



Perché l'*interazione* con una sonda permette di conoscere la dinamica all'*equilibrio* di un sistema di N particelle interagenti in fase condensata? Esiste, meno male, *il* teorema *essenziale*...



Funzioni di correlazione *e di RISPOSTA*: legame, proprietà utili, relazioni



Il teorema applicato alla misurabilità del fattore di struttura dinamico di un sistema all'*equilibrio*



Una funzione di risposta *ricorrente* e assai istruttiva: l'oscillatore armonico smorzato (*DHO Damped Harmonic Oscillator*)



I vari semi-segreti del DHO: “tutti lo usano, non tutti ne hanno ben presenti le proprietà”



Perché c'è un legame fra fluttuazioni spontanee e dissipazione: un esempio semplice

IL TEOREMA

Aspetti "filosofici"

Fluttuazioni spontanee di quantità microscopiche di un sistema all'**equilibrio** sono descritte da opportune *funzioni di correlazione* $C_{AB}(\mathbf{x}, t)$ di variabili dinamiche (e.g. $\mathbf{x}_\alpha(t), v_\alpha(t), \rho(\mathbf{x}, t), \dots$)

La **risposta lineare** ad una (debole) perturbazione esterna e le relative *suscettività* sono descritte dalle *stesse funzioni di correlazione* che descrivono le fluttuazioni termiche del sistema imperturbato.

Teorema di Fluttuazione-Dissipazione
(Callen, Welton - 1951)

Fluttuazioni spontanee e il loro modo di attenuarsi (all'equilibrio) sono governate dagli stessi processi dinamici che regolano le fluttuazioni indotte e la risposta ad una sonda

Il teorema di Callen-Welton stabilisce la "misurabilità" di *proprietà dinamiche di equilibrio* (i.e. delle relative funzioni di correlazione) attraverso l'interazione con un campo esterno e, in particolare, con una sonda attraverso 'perturbatrici' **misure di scattering**

The fluctuation–dissipation theorem ... (Callen and Welton, 1951)

R. KUBO

Department of Physics, University of Tokyo, Japan

Rep. Prog. Phys. **29**, 255 (1966)

... and Ryogo Kubo dissemination of its basic concepts

256

R. Kubo

mirror is driven by a suitable electromagnetic device such as is used for galvanometers. Such a forced motion always suffers from a friction or a resistive force. It results from impacts of molecules on the particle or the mirror. Although molecular collisions are random, a number of the collisions produce a systematic result proportional to the velocity of the particle or the angular velocity of the mirror.

Thus random impacts of surrounding molecules generally cause two kinds of effect: firstly, they act as a random driving force on the Brownian particle or the mirror to maintain its incessant irregular motion, and, secondly, they give rise to the frictional force for a forced motion. The first is the *systematic* part of the effect and the second is the *random* part. This in turn means that the frictional force and the random force must be related, because both come from the same origin. This internal relationship between the systematic and the random parts of *microscopic forces* is, in fact, a very general matter, which is manifested in the so-called *fluctuation–dissipation theorem*.

As we shall see in the following, this theorem states a general relationship between the response of a given system to an external disturbance and the internal fluctuation of the system in the absence of the disturbance. Such a response is characterized by a response function or equivalently by an admittance, or an impedance. The internal fluctuation is characterized by a correlation function of relevant physical quantities of the system fluctuating in thermal equilibrium, or equivalently by their fluctuation spectra. The fluctuation–dissipation theorem can thus be used in two ways: it can predict the characteristics of the fluctuation or the noise intrinsic to the system from the known characteristics of the admittance or the impedance, or it can be used as the basic formula to derive the admittance from the analysis of thermal fluctuations of the system. The Nyquist theorem is a classical example of the first category (Nyquist 1928), whereas, perhaps, Onsager's proof of the symmetry of kinetic coefficients is the oldest example of the second (Onsager 1931).



Funzione di risposta nella teoria della risposta lineare

Premesse varie

Si consideri un sistema il cui moto naturale è governato da un hamiltoniano H_0 e si assuma che una forza esterna $K(t)$ venga applicata al tempo t_0 , prima del quale il sistema era in equilibrio alla temperatura T . La teoria della risposta lineare permette di descrivere le proprietà dipendenti dal tempo del sistema, nel caso in cui questo interagisca *debolmente* con la perturbazione esterna.

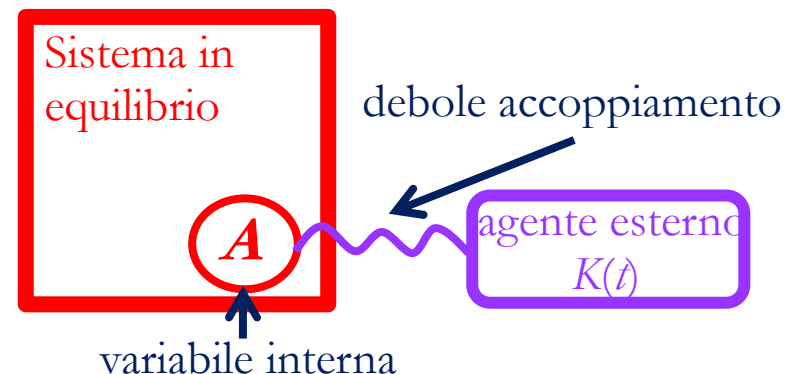
Se l'agente esterno interagisce con il sistema attraverso una variabile "interna" A (cioè agisce su una certa variabile A del sistema), allora l'hamiltoniano totale del sistema al tempo generico t è la somma dell'hamiltoniano imperturbato e della (debole) perturbazione H_{ext} :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{ext}} = \hat{H}_0 - \hat{A} K(t)$$

dove A è l'operatore che rappresenta la variabile dinamica coniugata alla forza applicata $K(t)$ dipendente dal tempo. Si noti che l'hamiltoniano dipende dal tempo, ma solo attraverso la funzione $K(t)$: questo comporta l'invarianza per traslazioni temporali delle medie di insieme di variabili dinamiche, e.g.:

$$\langle \hat{B}(t) \rangle = \langle \hat{B}(0) \rangle = \langle \hat{B} \rangle$$

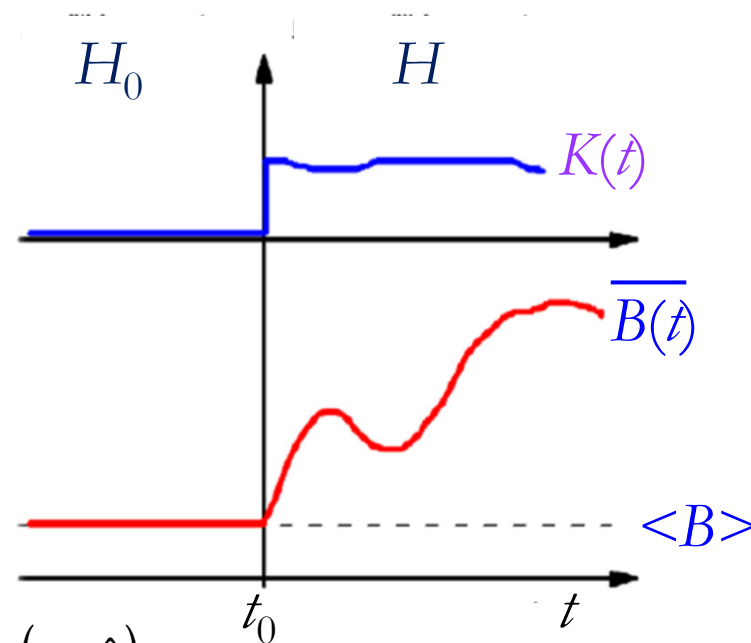
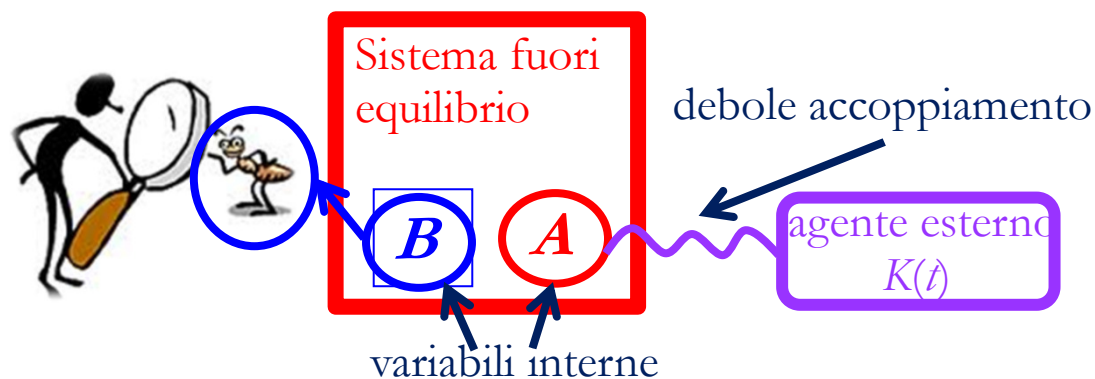
Per rendere possibili le medie di insieme è tuttavia necessaria l'ipotesi che l'interazione con l'agente esterno sia la stessa per tutti i possibili microstati del sistema.



