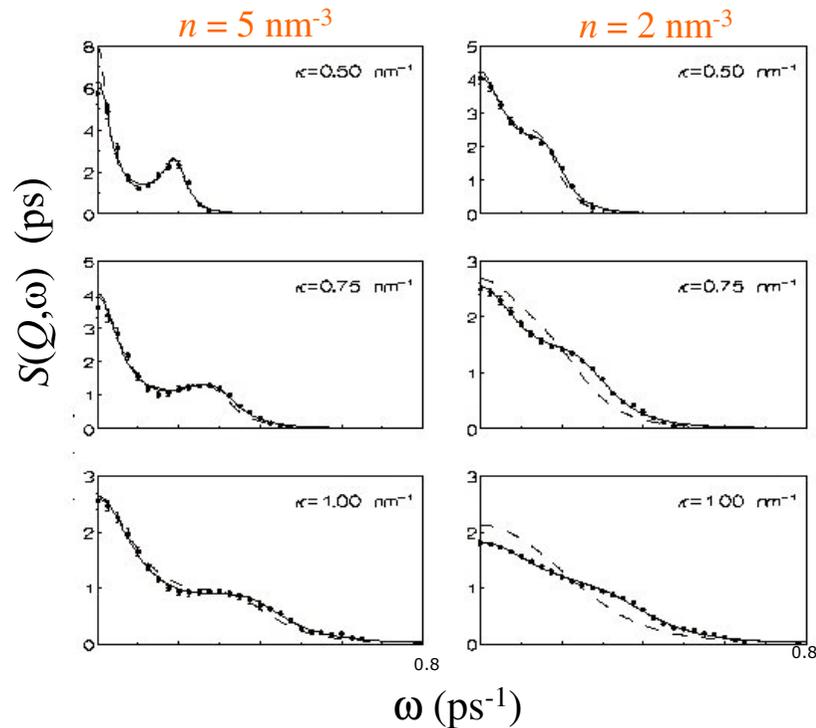
Probing departures from hydrodynamic behaviour



First tentative approach

Memory function approach

Generalized/extended/effective hydrodynamic modes still interpreted in terms of 3 lorentzians, **but** with Q -dependent parameters



$$\ddot{F}(Q, t) + \int_0^t dt' M(Q, t-t') \dot{F}(Q, t') + \langle \omega_Q^2 \rangle F(Q, t) = 0,$$

Se:

$$M(Q, t) = 2\nu Q^2 \delta(t) + (\gamma - 1) \omega_Q^2 e^{-\gamma D_0 Q^2 t} \rightarrow \text{R-B}$$

↓

Per $\gamma=1$ DHO $\rightarrow I(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{2\Gamma\Omega^2}{(\omega^2 - \Omega^2)^2 + 4\Gamma^2\omega^2}$,
 doppietto a $\omega \neq 0$ in underdamp. e ad $\omega=0$ in overdamp.

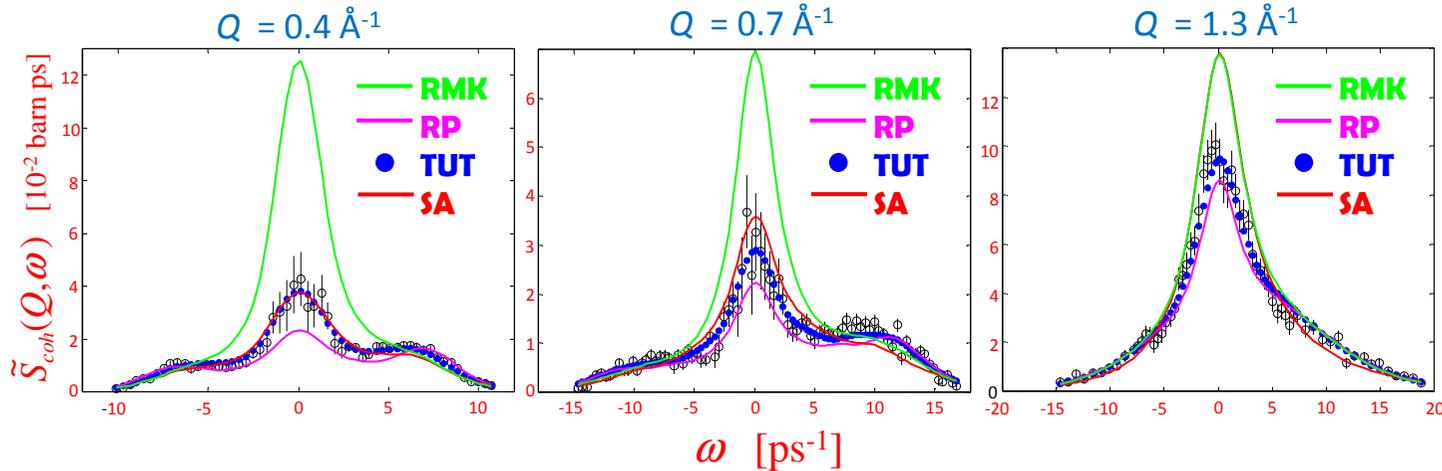
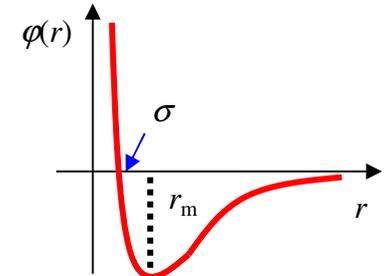
$$M(Q, t) = (\omega_L^2 - \gamma\omega_Q^2) e^{-t/\tau} + (\gamma - 1) \omega_Q^2 e^{-\Gamma_0 t}$$

Modello viscoelastico

Useremo un'altra teoria recente (2012) molto efficace e più intuitiva, almeno nelle sue applicazioni.

Fattore di struttura dinamico di liquidi molecolari isolanti

- ✓ determinazione di potenziali anisotropi adeguati
- ✓ connessione fra anisotropia del potenziale e configurazioni favorite dalla dinamica del liquido



- ✓ caratterizzazione della dinamica del centro di massa
- ✓ fenomenologia dei processi di rilassamento, proprietà di propagazione dei modi acustici

