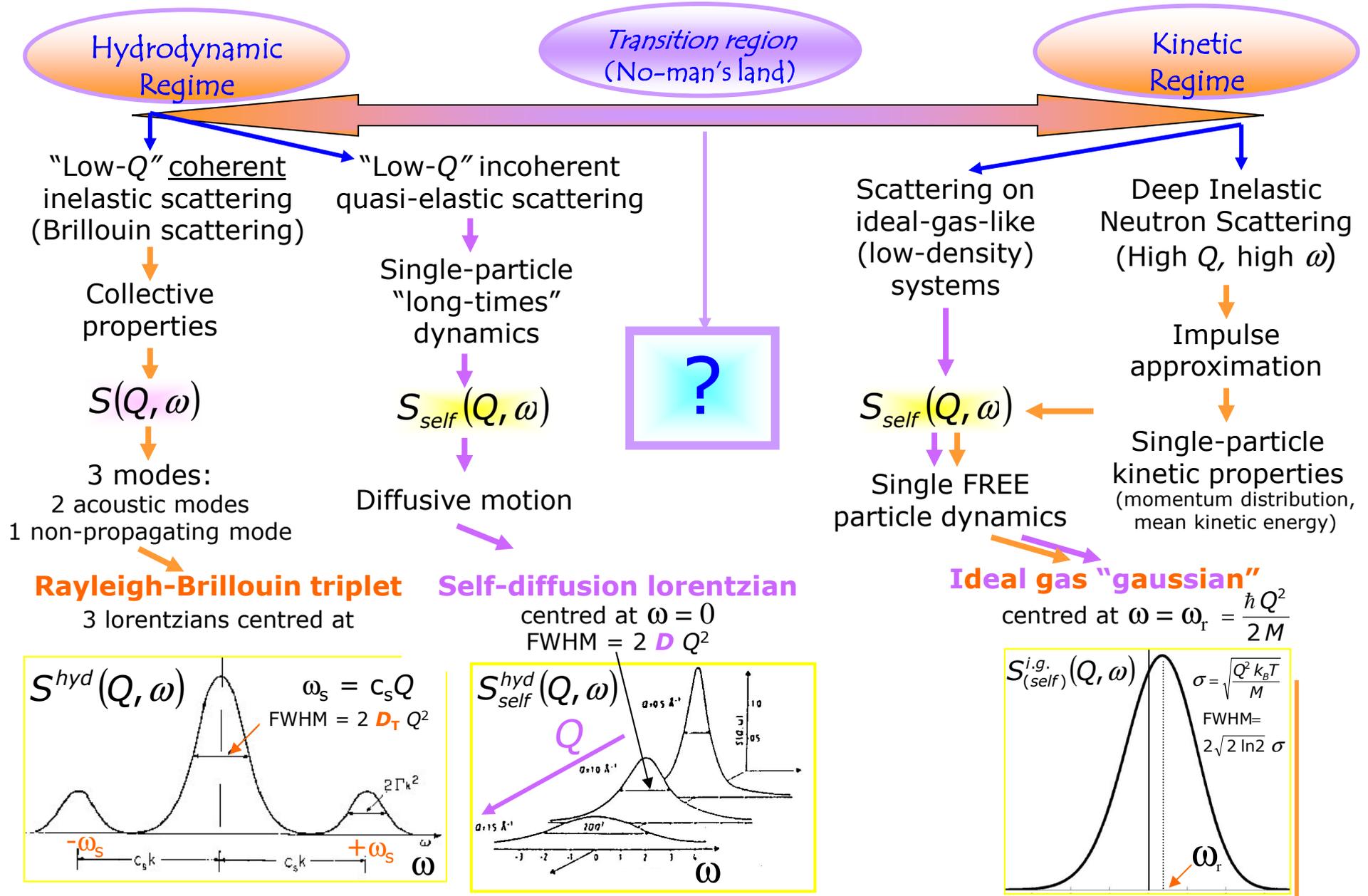


Dynamical regimes and $S(Q, \omega)$



Dinamica di singola molecola (self)

Funzione intermedia di scattering:

$$\begin{aligned} F_{self}(\mathbf{Q}, t) &= \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} G_{self}(\mathbf{r}, t) = \\ &= \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}_1 \sum_{\alpha} \langle \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_{\alpha}(0)) \delta(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}(t)) \rangle = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \langle \delta(\mathbf{R}_{\alpha}(0) + \mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}(t)) \rangle = \\ &= \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \langle e^{i\mathbf{Q}\cdot(\mathbf{R}_{\alpha}(t) - \mathbf{R}_{\alpha}(0))} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{\alpha}(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{\alpha}(t)} \rangle = \overline{\langle \rho_{\alpha}^*(\mathbf{Q}, 0) \rho_{\alpha}(\mathbf{Q}, t) \rangle} \end{aligned}$$

$$\text{con } \rho_{\alpha}(\mathbf{Q}, t) = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \rho_{\alpha}(\mathbf{r}, t) = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}(t)) = e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{\alpha}(t)}$$

Dinamica di singola molecola (self)

All'equilibrio le particelle sono in media distribuite in modo uniforme nel fluido, ma cosa accade se a causa di fluttuazioni spontanee si crea una disomogeneità spaziale a livello microscopico?

Disomogeneità spaziali danno luogo a correnti di particelle:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}(t) \rho_{\alpha}(\mathbf{r}, t) = \sum_{\alpha} \mathbf{v}_{\alpha}(t) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\alpha}(t))$$

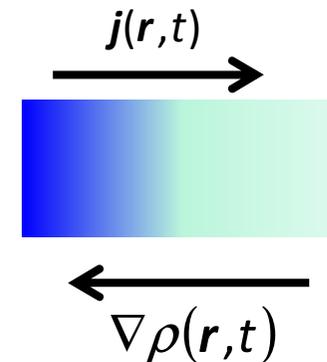
Se la densità locale è lentamente variabile nello spazio, è ragionevole assumere che le correnti corrispondenti siano piccole, ovvero che possa valere una semplice legge di proporzionalità fra corrente e gradiente della densità del tipo:

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -D \nabla \rho(\mathbf{r}, t) \quad \text{Legge di Fick}$$

D è il coefficiente di diffusione. La corrente ha luogo in verso opposto al gradiente che l'ha generata in modo da ristabilire l'uniformità.