Funzione di risposta nella teoria della risposta lineare

Premesse varie e richiami di meccanica statistica

Nel caso più generale, la *risposta* del sistema alla debole perturbazione esterna $H_{\text{ext}} = -A K(t)$ può essere analizzata considerando il cambiamento subito da un'altra variabile interna B .



Il valor medio di B in presenza della perturbazione è diverso da quello di equilibrio:

$$\overline{\hat{B}(t)} \neq \langle \hat{B} \rangle$$

La media di insieme della variabile B all'equilibrio è $\langle \hat{B} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}_{eq} \hat{B})$

con $\hat{\rho}_{eq} = \frac{e^{-\beta \hat{H}_0}}{Z} = \frac{e^{-\beta \hat{H}_0}}{\text{Tr} e^{-\beta \hat{H}_0}}$ matrice densità (nell'insieme canonico) all'equilibrio.

Nota: nella meccanica statistica classica Tr equivale all'integrazione nello spazio delle fasi:

$$\text{Tr} \dots = \iint \dots dr^N dp^N \quad \text{con} \quad \mathbf{r}^N \equiv (\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N); \quad \mathbf{p}^N \equiv (\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N)$$

Funzione di risposta nella teoria della risposta lineare

Se la perturbazione è debole, è possibile esprimere $\overline{B}(t)$ attraverso uno sviluppo in serie di potenze di $K(t)$:

$$\overline{B}(t) = \langle B \rangle + \int_{-\infty}^t dt' R_{BA}(t, t') K(t') + \dots$$

dove si è assunto che la forza esterna sia stata applicata nel lontano “passato” (cioè $t_0 \rightarrow -\infty$), mentre il sistema viene osservato al tempo t .

Il termine di ordine zero (sistema imperturbato) non dipende da K ed è dunque proprio $\langle B \rangle$. Il termine successivo descrive la deviazione dal valore di equilibrio in termini di una dipendenza lineare da K ma che tiene conto dell'intera “storia” della perturbazione, per cui è scritta come sovrapposizione (sotto forma di integrale) di effetti (indipendenti) a tutti i tempi precedenti rispetto a quello di osservazione.

$R_{BA}(t, t')$ è la **funzione di risposta** del sistema, ovvero la risposta al tempo t ad un disturbo in t' .

NB: Al momento questo non dice niente sull'espressione esplicita della funzione di risposta (che vedremo in seguito), ma ne illustra il concetto fisico... Be patient!!

Funzione di risposta

Proprietà

1. Causalità

La risposta ad una perturbazione non può essere osservata prima che quest'ultima sia applicata \Rightarrow

$$R_{BA}(t, t') = 0 \text{ per } t < t'$$

2. Stazionarietà

L'invarianza delle medie per traslazioni temporali comporta che la funzione di risposta dipende da t e t' solo attraverso la loro differenza $t - t'$:

$$\delta \bar{B}(t) = \bar{B}(t) - \langle B \rangle = \int_{-\infty}^t dt' R_{BA}(t - t') K(t')$$

pertanto, il cambiamento osservato è la **CONVOLUZIONE** della funzione di risposta con l'evoluzione temporale della forza applicata.

$$R_{BA}(\tau) = 0 \text{ per } \tau < 0 \leftarrow$$

Se si effettua il cambiamento di variabile $\tau = t - t'$, si ha anche (e tenendo conto della causalità):

$$\delta \bar{B}(t) = \bar{B}(t) - \langle B \rangle = \int_0^{+\infty} d\tau R_{BA}(\tau) K(t - \tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \phi_{BA}(\tau) K(t - \tau) \theta(\tau)$$

che è una scrittura conveniente per descrivere la risposta del sistema nel dominio delle frequenze (trasformate di Fourier).

Funzione di risposta

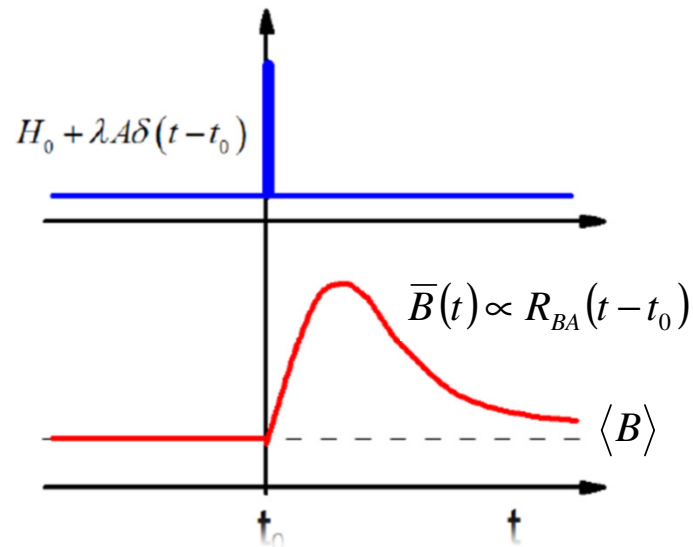
Proprietà

3. Risposta ad un impulso

Per una perturbazione impulsiva a forma di delta di Dirac, $K(t) = \lambda \delta(t)$, si ha

$$\delta \bar{B}(t) = \bar{B}(t) - \langle B \rangle = \int_{-\infty}^t dt' R_{BA}(t-t') \lambda \delta(t') = \lambda R_{BA}(t)$$

quindi $R_{BA}(t)$ descrive il comportamento del sistema al tempo t (misurato dalla variazione della media della variabile B) quando questo è stato sottoposto ad una brusca perturbazione istantanea al tempo $t = 0$.



Rappresentazione nel dominio della frequenza

La suscettività

Il comportamento temporale del sistema fuori equilibrio può anche essere descritto nel dominio della frequenza attraverso la funzione di risposta spettrale o **suscettività**. Avevamo

$$\delta\bar{B}(t) = \bar{B}(t) - \langle B \rangle = \int_0^{+\infty} d\tau R_{BA}(\tau) K(t-\tau)$$

con $\tau = t - t'$. Facendo la trasformata di Fourier di entrambi i membri e sfruttando l'identità $e^{i\omega\tau} e^{-i\omega\tau} = 1$, si ottiene

$$\begin{aligned} \tilde{\delta\bar{B}}(\omega) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt \left[\int_0^{+\infty} d\tau R_{BA}(\tau) K(t-\tau) \right] e^{-i\omega t} = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt \left[\int_0^{+\infty} d\tau R_{BA}(\tau) K(t-\tau) \right] e^{-i\omega(t-\tau)} e^{-i\omega\tau} = \boxed{\int_{-\infty}^{+\infty} dt' K(t') e^{-i\omega t'}} \boxed{\int_0^{+\infty} d\tau R_{BA}(\tau) e^{-i\omega\tau}} \end{aligned}$$

Trasformata di Fourier
della forzante $K(t)$

$\tilde{K}(\omega)$

$\chi_{BA}[\omega]$

suscettività

(trasformata di Fourier-Laplace della R)

