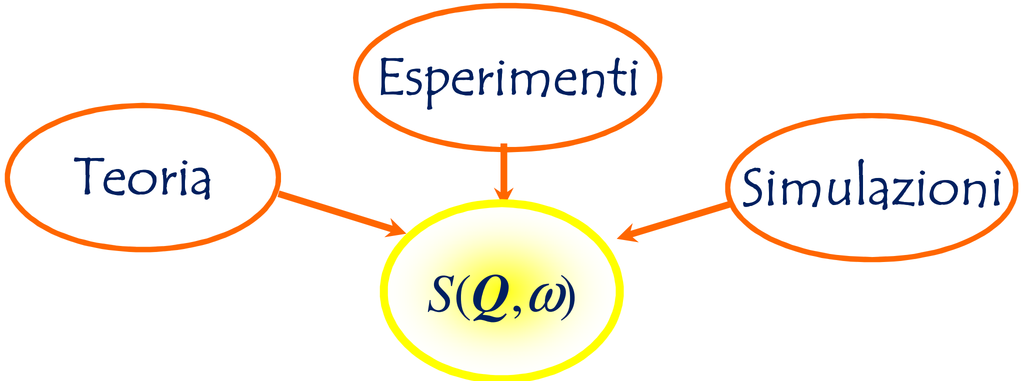
Spettroscopia e dinamica della materia condensata

Che funzione di Q ed ω si vuole determinare?

La quantità ***centrale*** nello studio della dinamica microscopica della materia è

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

Fattore di struttura dinamico



$$\underbrace{S(\boldsymbol{Q},\omega)}_{\text{Dinamica collettiva}} = \underbrace{\frac{1}{2\pi N}\int_{-\infty}^{+\infty}dt\; e^{-i\omega t}\sum_{\alpha,\beta\neq\alpha}\left\langle e^{-i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R}_\alpha(0)} e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R}_\beta(t)}\right\rangle}_{S_{dist}(\boldsymbol{Q},\omega)} + \underbrace{\frac{1}{2\pi N}\int_{-\infty}^{+\infty}dt\; e^{-i\omega t}\sum_{\alpha}\left\langle e^{-i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R}_\alpha(0)} e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R}_\alpha(t)}\right\rangle}_{S_{self}(\boldsymbol{Q},\omega)}$$

Dinamica collettiva

$S_{dist}(\boldsymbol{Q},\omega)$

$S_{self}(\boldsymbol{Q},\omega)$

Dinamica di singola particella

Valor medio statistico di una variabile

$$A(t) \underset{def}{\equiv} A\left(\boldsymbol{r}^N(t), \boldsymbol{p}^N(t)\right) = A\left(\boldsymbol{r}_1(t), \cdots, \boldsymbol{r}_N(t); \boldsymbol{p}_1(t), \cdots, \boldsymbol{p}_N(t)\right)$$ variabile dinamica microscopica

Valor medio statistico (di equilibrio) di *A*:

$$\langle A \rangle = \iint A\left(\boldsymbol{r}^N(t), \boldsymbol{p}^N(t)\right) f_{eq}\left(\boldsymbol{r}^N(t), \boldsymbol{p}^N(t)\right)\, d\boldsymbol{r}^N d\boldsymbol{p}^N$$ **classico**

$$\langle \hat{A} \rangle = Tr\left(\hat{\rho}_{eq} \hat{A}\right)$$ **quantistico**

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

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

$$\mathrm{Tr} \ldots = \iint \ldots d\boldsymbol{r}^N d\boldsymbol{p}^N$$

Funzioni di autocorrelazione temporale classiche

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

Equazione di moto della variabile

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

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

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

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

Proprietà

spettro di potenza $$C_{AA}(\omega)=\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\omega t}C_{AA}(t)$$ *è la trasformata di Fourier temporale*

L'operatore L è Hermitiano: $L=L^* \Rightarrow \left(e^{iLt}\right)^*=e^{-iLt}$ pertanto

$$C_{AA}(t)=\left\langle A^*(0)e^{iLt}A(0)\right\rangle=\left\langle A(0)e^{-iLt}A^*(0)\right\rangle^*=C_{AA}^*(-t)=C_{AA}(-t)$$ *è pari in tempo e* ***REALE***