L'equazione della diffusione si ottiene tenendo conto della conservazione nel numero delle particelle, tramite un'equazione di continuità del tipo:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0$$



Equazione di continuità

Consideriamo un volume nel fluido delimitato da una superficie chiusa S . Se nel tempo dt il numero di particelle al suo interno diminuisce di dN , allora la variazione deve corrispondere al numero di particelle uscite da S nello stesso intervallo di tempo:

$$-\frac{dN}{dt} = \int_S \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S}$$

Ma il numero di particelle è

$$N = \int_V \rho(\mathbf{r}, t) dV \Rightarrow \frac{dN}{dt} = \int_V \frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} dV = - \int_S \mathbf{j} \cdot d\mathbf{S} = - \int_V \nabla \cdot \mathbf{j} dV$$

$$\Rightarrow \frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \mathbf{j}$$

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0$$

Dinamica di singola molecola (self)

Inserendo la legge di Fick nell'equazione di continuità si ha:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} - D \nabla^2 \rho(\mathbf{r}, t) = 0$$

La cui trasformata di Fourier spaziale è:

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{Q}, t)}{\partial t} = (-i\mathbf{Q})^2 D \rho(\mathbf{Q}, t) = -DQ^2 \rho(\mathbf{Q}, t)$$

Per ogni singola particella vale dunque:

$$\frac{\partial \rho_\alpha(\mathbf{Q}, t)}{\rho_\alpha(\mathbf{Q}, t)} = -DQ^2 \partial t$$

$$\rho_\alpha(\mathbf{Q}, t) = \rho_\alpha(\mathbf{Q}, 0) e^{-DQ^2 t} \quad \text{per } t > 0$$

La funzione intermedia di scattering self in regime diffusivo è dunque una gaussiana in Q :

$$F_{self}^{diff}(\mathbf{Q}, t) = \langle \rho_\alpha(-\mathbf{Q}, 0) \rho_\alpha(\mathbf{Q}, t) \rangle = \langle \rho_\alpha(-\mathbf{Q}, 0) \rho_\alpha(\mathbf{Q}, 0) e^{-DQ^2 |t|} \rangle = e^{-DQ^2 |t|}$$

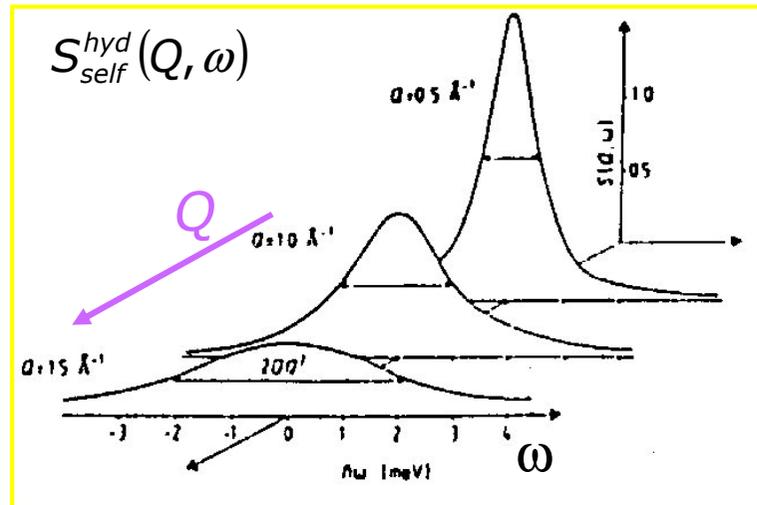
Il fattore di struttura dinamico in regime diffusivo

Facendo la trasformata di Fourier temporale si ottiene:

$$S^{hyd}_{self}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} e^{-DQ^2|t|} = \frac{1}{2\pi} \left[\int_{-\infty}^0 dt e^{-i\omega t} e^{DQ^2 t} + \int_0^{+\infty} dt e^{-i\omega t} e^{-DQ^2 t} \right] =$$

$$= \frac{1}{\pi} \frac{DQ^2}{\omega^2 + (DQ^2)^2}$$

Lorentziana (normalizzata a 1) di semilarghezza DQ^2



Funzione di autocorrelazione della velocità

$$F_s(\mathbf{Q}, t) = \langle \rho_\alpha^*(\mathbf{Q}, 0) \rho_\alpha(\mathbf{Q}, t) \rangle$$

$$\dot{F}_s(\mathbf{Q}, t) = \langle \rho_\alpha^*(\mathbf{Q}, 0) \dot{\rho}_\alpha(\mathbf{Q}, t) \rangle$$

$$\ddot{F}_s(\mathbf{Q}, t) = \langle \rho_\alpha^*(\mathbf{Q}, 0) \ddot{\rho}_\alpha(\mathbf{Q}, t) \rangle = -\langle \dot{\rho}_\alpha^*(\mathbf{Q}, 0) \dot{\rho}_\alpha(\mathbf{Q}, t) \rangle =$$

$$= -\langle -iQv_{\alpha,z}(0)e^{-iQk \cdot \mathbf{R}_\alpha(0)} (iQv_{\alpha,z}(t)e^{iQk \cdot \mathbf{R}_\alpha(t)}) \rangle = -Q^2 \langle v_{\alpha,z}(0)e^{-iQk \cdot \mathbf{R}_\alpha(0)} v_{\alpha,z}(t)e^{iQk \cdot \mathbf{R}_\alpha(t)} \rangle$$

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_\alpha(\mathbf{Q}, t) &= \frac{d}{dt} \left(e^{iQk \cdot \mathbf{R}_\alpha(t)} \right) = \\ &= iQ\mathbf{k} \cdot \mathbf{v}_\alpha(t) e^{iQk \cdot \mathbf{R}_\alpha(t)} = iQv_{\alpha,z}(t) e^{iQk \cdot \mathbf{R}_\alpha(t)} \end{aligned}$$

$$\lim_{Q \rightarrow 0} \left\{ -\frac{1}{Q^2} \left[\frac{d^2 F_s(\mathbf{Q}, t)}{dt^2} \right] \right\} = \frac{1}{3} \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle = \frac{1}{3} Z(t)$$