Nota: la trasformata di Fourier-Laplace, simboleggiata da [], non è altro che una trasformata di Fourier “unilaterale” (one-sided FT)

La suscettività (o ammettenza)

Relazioni e proprietà

1. $\tilde{\delta B}(\omega) = \tilde{K}(\omega)\chi[\omega]$ (trasformata di Fourier di una convoluzione in tempo)

2. La suscettività è in generale complessa:

$$\begin{aligned}\chi_{BA}[\omega] &= \int_0^{+\infty} d\tau R_{BA}(\tau) e^{-i\omega\tau} = \int_0^{+\infty} d\tau R_{BA}(\tau) \cos \omega\tau - i \int_0^{+\infty} d\tau R_{BA}(\tau) \sin \omega\tau = \\ &= \chi'_{BA}[\omega] - i \chi''_{BA}[\omega] \quad \text{con } \chi' \text{ e } \chi'' \text{ non indipendenti fra loro (v. rel. Kramers-Krönig)}\end{aligned}$$

3. Poiché la risposta nel dominio dei tempi deve essere reale, sfruttando la antitrasformata della $\chi(\omega)$ è possibile mostrare che:

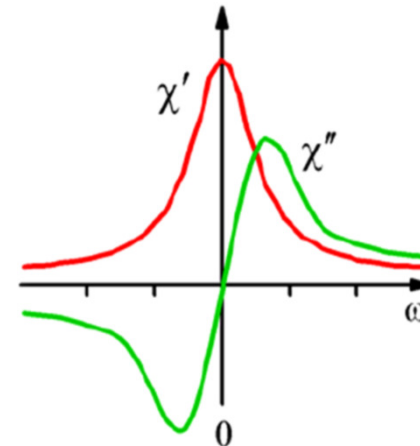
$$\chi'_{BA}[\omega] = \chi'_{BA}[-\omega] \quad \text{funzione } \textit{pari} \text{ in } \omega$$

$$\chi''_{BA}[\omega] = -\chi''_{BA}[-\omega] \quad \text{funzione } \textit{dispari} \text{ in } \omega$$

da cui anche:

$$\chi_{BA}^*[\omega] = \chi_{BA}[-\omega]$$

$$\chi'_{BA} = \frac{1}{2}(\chi_{BA}[\omega] + \chi_{BA}[-\omega]) \quad \text{e} \quad \chi''_{BA} = \frac{1}{2i}(\chi_{BA}[-\omega] - \chi_{BA}[\omega])$$



3. Poiché la risposta nel dominio dei tempi deve essere reale, sfruttando la antitrasformata della $\chi(\omega)$ è possibile mostrare che:

$$\begin{aligned}\chi'_{BA}[\omega] &= \chi'_{BA}[-\omega] && \text{funzione } \textit{pari} \text{ in } \omega \\ \chi''_{BA}[\omega] &= -\chi''_{BA}[-\omega] && \text{funzione } \textit{dispari} \text{ in } \omega\end{aligned}$$

Dimostrazione:

$$\begin{aligned}R_{BA}(t) &\propto \int_0^{+\infty} d\omega \chi_{BA}[\omega] e^{i\omega t} = \int_0^{+\infty} d\omega \{\chi'_{BA}[\omega] - i\chi''_{BA}[\omega]\} [\cos \omega t + i \sin \omega t] = \\ &= \int_0^{+\infty} d\omega [(\chi'_{BA}[\omega] \cos \omega t + \chi''_{BA}[\omega] \sin \omega t) + i(\chi'_{BA}[\omega] \sin \omega t - \chi''_{BA}[\omega] \cos \omega t)]\end{aligned}$$

Ma $R_{BA}(t)$ deve essere **reale**, dunque :

$$(\chi'_{BA}[\omega] \sin \omega t - \chi''_{BA}[\omega] \cos \omega t) = 0$$


$\chi'_{BA}[\omega]$ deve avere parità opposta a $\sin \omega t$ \Rightarrow **PARI** in ω

$\chi''_{BA}[\omega]$ deve avere parità opposta a $\cos \omega t$ \Rightarrow **DISPARI** in ω

La suscettività (o ammettenza)

Relazioni e proprietà

4. Nel caso di una forza esterna periodica $K(t) = \text{Re}(K_0 e^{i\omega t})$, si ha

$$\begin{aligned}\delta\bar{B}(t) &= \text{Re}\left[\int_0^{+\infty} d\tau R_{BA}(\tau) K_0 e^{i\omega(t-\tau)}\right] = \text{Re}\left[K_0 e^{i\omega t} \int_0^{+\infty} d\tau R_{BA}(\tau) e^{-i\omega\tau}\right] = \\ &= \text{Re}\left[K_0 e^{i\omega t} \chi_{BA}[\omega]\right] = \text{Re}\left[K_0 e^{i\omega t} |\chi_{BA}[\omega]| e^{i\phi(\omega)}\right] = K_0 |\chi_{BA}[\omega]| \cos(\omega t + \phi(\omega))\end{aligned}$$

quindi la risposta del sistema (**al tempo t**) ad un segnale periodico dipende direttamente dalla suscettività.

Il modulo della suscettività è massimo in corrispondenza delle frequenze proprie del sistema, pertanto la risposta è *massima* per frequenze della forzante prossime a quelle naturali del sistema: tipico fenomeno di *risonanza*.

Ne vedremo un esempio.

Espressione di $R_{BA}(t-t')$

Data l'equazione di moto per la matrice densità ρ che rappresenta l'insieme statistico:

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \frac{[\hat{H}, \hat{\rho}]}{i\hbar}$$

è possibile mostrare che la soluzione al primo ordine, con condizione iniziale $\rho^{(-\infty)} = \rho_{eq}$, è data da

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_{eq} + \Delta\hat{\rho}(t) \quad \text{con} \quad \Delta\hat{\rho}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' [\rho_{eq}, \hat{A}(t'-t)] K(t')$$

di conseguenza si ha

$$\begin{aligned} \delta\bar{B}(t) &= \bar{B}(t) - \langle B \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{B}) - \text{Tr}(\hat{\rho}_{eq}\hat{B}) = \text{Tr}[(\hat{\rho}_{eq} + \Delta\hat{\rho})\hat{B}] - \text{Tr}(\hat{\rho}_{eq}\hat{B}) \\ &= \text{Tr}(\Delta\hat{\rho}\hat{B}) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \text{Tr}\{[\hat{\rho}_{eq}, \hat{A}(t'-t)]\hat{B}\} K(t') \end{aligned}$$

e, sfruttando la rappresentazione di Heisenberg degli operatori e la ciclicità della traccia, si ha anche

$$\delta\bar{B}(t) = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^t dt' \text{Tr}\{[\hat{\rho}_{eq}, \hat{A}(0)]\hat{B}(t-t')\} K(t') \Rightarrow R_{BA}(t-t') = \frac{\text{Tr}\{[\hat{\rho}_{eq}, A(0)]\hat{B}(t-t')\}}{i\hbar}$$

Espressione di $R_{BA}(t-t')$

e suscettività

Sempre grazie alla ciclicità della traccia, vale anche:

$$\begin{aligned} R_{BA}(\tau) &= \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \left\{ [\hat{\rho}_{eq}, \hat{A}(0)] \hat{B}(\tau) \right\} \theta(\tau) = \frac{1}{i\hbar} \text{Tr} \left\{ \hat{\rho}_{eq} [\hat{A}(0), \hat{B}(\tau)] \right\} \theta(\tau) \\ &= \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}(0), \hat{B}(\tau)] \rangle \theta(\tau) \end{aligned}$$

dove la funzione a gradino θ di Heaviside è introdotta per garantire il rispetto del principio di causalità.

È questo un risultato chiave poiché permette di ottenere la relazione fra la risposta lineare ad una perturbazione e lo spettro delle fluttuazioni spontanee del sistema, da cui poi il teorema di fluttuazione-dissipazione.

Data l'espressione della funzione di risposta, per la *suscettività* si ha di conseguenza:

$$\chi_{BA}[\omega] = \int_0^{+\infty} d\tau R_{BA}(\tau) e^{-i\omega\tau} = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \langle [\hat{A}(0), \hat{B}(\tau)] \rangle \theta(\tau) e^{-i\omega\tau}$$

Una funzione di risposta più comoda

Come passare alle trasformate di Fourier convenzionali...