Quello sopra è un caso particolare della proprietà di **stazionarietà** delle correlazioni temporali

(discendente dall'invarianza delle medie (<A(τ)>=<A(0)>) per traslazioni temporali poiché l'Hamiltoniana non dipende esplicitamente dal tempo):

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

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

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

$$C_{AA}(\omega)=\frac{1}{\pi}\int_0^{+\infty} dt\,\cos(\omega t)C_{AA}(t)=\frac{1}{\pi}\int_0^{+\infty} dt\,\cos(-\omega t)C_{AA}(t)=C_{AA}(-\omega)$$ *è pari in ω e* ***REALE***

Significato

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.

$\left\langle A(0)^2 \right\rangle \geq \langle A(0)\, A(\tau) \rangle$ la correlazione è massima a $\tau = 0$ (ma può essere una funzione periodica)

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

<u>**nel caso non periodico**</u>

$$\lim_{\tau\to\infty} \langle A(0)A(\tau)\rangle = \langle A(0)\rangle\langle A(\tau)\rangle = \langle A\rangle^2 \qquad \delta A(t) = A(t) - \langle A\rangle$$

fluttuazione di A

$$\langle \delta A(t)\rangle = 0$$

$$\langle \delta A(0)\delta A(t)\rangle = \langle A(0)A(t)\rangle - \langle A\rangle^2 \underset{\tau\to\infty}{\longrightarrow} 0$$

Medie

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

$\Rightarrow$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**:

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

La media temporale su tempi molto maggiori del periodo delle fluttuazioni di A è indipendente da $t_0 \;\Rightarrow$

$$\langle A \rangle_{t_0} = \langle A \rangle_{t_0=0}$$

Stazionarietà

di uno stato di equilibrio

$$\Rightarrow \langle A \rangle \underset{def}{\equiv} \langle A(0) \rangle = \lim_{T \to \infty} \frac{1}{T} \int_{0}^{T} dt \; A(t)$$

nel caso periodico

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

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

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

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

le frequenze caratteristiche del sistema compaiono come picchi nello spettro...

in presenza di uno smorzamento della correlazione le righe spettrali subiscono un allargamento

caso particolare: $\omega_0 = 0 \Rightarrow C_{AA}(\omega) = |A_0|^2\delta(\omega)$

una **correlazione costante** dà un picco elastico nello spettro

Altra proprietà generale:

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

Correlazione di due funzioni

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

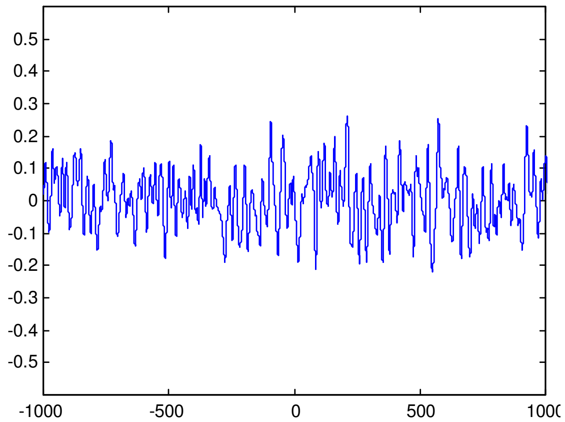
In teoria dei segnali, la correlazione incrociata (detta anche correlazione mutua o cross-correlazione) rappresenta la misura di similitudine di due segnali in funzione di una traslazione (p. es. temporale) applicata ad uno di essi.