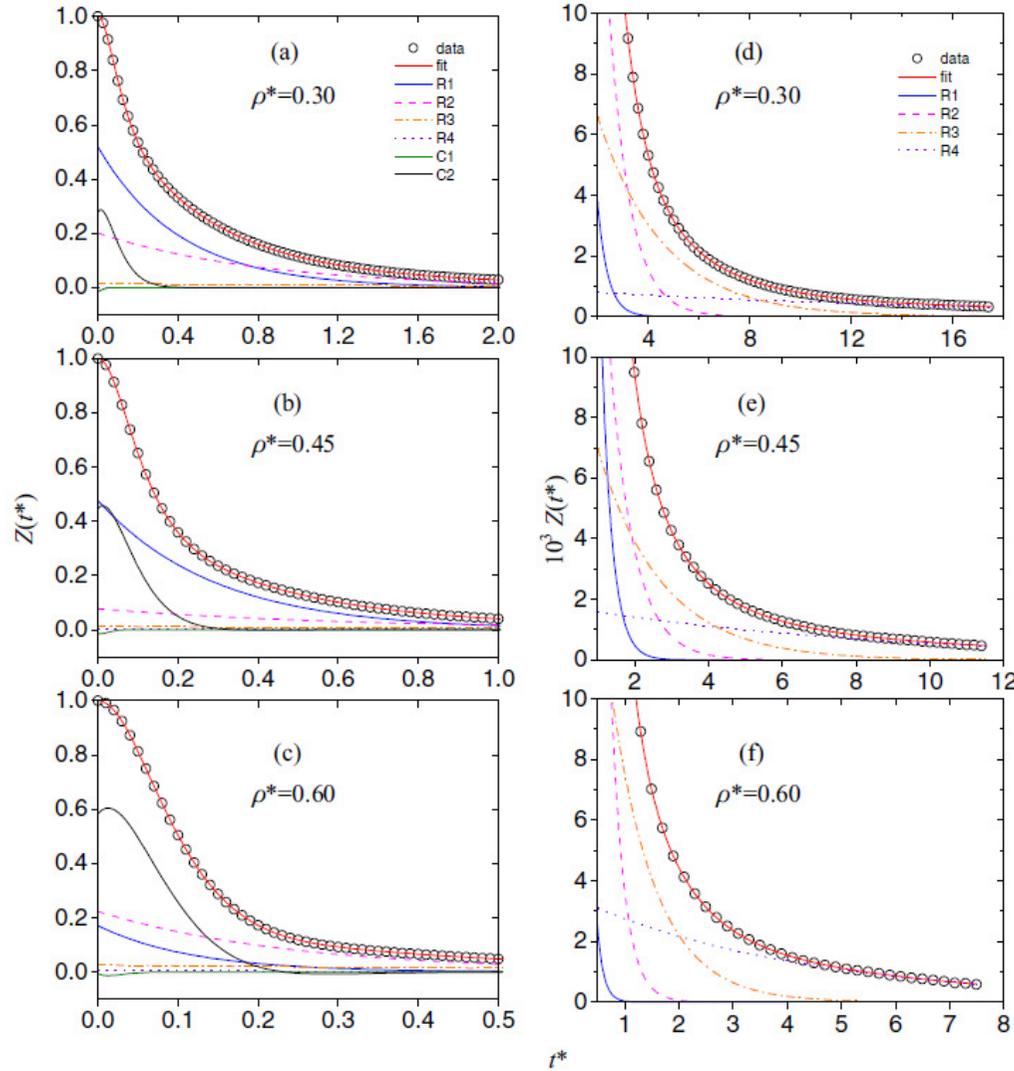
$Z(t)$ è la funzione di autocorrelazione della velocità (VACF)

Lo spettro della VACF è

$$Z(\omega) \equiv FT [\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle] = 3 \lim_{Q \rightarrow 0} \frac{\omega^2}{Q^2} S_s(\mathbf{Q}, \omega)$$

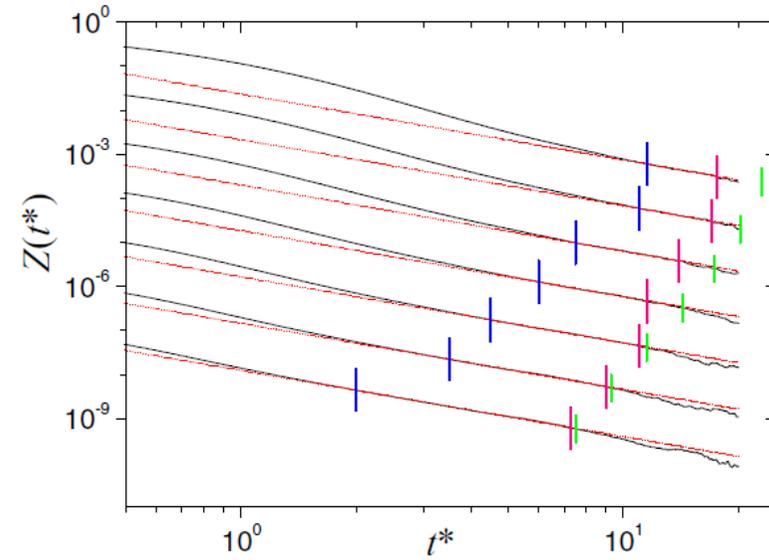
Come tutte le funzioni di autocorrelazione $Z(t)$ ammette uno sviluppo in esponenziali e $Z(\omega)$ in Lorentziane generalizzate.