Avevamo introdotto una funzione di risposta definita su tutto l'asse dei tempi e che possiamo prendere dall'espressione esplicita della R_{BA} , eliminando la funzione a gradino:

$$\phi_{BA}(t) = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}(0), \hat{B}(t)] \rangle = -\frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{B}(0), \hat{A}(-t)] \rangle = \begin{cases} R_{BA}(t) & t > 0 \\ -R_{AB}(-t) & t < 0 \end{cases}$$

$$\phi_{AB}(t) = -\phi_{BA}(-t) = \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{B}(0), \hat{A}(t)] \rangle$$

dove R_{AB} è la funzione di risposta inversa (causale anch'essa) che descrive i cambiamenti nella media di A dovuti alla perturbazione $H_{\text{ext}} = -B K(t)$.

Tutto ciò consente l'utilizzo delle trasformate di Fourier “convenzionali” e la conformità al caso **quantistico** (nella risposta di un sistema reale), che deve tener conto del **bilancio dettagliato**. Unico modo di stabilire un legame diretto fra risposta e spettri delle funzioni di correlazione di variabili dinamiche del sistema

In particolare se $\phi_{BA} = \phi_{AB}$, come avviene per es. se $A=B$, allora ϕ_{BA} è una funzione **dispari** in t . È questo il caso più comune e di nostro più diretto interesse, e a questo ci limiteremo qui.

Parte dissipativa della suscettività

Analizziamo la trasformata di Fourier della ϕ_{BA} :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \phi_{BA}(\tau) e^{-i\omega\tau} = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \langle [\hat{A}(0), \hat{B}(\tau)] \rangle e^{-i\omega\tau}$$

Si può mostrare che se A e B hanno lo stesso segno sotto inversione temporale, allora ϕ_{BA} è una funzione **dispari** in t e la $\chi''[\omega]$ è **reale**. Essendo questa la parte immaginaria della $\chi[\omega] = \chi'[\omega] - i\chi''[\omega]$ viene per questo associata al concetto di “dissipazione”.

Vale in particolare:

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \phi_{BA}(\tau) \cos \omega\tau - i \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \phi_{BA}(\tau) \sin \omega\tau = \\ & = 0 - 2i \int_0^{+\infty} d\tau \phi_{BA}(\tau) \sin \omega\tau \\ & \Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \phi_{BA}(\tau) e^{-i\omega\tau} = -2i \int_0^{+\infty} d\tau R_{BA}(\tau) \sin \omega\tau = -2i \chi''_{BA}[\omega] \end{aligned}$$

Verso il teorema...

Proprietà delle funzioni di correlazione e dei loro spettri

Date due osservabili quantistiche X e Y , le correlazioni $\langle X(0)Y(t) \rangle$ e $\langle Y(t)X(0) \rangle$ non sono in genere uguali. In particolare, poiché $\langle X(0)Y(t) \rangle = \langle Y(t-i\beta\hbar)X(0) \rangle$, **fra gli spettri di tali correlazioni** sussiste la relazione:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle X(0)Y(t) \rangle e^{-i\omega t} = e^{\beta\hbar\omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle Y(t)X(0) \rangle e^{-i\omega t}$$

ed è possibile mostrare che, in seguito a ciò, lo spettro della funzione di correlazione è dato da:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle X(0)Y(t) \rangle e^{-i\omega t} = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle [X(0), Y(t)] \rangle e^{-i\omega t}$$

Analogamente, si dimostra che per lo spettro della funzione di correlazione simmetrizzata $\langle X(0)Y(t) \rangle_s = \langle X(0)Y(t) + Y(t)X(0) \rangle / 2$ vale:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle X(0)Y(t) \rangle_s e^{-i\omega t} = \frac{1}{2} \frac{1 + e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle [X(0), Y(t)] \rangle e^{-i\omega t} = \frac{E_\beta}{\hbar\omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle [X(0), Y(t)] \rangle e^{-i\omega t}$$

con $E_\beta = \frac{\hbar\omega}{2} \frac{1 + e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$ energia media di un oscillatore armonico alla temperatura $T = (\beta k_B)^{-1}$

Verso il teorema...

Suscettività e spettri della funzione di correlazione

Combinando il risultato visto in precedenza, cioè:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \phi_{BA}(\tau) e^{-i\omega\tau} = \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \langle [\hat{A}(0), \hat{B}(\tau)] \rangle e^{-i\omega\tau} = -2i\chi''_{BA}[\omega]$$

con lo spettro della funzione di correlazione simmetrizzata:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle A(0)B(t) \rangle_s e^{-i\omega t} = \frac{E_\beta}{\hbar\omega} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle [A(0), B(t)] \rangle e^{-i\omega t}$$

si ottiene, se ϕ_{BA} è una funzione **dispari** in t ,

$$\frac{\hbar\omega}{E_\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle A(0)B(t) \rangle_s e^{-i\omega t} = \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle [A(0), B(t)] \rangle e^{-i\omega t} = i\hbar[-2i\chi''_{BA}[\omega]]$$

$$\Rightarrow \chi''_{BA}[\omega] = \frac{\omega}{2E_\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle A(0)B(t) \rangle_s e^{-i\omega t}$$

ovvero **la parte dissipativa** (parte immaginaria) **della suscettività** è legata allo **spettro della funzione di correlazione simmetrizzata** degli operatori. È questa una delle tante forme del **teorema di fluttuazione-dissipazione**.

Il teorema di fluttuazione-dissipazione

Nel caso della autocorrelazione rappresentata da $F(\mathbf{Q}, t)$

Abbiamo già incontrato la *funzione intermedia di scattering*:

$$F(\mathbf{Q}, t) = \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}} G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_{-\mathbf{Q}}(0) \rho_{\mathbf{Q}}(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{\alpha, \beta} \langle e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{\alpha}(0)} e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{\beta}(t)} \rangle$$

Il cui spettro è il *fattore di struttura dinamico*: $S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int dt e^{-i\omega t} F(\mathbf{Q}, t)$

Se poniamo $\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{2\pi N}} \sum_{\alpha=1}^N e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}_{\alpha}(0)}$, si può anche scrivere $S(\mathbf{Q}, \omega) = \int dt e^{-i\omega t} \langle \hat{A}(0) \hat{A}^+(t) \rangle$ che permette di scrivere la trasformata di Fourier della funzione di risposta nella forma

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \phi_{A^+A}(t) &= \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \frac{1}{i\hbar} \langle [\hat{A}(0), \hat{A}^+(t)] \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \frac{1}{i\hbar} \langle \hat{A}(0) \hat{A}^+(t) - \hat{A}^+(t) \hat{A}(0) \rangle = \\ &= \frac{1}{i\hbar} S(\mathbf{Q}, \omega) - \frac{1}{i\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \hat{A}^+(t) \hat{A}(0) \rangle = \frac{1}{i\hbar} \left[S(\mathbf{Q}, \omega) - \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \hat{A}(0) \hat{A}^+(t + i\beta\hbar) \rangle \right] \end{aligned}$$

Il teorema di fluttuazione-dissipazione

Nel caso della autocorrelazione rappresentata da $F(Q,t)$

Quindi, posto $t + i\beta\hbar = \tau$

$$-2i\chi''[\omega] = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \phi_{A^+A}(t) = \frac{1}{i\hbar} \left[S(Q, \omega) - \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} e^{-\beta\hbar\omega} \langle \hat{A}(0)\hat{A}^+(\tau) \rangle \right] = \frac{1}{i\hbar} (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) S(Q, \omega)$$

$$S(Q, \omega) = \frac{2\hbar}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})} \chi''[\omega] \xrightarrow{\hbar \rightarrow 0} \frac{2}{\beta\omega} \chi''[\omega]$$

Si ricorda che spesso viene usata la notazione $n(\omega) + 1 = \frac{1}{(1 - e^{-\beta\hbar\omega})} = -n(-\omega)$

La “risposta ad una perturbazione” fornisce dunque *lo spettro della correlazione di fluttuazioni spontanee*

ATTENZIONE: nella notazione di Kubo, qui seguita, le trasformate sono definite a meno del fattore $(2\pi)^{-1}$!!!!!