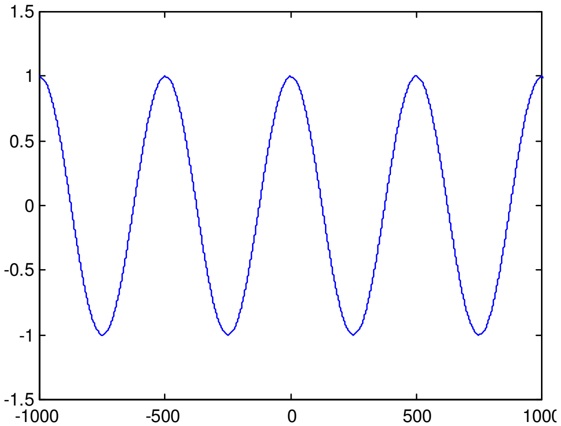
Autocorrelazione di una funzione

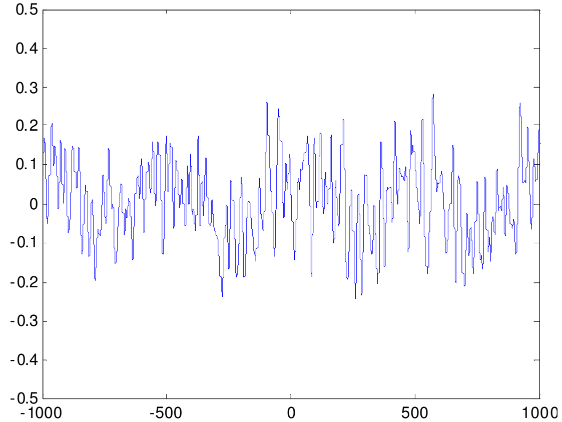
$$(f \bullet f)(x) = h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} du \; f(u) f(u+x)$$

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



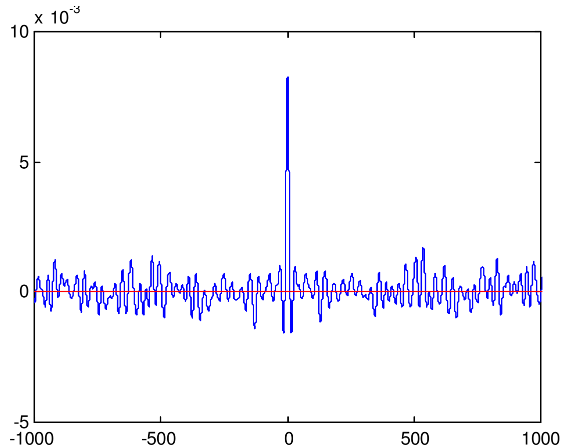


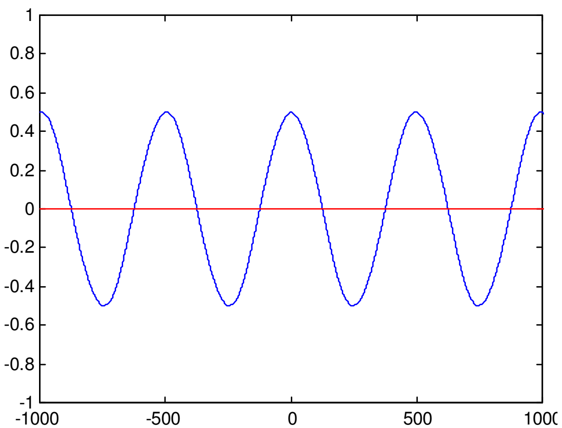


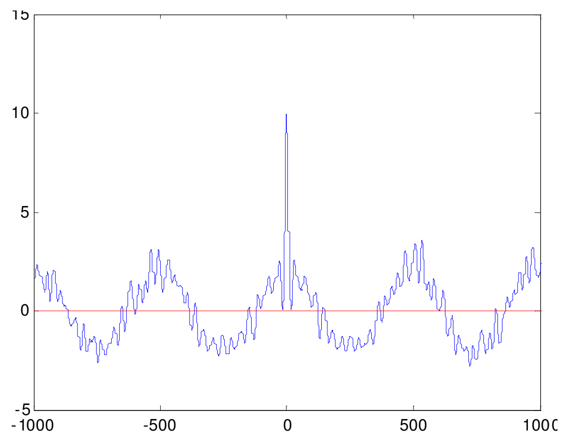
un segnale casuale

un segnale oscillante

entrambe le componenti







L'autocorrelazione ha sempre un massimo nell'origine.