VACF normalizzata

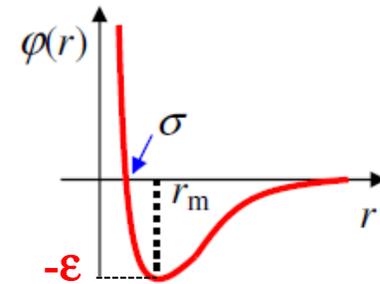


Long time tail phenomenon

(Vortici nei fluidi)



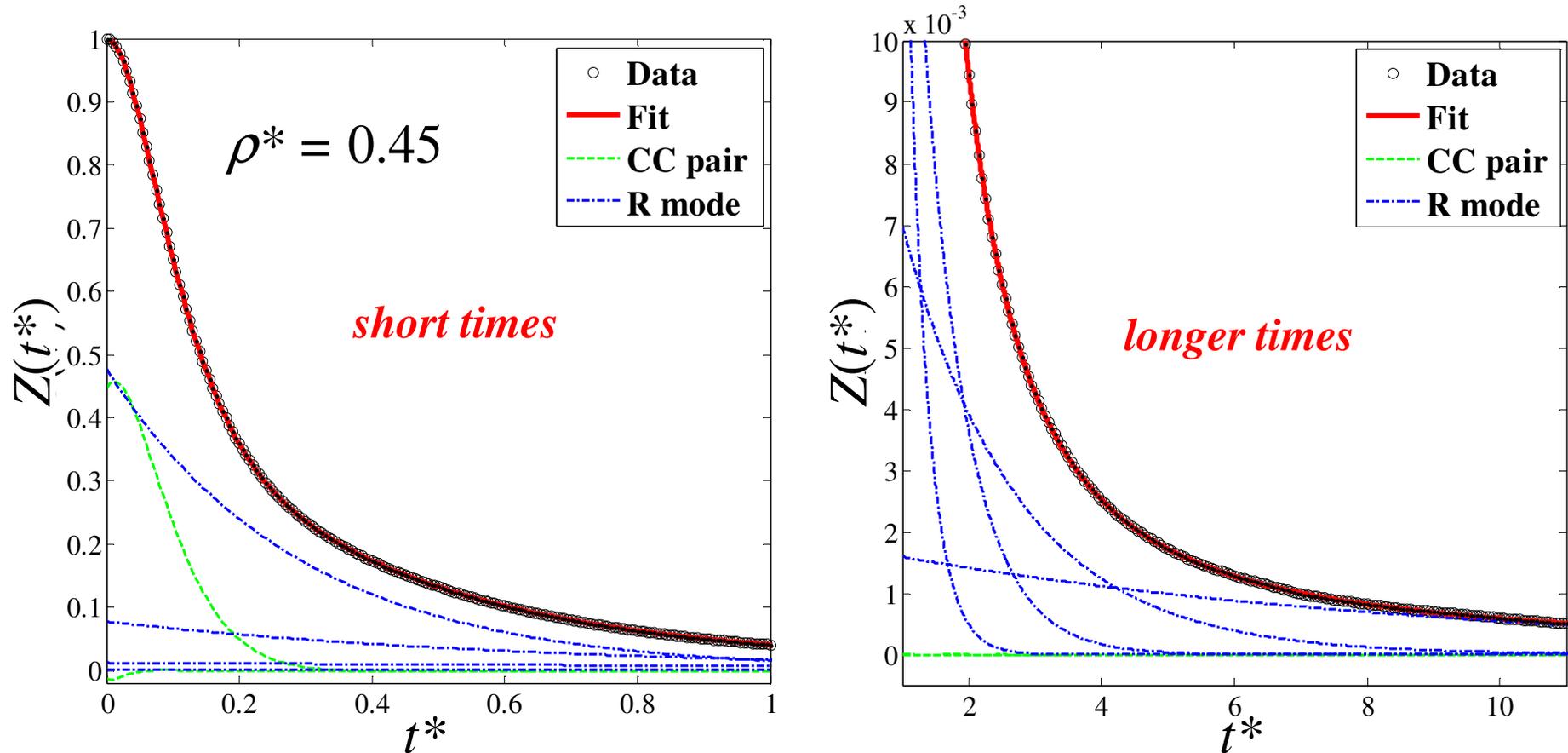
$$t^* = t / \sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$$



$$\frac{\langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(t) \rangle}{\langle v(0)^2 \rangle} \text{ con valore iniziale } \langle v(0)^2 \rangle = \frac{2}{m} E_K = \frac{2}{m} \frac{3}{2} k_B T = \frac{3k_B T}{m}$$