Tornando agli aspetti di “principio”

Proprietà dinamiche di equilibrio (i.e. delle relative funzioni di correlazione) possono essere determinate attraverso l'interazione con una sonda e, in particolare, tramite ‘perturbatrici’ **misure di scattering?**

Se la perturbazione è debole (regime di risposta lineare) **allora...**

SCATTERING: “*si - può - fa - reeee!!!*”

[*cit. da Frankenstein Junior*, titolo originale: “Young Frankenstein”; regia: Mel Brooks;
sceneggiatura: Mel Brooks, Gene Wilder, Paul Oxon (1974)]



Una funzione di risposta ricorrente

L'oscillatore armonico smorzato (DHO)

Nello scattering coerente da liquidi alcuni contributi agli spettri della $F(Q,t)$ sono spesso descritti riferendosi alla funzione di risposta che corrisponde al semplice modello meccanico dell'oscillatore armonico smorzato (*Damped Harmonic Oscillator*). È dunque molto importante aver presente la funzione di risposta e suscettività di tale modello, le cui semplici proprietà fondamentali ricorrono spesso in moltissimi campi della fisica.

L'equazione di moto di una particella di massa m sottoposta ad una forza di richiamo armonica, ad una forza di attrito viscoso (e.g. dovuta all'effetto medio delle collisioni con altre particelle in un fluido) e ad una forza esterna $K(t)$ è:

$$m \overline{\ddot{x}(t)} + \alpha \overline{\dot{x}(t)} + m\omega_0^2 \overline{x(t)} = K(t) \quad \text{con } \alpha = 6\pi r\eta = m\gamma \quad \text{e} \quad \omega_0^2 = \frac{k}{m}$$

$$\overline{x(t)} = \overline{x(t)} - \langle x(0) \rangle = \delta \overline{x(t)} \quad \text{se } \langle x(0) \rangle = 0$$

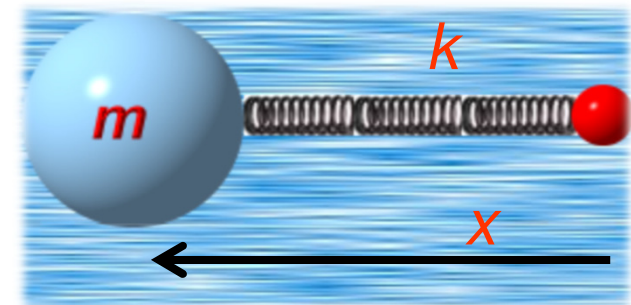
La trasformata di Fourier-Laplace fornisce:

$$-m\omega^2 \tilde{x}(\omega) + i m \gamma \omega \tilde{x}(\omega) + m\omega_0^2 \tilde{x}(\omega) = \tilde{K}(\omega)$$

Dalla proprietà **1.** vista per la suscettività:

$$\chi[\omega] = \frac{\tilde{x}(\omega)}{\tilde{K}(\omega)} = \frac{1}{m} \frac{1}{-\omega^2 + i\gamma\omega + \omega_0^2}$$

suscettività del DHO



Proprietà del DHO

Modi di oscillazione, regimi di smorzamento

I poli di $\chi[\omega]$ forniscono le frequenze (modi) di oscillazione del sistema, corrispondenti al caso in cui la forzante è di tipo impulsivo $K(t) = \lambda \delta(t)$. In particolare, si ha

$$i^2 \omega^2 + i \gamma \omega + \omega_0^2 = 0 \Rightarrow i\omega = \frac{-\gamma \pm \sqrt{\gamma^2 - 4\omega_0^2}}{2}$$

$$\omega_{\pm} = i \frac{\gamma}{2} \pm \sqrt{\omega_0^2 - \left(\frac{\gamma}{2}\right)^2} = i\Gamma \pm \sqrt{\omega_0^2 - \Gamma^2}$$

e la soluzione generica dell'equazione è del tipo: $\overline{x(t)} = Ae^{i\omega_+ t} + Be^{i\omega_- t}$

Se $\omega_0^2 > \Gamma^2 \Rightarrow \sqrt{\omega_0^2 - \Gamma^2} = \omega_s$ è **reale** e il moto è di tipo **oscillatorio** con smorzamento esponenziale $e^{-\Gamma t}$: **regime sottocritico** (underdamped)

Se $\omega_0^2 < \Gamma^2 \Rightarrow \sqrt{\omega_0^2 - \Gamma^2} = \sqrt{-(\Gamma^2 - \omega_0^2)} = i\omega_R$ è **immaginaria** e il moto è di tipo **aperiodico**: **regime sovracritico** (overdamped)

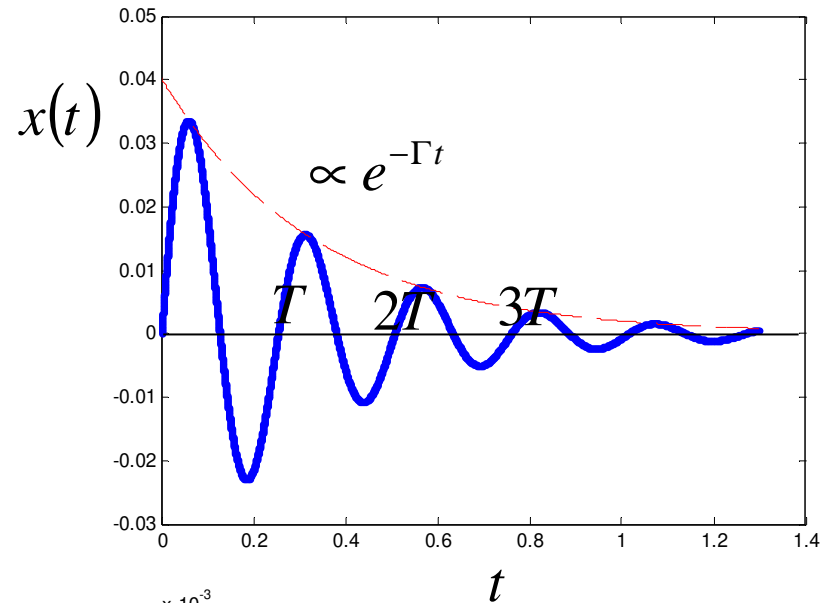
Proprietà del DHO

regimi di smorzamento

regime sottocritico

$$\omega_s = \sqrt{\omega_0^2 - \Gamma^2} = \frac{2\pi}{T}$$

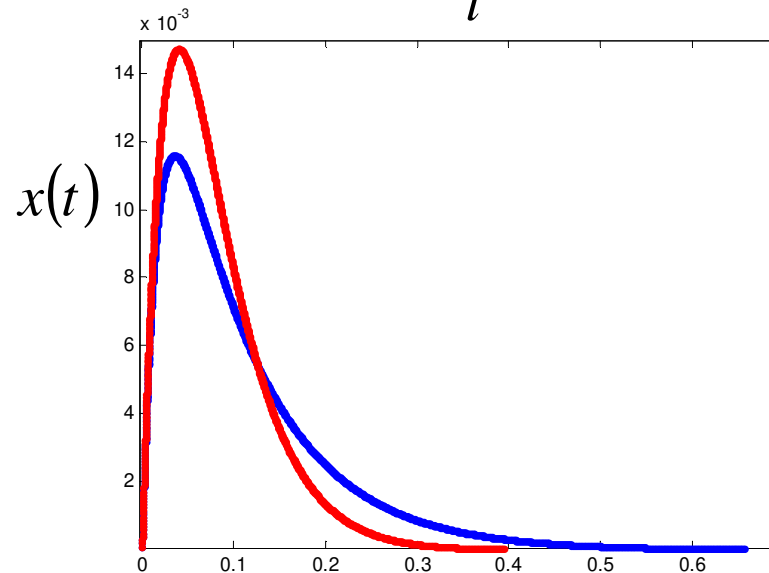
$$x(t) = \frac{\lambda}{m\omega_s} e^{-\Gamma t} \sin(\omega_s t)$$



regimi critico e sovracritico

$$\omega_R = \sqrt{\Gamma^2 - \omega_0^2}$$

$$x(t) = \frac{\lambda}{2m\omega_R} e^{-\Gamma t} [e^{\omega_R t} - e^{-\omega_R t}]$$