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

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

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

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

e risulta dato da

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

Materia condensata

Una funzione di autocorrelazione MOLTO importante

$$\langle \rho(\boldsymbol{r}_1,t_1)\rho(\boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{r},t_1+t)\rangle = \sum_{\alpha=1}^{N}\sum_{\beta=1}^{N}\left\langle \delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_\alpha(t_1))\delta(\boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\beta(t_1+t))\right\rangle$$

densità media di probabilità di avere ***qualunque*** atomo in $(\boldsymbol{r}_1,t_1)$ e ***qualunque*** atomo in $(\boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{r}, t_1+t)$

è una funzione di autocorrelazione nello spazio e nel tempo

$$G(\boldsymbol{r},t)=\frac{1}{N}\int d\boldsymbol{r}_1\langle \rho(\boldsymbol{r}_1,t_1)\rho(\boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{r},t_1+t)\rangle = \frac{1}{\rho}\langle \rho(\boldsymbol{0},0)\rho(\boldsymbol{r},t)\rangle = \rho + \frac{1}{\rho}\langle \delta\rho(\boldsymbol{0},0)\delta\rho(\boldsymbol{r},t)\rangle$$

van Hove density-density autocorrelation function

densità media di prob. di avere un dato atomo da qualche parte in un certo istante (p. es., nell'origine $\boldsymbol{r}_1 = \boldsymbol{0}$ all'istante $t_1 = 0$ e un **qualunque** atomo a distanza $\boldsymbol{r}$ dopo un tempo t

$$\langle \delta A(0)\delta A(t)\rangle = \langle A(0)A(t)\rangle - \langle A\rangle^2$$

$$\delta\rho(\boldsymbol{r},t)=\rho(\boldsymbol{r},t)-\rho$$ fluttuazione

$G(\boldsymbol{r},t)$ may be considered as the most general description of the statics and dynamics of condensed matter on an atomic scale.

A. Furrer, J. Mesot, T. Strässle, ***Neutron Scattering in Condensed Matter Physics***, 2009

La $S(\boldsymbol{Q},\omega)$ di particelle libere (gas perfetto)

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

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:

$$S_s^{\,g.p.}(Q,\omega)=\frac{1}{2\pi N}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\omega t}\; N\left\langle e^{-i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R}(0)}e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R}(t)}\right\rangle$$

con

$$\boldsymbol{R}(t)=\boldsymbol{R}(0)+\frac{\boldsymbol{p}}{M}t$$

$$e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R}(t)}=e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\left[\boldsymbol{R}(0)+\frac{\boldsymbol{p}}{M}t\right]}=e^{iQ_xR_x+iQ_x\frac{p_x}{M}t}\;e^{iQ_yR_y+iQ_y\frac{p_y}{M}t}\;e^{iQ_zR_z+iQ_z\frac{p_z}{M}t}\neq e^{iQ_xR_x}\;e^{iQ_x\frac{p_x}{M}t}\;e^{iQ_yR_y}\;e^{iQ_y\frac{p_y}{M}t}\;e^{iQ_zR_z}\;e^{iQ_z\frac{p_z}{M}t}$$

infatti $e^{A+B}=e^Ae^Be^{-\frac{1}{2}[A,B]}$ 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

$$e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R}(t)}=e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R}(0)}\;e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\frac{\boldsymbol{p}}{M}t}\;e^{i\frac{\hbar Q^2}{2M}t}$$

con

$$E_r=\hbar\omega_r=\frac{\hbar^2Q^2}{2M}$$

Energia traslazionale della particella libera a seguito del trasferimento di impulso $\hbar Q$

$$S_s^{g.p.}(Q,\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\omega t} \quad e^{i\omega_r t} \left\langle e^{iQ\cdot\frac{\mathbf{p}}{M}t} \right\rangle$$

$$\frac{\int dp_x\, e^{iQ_x p_x t/M} \; e^{-\frac{\beta p_x^2}{2M}} \int dp_y \ldots(y) \int dp_z \ldots(z)}{\int d\mathbf{p}\; e^{-\frac{\beta p^2}{2M}}}$$

Valgono i seguenti integrali:

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

$$S_s^{g.p.}(Q,\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i(\omega-\omega_R)t} \quad e^{-\frac{Q^2t^2}{2M}k_BT}$$

, *che con le identificazioni* $A = \frac{Q^2k_BT}{2M}$ *e* $B = -i(\omega-\omega_r)$

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

Trascurando la dipendenza di Q da ω, sarebbe una gaussiana <u>centrata alla frequenza di rinculo</u> e di larghezza

$$\sigma = \sqrt{\frac{Q^2\,k_BT}{M}}$$

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***

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