Velocity Autocorrelation Function of a LJ fluid

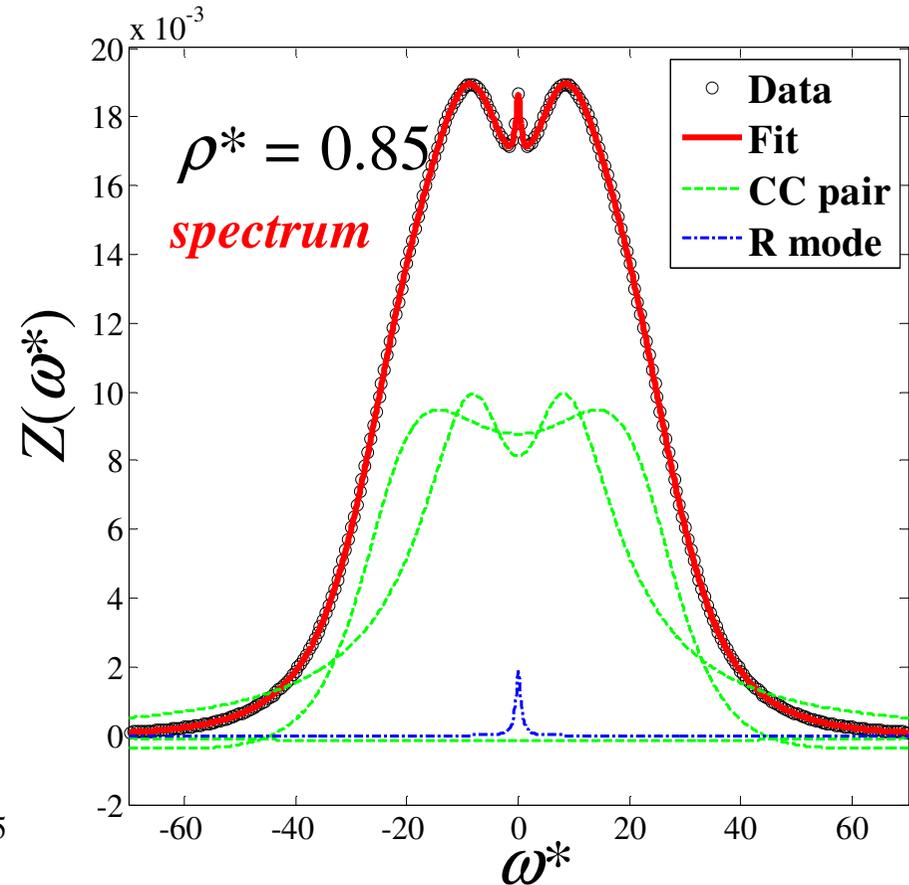
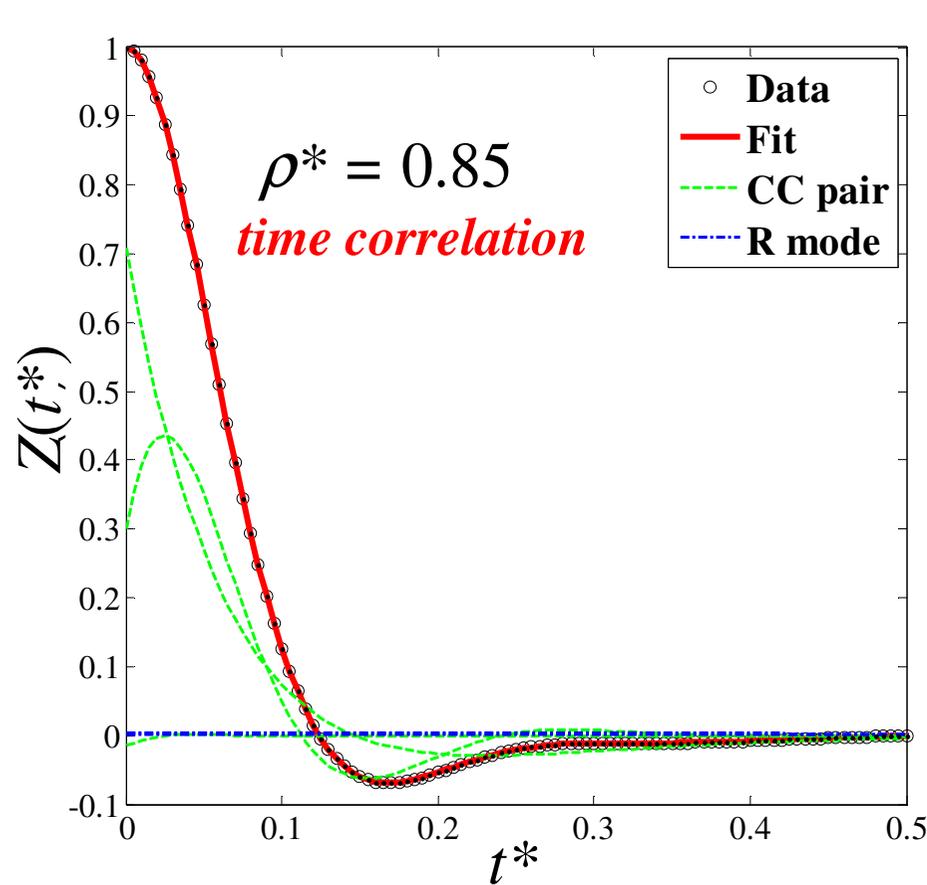
Gaseous low-density ($\rho^* = 0.45$) state at $T \gtrsim T_c$



4 Real modes + 4 Complex modes (2 CC pairs)

VACF & spectrum of a LJ fluid

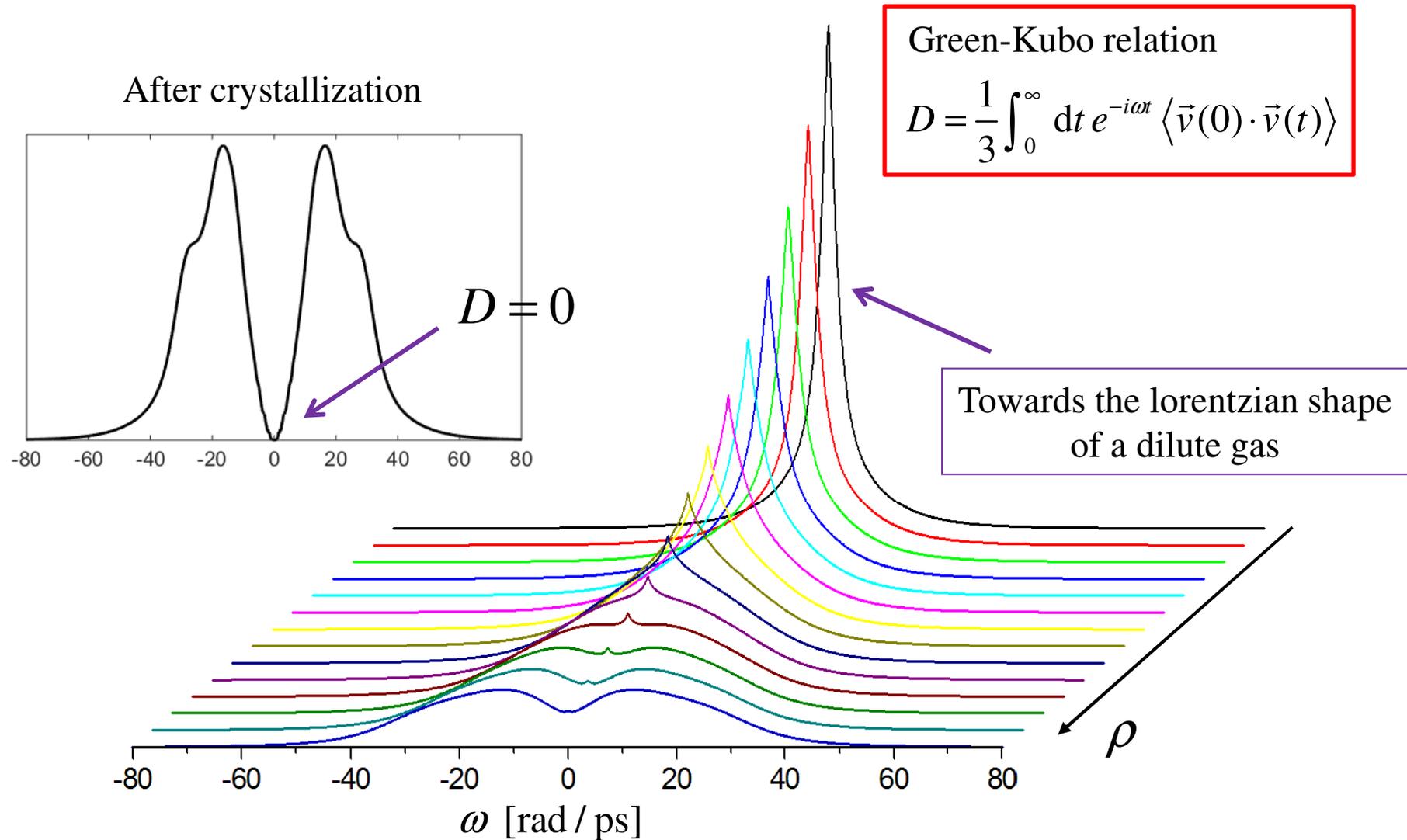
Liquid high-density ($\rho^* = 0.85$) state at $T \gtrsim T_c$