Proprietà del DHO

Parte reale e parte immaginaria della suscettività

Avevamo:

$$\chi[\omega] = \frac{\tilde{x}(\omega)}{\tilde{K}(\omega)} = \frac{1}{m} \frac{1}{-\omega^2 + i\gamma\omega + \omega_0^2} = \frac{1}{m} \frac{-\omega^2 - i\gamma\omega + \omega_0^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} = \chi'[\omega] - i\chi''[\omega]$$

$$\Rightarrow \chi'[\omega] = \frac{1}{m} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \quad \text{e} \quad \chi''[\omega] = \frac{1}{m} \frac{\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}$$

Nel caso **sottocritico**, in cui $\omega_s = \sqrt{\omega_0^2 - \Gamma^2}$,

con un po' di algebra si trova che la $\chi''[\omega]$

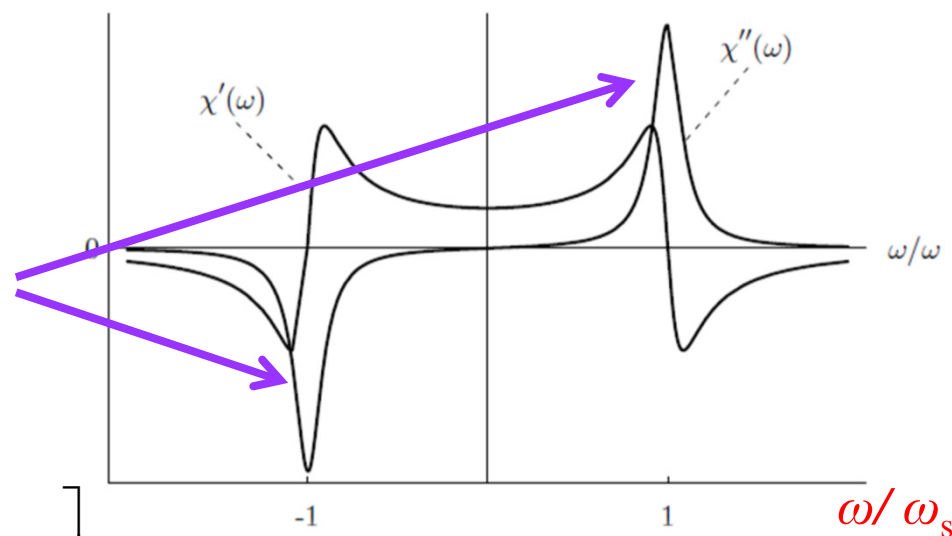
può essere riscritta come somma di due

Lorentziane centrate a $\pm\omega_s$, di segno opposto

(come deve essere poiché χ'' è dispari) e di

semilarghezza Γ :

$$\chi''[\omega] = \frac{1}{2m\omega_s} \left[\frac{\Gamma}{(\omega - \omega_s)^2 + \Gamma^2} - \frac{\Gamma}{(\omega + \omega_s)^2 + \Gamma^2} \right]$$



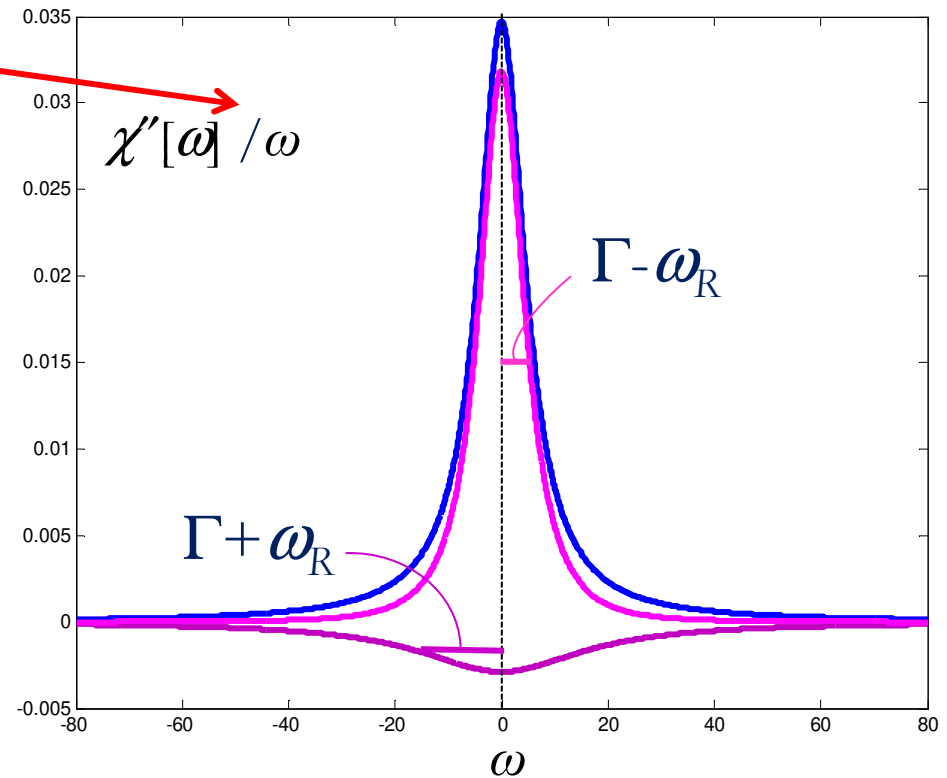
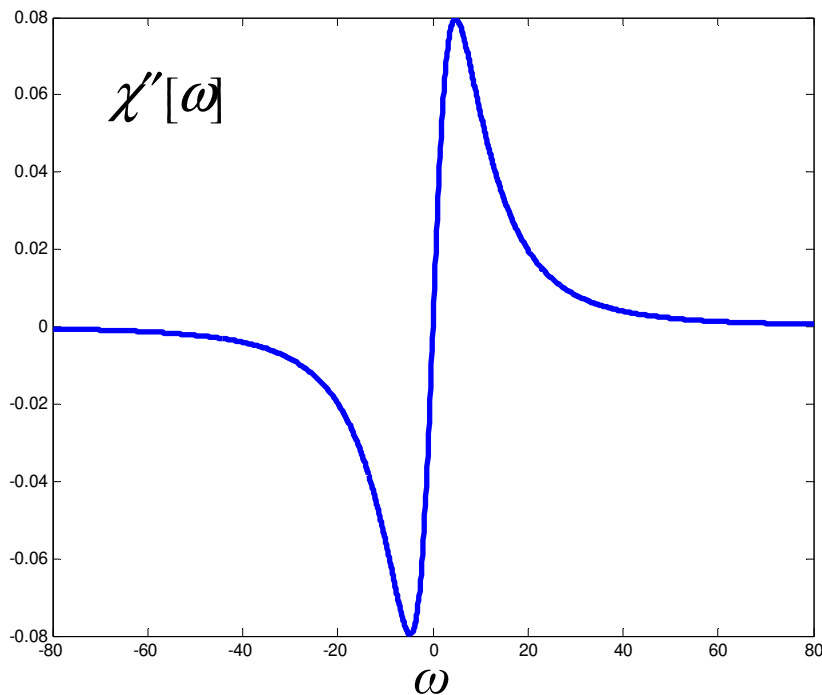
Proprietà del DHO

Continua ...parte immaginaria della suscettività

Nel caso **sovrcritico**, in cui $\sqrt{\omega_0^2 - \Gamma^2} = i\omega_R = i\sqrt{\Gamma^2 - \omega_0^2}$, con altrettanta algebra, si trova che $\chi''[\omega]$ contiene due Lorentziane centrate, di cui una negativa e larga, e l'altra positiva e stretta:

$$\chi''[\omega] = \frac{1}{2m\omega_R} \omega \left[\frac{1}{\Gamma - \omega_R} \frac{\Gamma - \omega_R}{\omega^2 + (\Gamma - \omega_R)^2} - \frac{1}{\Gamma + \omega_R} \frac{\Gamma + \omega_R}{\omega^2 + (\Gamma + \omega_R)^2} \right]$$

!!