2 Real modes + 6 Complex modes (3 CC pairs)

Typical $Z(\omega)$ of a liquid

$Z(\omega)$ of a fluid with increasing density at constant temperature.



Spostamento quadratico medio

$$\delta r^2(t) = \langle [\mathbf{R}_\alpha(t) - \mathbf{R}_\alpha(0)]^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \langle [\mathbf{R}_\alpha(t) - \mathbf{R}_\alpha(0)]^2 \rangle = \int d\mathbf{r} \ r^2 \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \langle \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{R}_\alpha(t) - \mathbf{R}_\alpha(0))] \rangle = \int d\mathbf{r} \ r^2 \ G_{self}(\mathbf{r}, t)$$

Infatti avevamo

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

per $\alpha = \beta$ diventa ($t_1 = 0$)

$$G_{self}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \int d\mathbf{r}_1 \sum_{\alpha=1}^N \langle \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_\alpha(0)) \delta(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha(t)) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \langle \delta(\mathbf{R}_\alpha(0) + \mathbf{r} - \mathbf{R}_\alpha(t)) \rangle$$

In regime idrodinamico (diffusivo) sappiamo che

$$F_{self}^{diff}(\mathbf{Q}, t) = e^{-DQ^2|t|}$$

allora

$$G_{self}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{Q} \ e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} \ e^{-DQ^2|t|} \quad \text{svolgendo l'integrale in coordinate sferiche}$$

$$G_{self}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} (2\pi) \int_0^{+\infty} dQ \int_0^\pi d\theta \ Q^2 \ e^{-iQr \cos\theta} \ e^{-DQ^2|t|} \quad \text{e sfruttando il cambiamento di variabile } \eta = \cos\theta$$

$$G_{self}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{+\infty} dQ \ Q^2 \ e^{-DQ^2|t|} \int_{-1}^1 d\eta \ e^{-iQr\eta} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_0^{+\infty} dQ \ Q^2 \ e^{-DQ^2|t|} 2 \frac{\sin Qr}{Qr} = \dots = \left(\frac{1}{4\pi D|t|} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{r^2}{4D|t|}}$$

Dunque in regime idrodinamico (diffusivo) vale $\delta r^2(t \gg \tau) = \int d\mathbf{r} \ r^2 \ G_{self,diff}(\mathbf{r}, t) = 6D|t|$

Spostamento quadratico medio e diffusione e VACF

Con vari calcoli si può anche dimostrare che in regime idrodinamico vale

$$\delta r^2(t \gg \tau) = 2 \left[\int_0^{+\infty} dt' \langle \mathbf{v}_\alpha(0) \cdot \mathbf{v}_\alpha(t') \rangle \right] t = 6Dt$$

da cui l'importante relazione

$$D = \frac{1}{3} \left[\int_0^{+\infty} dt' \langle \mathbf{v}_\alpha(0) \cdot \mathbf{v}_\alpha(t') \rangle \right]$$

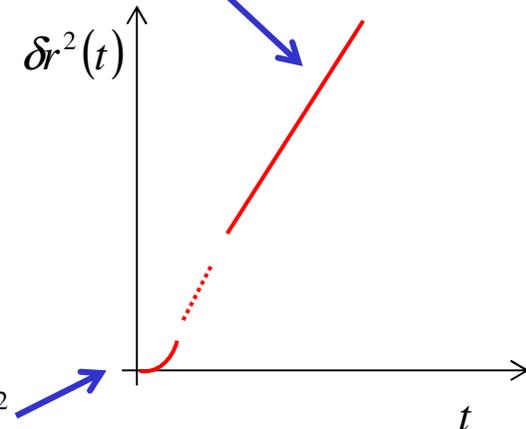
Questo è uno degli esempi più semplici di *relazioni di Green-Kubo*, ovvero di relazioni che legano coefficienti di trasporto all'integrale di una opportuna funzione di correlazione temporale

Più in generale vale

$$D(t) = \frac{1}{3} \left[\int_0^t dt' \langle \mathbf{v}_\alpha(0) \cdot \mathbf{v}_\alpha(t') \rangle \right] \xrightarrow{t \rightarrow \infty} D$$