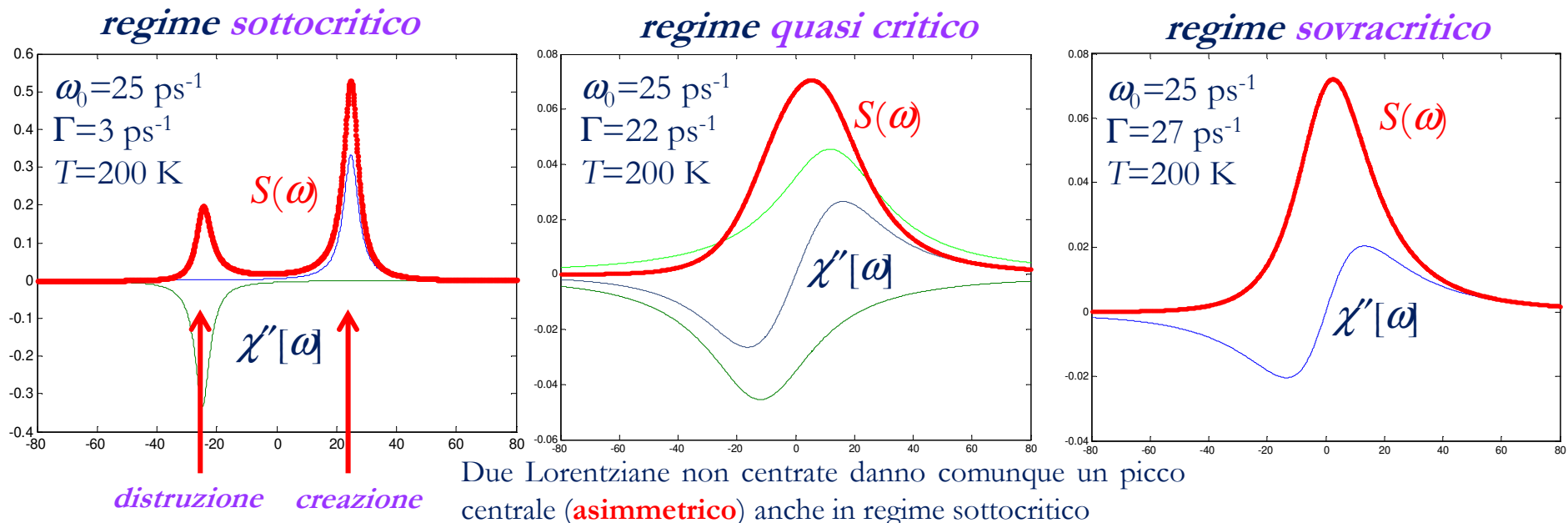
Spettro del DHO

nei vari regimi

Dal teorema di fluttuazione dissipazione possiamo ottenere direttamente lo spettro della funzione di autocorrelazione della posizione:

$$S_{xx}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} \langle \hat{x} \hat{x}(t) \rangle = \frac{2\hbar}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \chi''[\omega] = 2\hbar [n(\omega) + 1] \frac{2\Gamma\omega}{m [(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\Gamma\omega)^2]}$$

Il fattore di asimmetrizzazione quantistico modifica le forme già viste di $\chi''[\omega]$ per i vari regimi. In particolare, rende S_{xx} una funzione ovunque positiva in ω e asimmetrica, partendo invece da una $\chi'[\omega]$ dispari.



Spettro del DHO

Effetto del fattore quantistico

Nel regime sottocritico, abbiamo

$$S_{xx}(\omega) = 2\hbar [n(\omega)+1] \frac{\pi}{2m\omega_s} \left[\frac{1}{\pi} \left(\frac{\Gamma}{(\omega-\omega_s)^2 + \Gamma^2} \right) - \frac{1}{\pi} \left(\frac{\Gamma}{(\omega+\omega_s)^2 + \Gamma^2} \right) \right]$$

che, nel limite di **damping nullo**, si riduce a

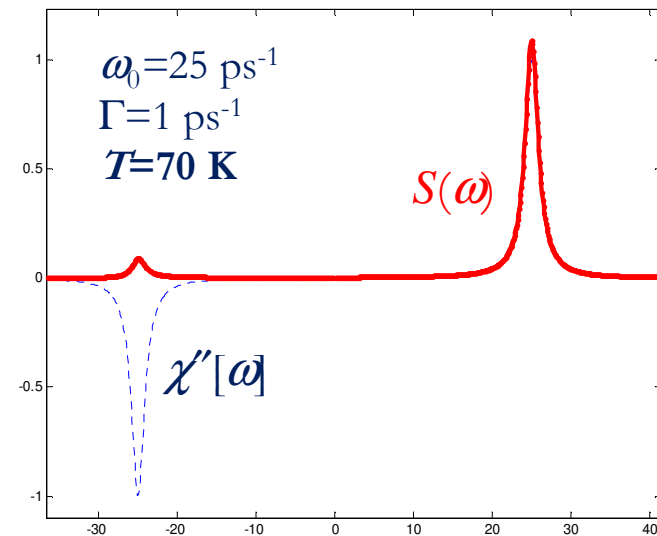
$$S_{xx}(\omega) = 2\hbar [n(\omega)+1] \frac{\pi}{2m\omega_0} [\delta(\omega-\omega_0) - \delta(\omega+\omega_0)]$$

$$\sim [n(\omega_0)+1]\delta(\omega-\omega_0) - [n(-\omega_0)+1]\delta(\omega+\omega_0)$$

$$\text{ma } [n(-\omega_0)+1] = -n(\omega_0)$$

$$\Rightarrow S_{xx}(\omega) \sim [n(\omega_0)+1]\delta(\omega-\omega_0) + n(\omega_0)\delta(\omega+\omega_0)$$

↑
creazione
↓ !! ↑
distruzione



Ad **alte** temperature, cioè per $\beta\hbar\omega \ll 1$, i due fattori $n(\omega_0)$ e $n(\omega_0)+1$ tendono allo stesso limite $1/\beta\hbar\omega_0$ e i processi di creazione e distruzione contribuiscono quasi in ugual misura allo spettro.

A **basse** temperature, cioè per $\beta\hbar\omega \gg 1$, il fattore $n(\omega_0)$ tende a zero, e solo i processi di creazione contribuiscono significativamente allo spettro. Questo avviene perché i livelli eccitati non sono popolati a basse temperature e non sono probabili transizioni che distruggono un quanto.

Digressione circa il DHO

La funzione di risposta: un metodo potente per risolvere l'oscillatore armonico smorzato e forzato

Avevamo visto che in presenza di una forzante cosinusoidale $K(t) = \text{Re}(K_0 e^{i\omega t})$, valeva

$$\delta \bar{B}(t) = \text{Re} \left[K_0 e^{i\omega t} |\chi_{BA}[\omega]| e^{i\phi(\omega)} \right] = K_0 |\chi_{BA}[\omega]| \cos(\omega t + \phi(\omega))$$

Tale relazione permette di ottenere immediatamente la soluzione per l'oscillatore smorzato e forzato:

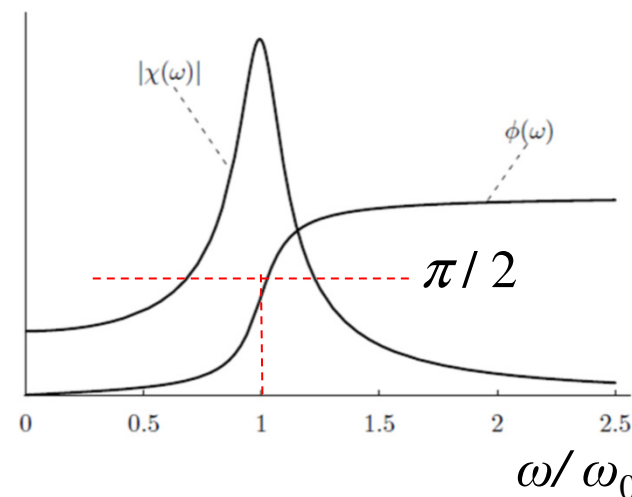
$$\delta \bar{x}(t) = \bar{x}(t) = \bar{x}(t) - \langle x(0) \rangle = K_0 \left| \frac{1}{m - \omega^2 + i\gamma\omega + \omega_0^2} \right| \cos(\omega t + \phi(\omega))$$

dove

$$|\chi[\omega]| = \sqrt{\chi'[\omega]^2 + \chi''[\omega]^2} = \frac{1}{m} \sqrt{\frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2}}$$

$$\chi'[\omega] = |\chi[\omega]| \cos \phi(\omega), \quad \chi''[\omega] = |\chi[\omega]| \sin \phi(\omega)$$

$$\Rightarrow \tan \phi(\omega) = \frac{\chi''[\omega]}{\chi'[\omega]} = \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2}$$



Ampiezza e fase per un oscillatore armonico di frequenza propria ω_0 .