A tempi brevi, cioè in regime cinetico vale

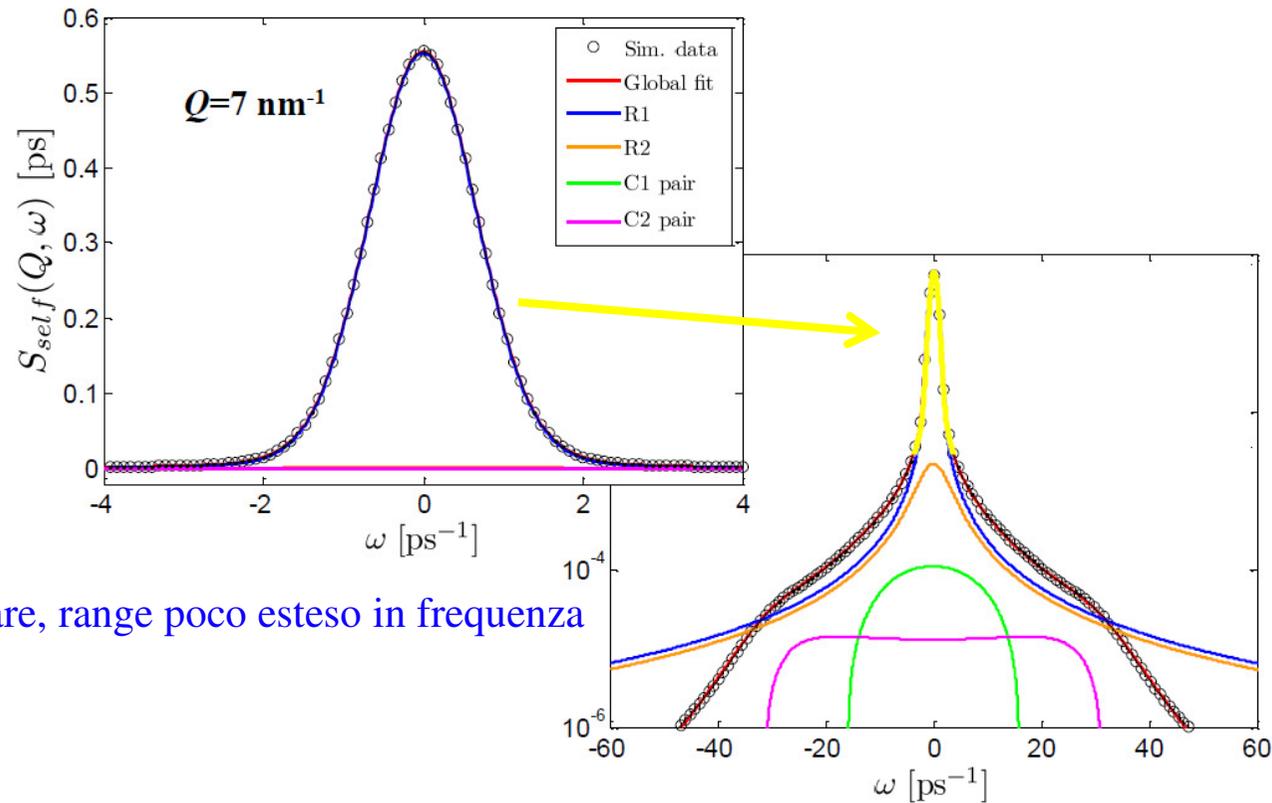
$$\delta r^2(t \ll \tau) = \langle [\mathbf{R}_\alpha(t) - \mathbf{R}_\alpha(0)]^2 \rangle \cong \langle [\mathbf{v}_\alpha(0)t]^2 \rangle = \langle v_\alpha(0)^2 \rangle t^2 = \frac{3k_B T}{m} t^2$$



Ancora sul fattore di struttura dinamico *self*

La S_{self} è la TF di una funzione di correlazione temporale, dunque è esprimibile come una somma di Lorentziane generalizzate (I e z in generale *complessi*)

$$S_{self}(Q, \omega) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Re} \left[\sum_{j=1}^{\infty} \frac{I_j(Q)}{i\omega - z_j(Q)} \right]$$



Scala lineare, range poco esteso in frequenza

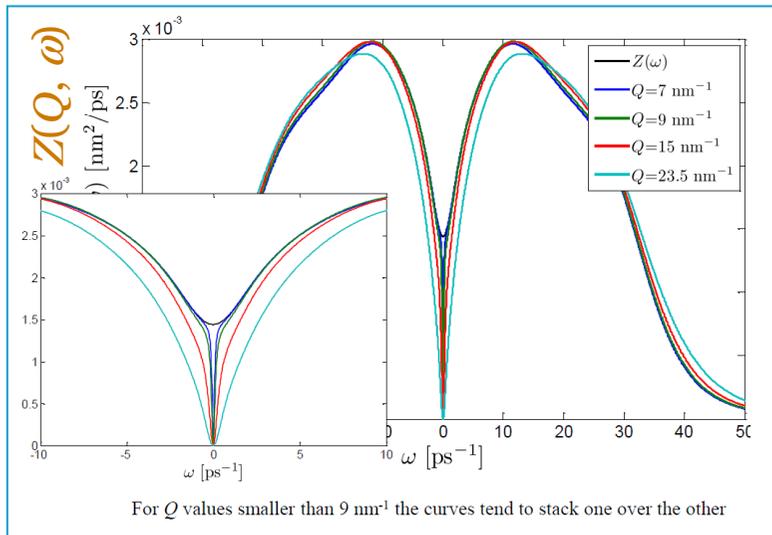
Scala semi-log, range molto più esteso in frequenza

Densità degli stati vibrazionali di un liquido

$$Z(\omega) \equiv \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle = \lim_{Q \rightarrow 0} \left(3 \frac{\omega^2}{Q^2} S_{self}(Q, \omega) \right) \quad Z(\omega) = \text{Densità degli stati vibrazionali (DoS)}$$

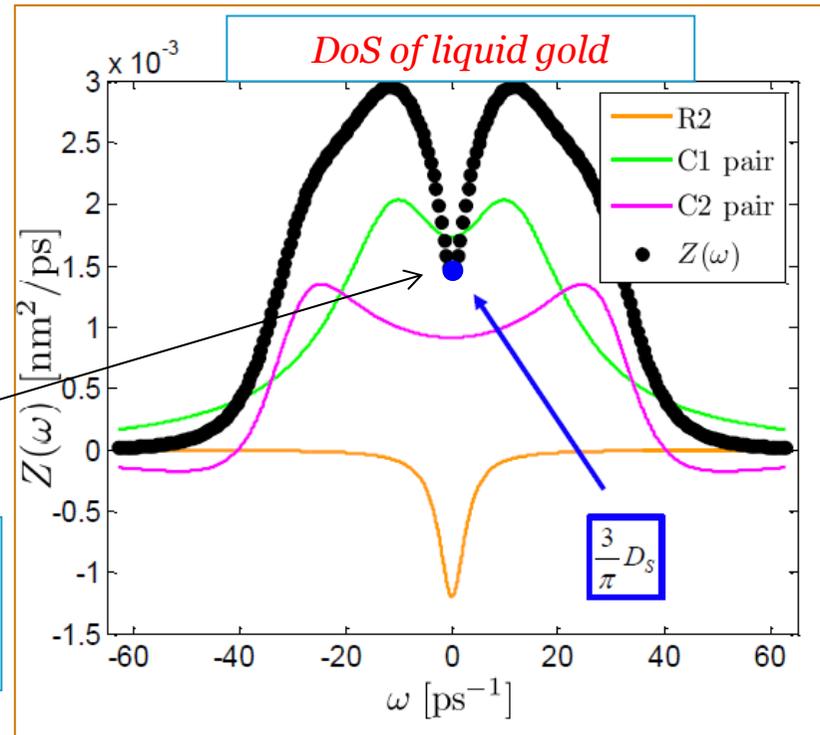
\downarrow
 $Z(Q, \omega)$

Grazie allo sviluppo in Lorentziane è molto più semplice determinare il limite per Q tendente a zero (dai parametri di fit) e quindi diventa possibile la determinazione della DoS di un liquido



$$Z(0) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \left[\lim_{Q \rightarrow 0} \left(3 \frac{\omega^2}{Q^2} S_{self}(Q, \omega) \right) \right]$$

$$D_s \cong 1.4 \times 10^{-3} \text{ nm}^2 / \text{ps}$$



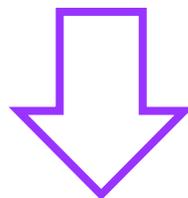
Densità degli stati e D

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

$$Z(\omega = 0) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt Z(t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{+\infty} dt Z(t)$$

Ma vale la relazione di Green-Kubo vista prima:

$$D = \frac{1}{3} \left[\int_0^{+\infty} dt \langle \mathbf{v}_\alpha(0) \cdot \mathbf{v}_\alpha(t) \rangle \right] = \frac{1}{3} \int_0^{+\infty} dt Z(t)$$

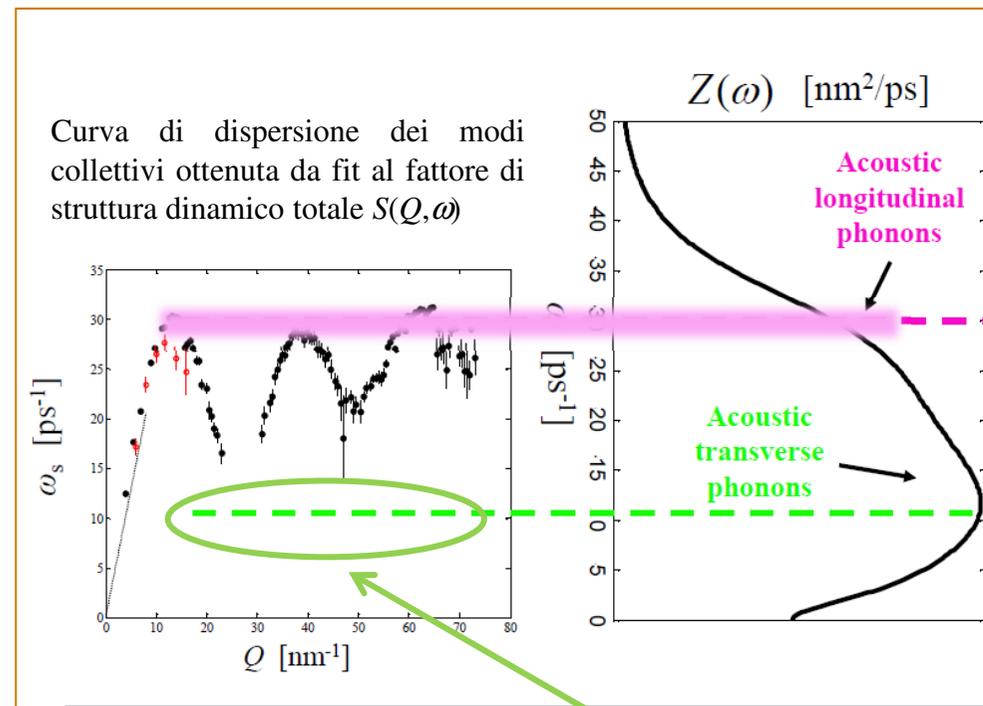


$$Z(\omega = 0) = \frac{3D}{\pi}$$

Grazie a questa relazione, la determinazione della DoS del liquido permette per esempio di ottenere il coefficiente di diffusione. In molti casi il coefficiente di diffusione non è noto (per es. per alcuni metalli che sono liquidi ad altissime temperature) e questo rappresenta un modo molto efficace di ottenerne una stima accurata.

Ancora sul fattore di struttura dinamico *self* e la DoS

Se è possibile accedere alla DoS (attraverso i fit alla S_{self}), è anche possibile avere informazioni sulla dinamica *collettiva* (stati vibrazionali, i.e. stati pseudo-fononici di un liquido)



Le misure del fattore di struttura dinamico totale NON rivelano la presenza di modi trasversi. Scopriamo tuttavia che essi sono presenti grazie all'esistenza di un primo picco nella DoS.

Quindi attraverso lo studio combinato della dinamica *totale* e di quella *self* si ottiene un quadro molto più completo circa le eccitazioni acustiche presenti in liquidi semplici.

Riassumendo

Lo studio della dinamica *self* è dunque altrettanto importante quanto quello, storicamente molto più approfondito, della dinamica *totale*.

Nel ventesimo secolo sono diventate di grandissimo ausilio le simulazioni di dinamica molecolare al computer (diventate via via più accurate e affidabili, grazie all'enormemente aumentata potenza di calcolo rispetto al passato e la possibilità di simulare sistemi con un numero via via crescente di particelle). Ma le simulazioni si basano sull'assunzione di *modelli per il potenziale intermolecolare...*

Prima di poter essere analizzate per ricavare informazioni sulla fisica del sistema, richiedono di essere preliminarmente **VERIFICATE** attraverso il confronto con dati sperimentali.

Volendo eseguire misure alla nanoscala e al picosecondo (scale ove si osservano eccitazioni in liquidi semplici) della dinamica *totale*, vi sono almeno due tecniche utili: neutroni e raggi X ad alta risoluzione.

Ma esiste una sola tecnica che permette di eseguire misure che riguardino esclusivamente la dinamica *self*: lo **scattering di neutroni**.