Dissipazione

Un esempio dall'oscillatore armonico smorzato e forzato

La forza esterna fa lavoro sull'oscillatore (dissipato poi sotto forma di calore nel fluido viscoso):

$$dL = K dx = K \frac{dx}{dt} dt = K \dot{x} dt \Rightarrow P = \frac{dL}{dt} = K \dot{x}$$

Poiché x e K sono funzioni periodiche di periodo T , la potenza media dissipata è dunque:

$$\bar{P} = \frac{1}{T} \int_0^T K \dot{x} dt \quad \text{con} \quad K = K_0 \cos \omega t$$

$$\text{ma } x(t) = K_0 |\chi_{BA}[\omega]| \cos(\omega t + \phi(\omega)) \Rightarrow \dot{x}(t) = -K_0 |\chi_{BA}[\omega]| \omega \sin(\omega t + \phi(\omega))$$

$$\bar{P} = -\frac{K_0^2}{T} |\chi_{BA}[\omega]| \omega \int_0^{2\pi/\omega} \sin(\omega t + \phi(\omega)) \cos \omega t dt = \frac{K_0^2}{T} |\chi_{BA}[\omega]| \pi \sin \phi(\omega) =$$

$$= \frac{1}{2} K_0^2 \omega \chi''[\omega]$$

Dunque, il rate di **dissipazione** di energia è proporzionale proprio alla $\chi''[\omega]$. Per questo motivo ci si riferisce ad essa come termine “dissipativo”. Naturalmente il trasferimento di energia al fluido corrisponde ad un assorbimento di potenza positivo, fatto garantito dalla presenza del prodotto $\omega \chi''[\omega]$.

Ma $\chi''[\omega]$ è anche legata allo spettro delle **fluttuazioni** spontanee: ecco l'origine del nome del teorema di **fluttuazione-dissipazione**.

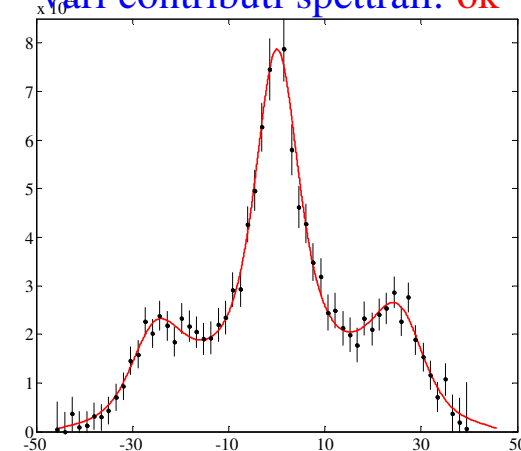
Il DHO nella dinamica dei liquidi

La $S(Q, \omega)$, cioè lo spettro di $F(Q, t)$, di liquidi reali **non è** solo un doppietto di picchi anelastici, ma contiene anche un picco centrale (elastico) dovuto a processi di tipo diffusivo e spesso intenso. Eccetto che in casi particolarissimi ($c_p=c_v$, assenza di incoerente, e solo per $Q \rightarrow 0$) il DHO **non può** dunque render conto degli spettri misurati.

Purtroppo, viene spesso utilizzato lo stesso in modo improprio, ovvero sommando un DHO (per descrivere la sola parte anelastica dello spettro) ad una o più Lorentziane centrali. **Non è escluso che tale somma di modelli renda conto degli spettri, ma ciò va a scapito del rispetto di regole di somma importanti per la $S(Q, \omega)$ di un liquido.** In tali casi il modello, per rispettare i propri momenti in frequenza (ma adesso anche funzione di Q), viene riscritto in una forma (poco diversa da quella del modello meccanico già visto) del tipo :

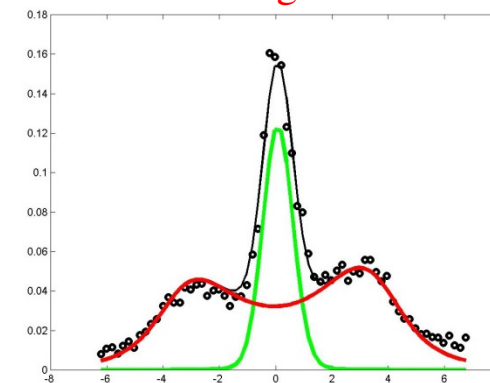
$$S(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} F(Q, t) = \frac{S(Q)}{\pi} \frac{\hbar\omega}{k_B T} [n(\omega) + 1] \left[\frac{2\Gamma\omega_0^2}{(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (2\Gamma\omega)^2} \right]$$

Modello già contenente i vari contributi spettrali: **ok**



Au

Somma arbitraria di modelli: **meglio di no....**

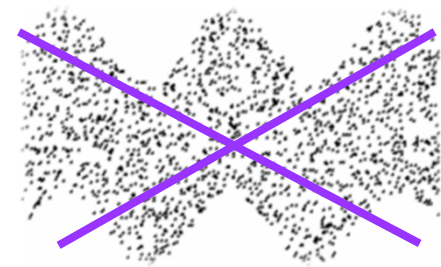


Li-ND₃

Misure di scattering coerente su liquidi

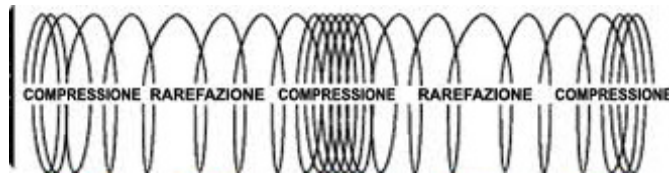
Che informazioni possono fornire?

Un liquido ideale (non viscoso) non presenta resistenza a sforzi di taglio e può sostenere dunque solo onde di compressione (modi acustici **longitudinali**), che possono essere indotte dallo scambio di impulso con una sonda.



longitudinali

trasversali: impossibili in un gas o in un liquido ideale



ola..!

Nei liquidi reali semplici, lo scattering coerente non permette di osservare, diversamente dal caso dei solidi, eccitazioni di tipo puramente trasverso e questo è principalmente dovuto all'assenza di un reticolo reciproco, oltre alla debole resistenza a sforzi di taglio anche in liquidi normalmente viscosi. In liquidi molecolari più complessi, la dinamica trasversa può invece diventare visibile anche in funzioni di correlazione nominalmente 'longitudinali'. Ciò è un'evidenza di accoppiamenti fra i vari modi, non completamente separabili.

Misure di scattering coerente su liquidi

Che informazioni possono fornire?

Non necessariamente alle eccitazioni osservate nei liquidi è sempre attribuibile una natura *acustica* (moti in fase dei vari atomi e frequenza delle eccitazioni che tende a zero per $Q \rightarrow 0$). Sono stati osservati anche modi ottici o “*pseudo-ottici*” (moti in controfase dei vari atomi e frequenza delle eccitazioni che *non* tende a zero per $Q \rightarrow 0$). Come nella fisica dei solidi, l’osservabilità di rami ‘ottici’, nasce dall’esistenza di una ‘base’, ovvero dall’aver un campione che contiene almeno due specie atomiche (nel caso dei neutroni, due specie isotopiche, anche dello stesso elemento chimico).

