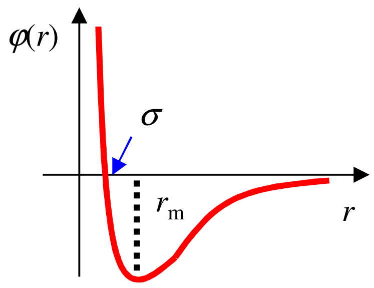
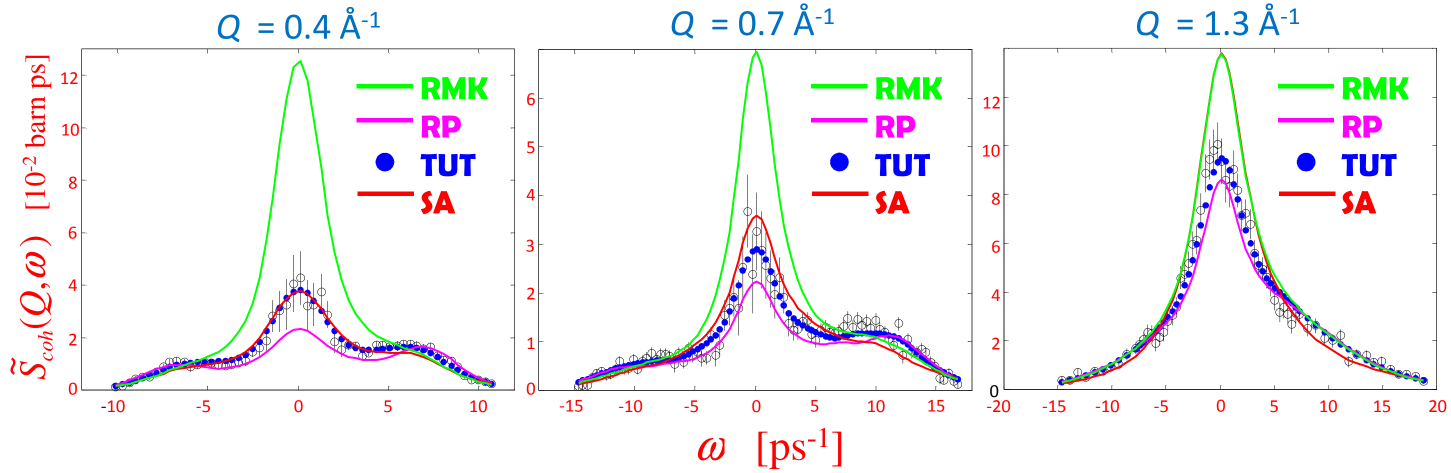
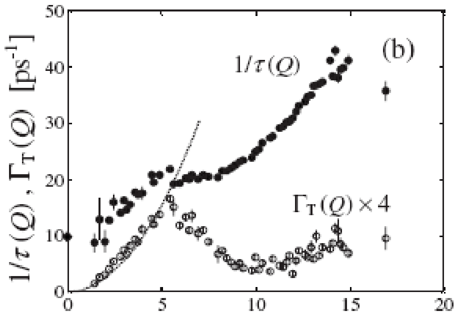


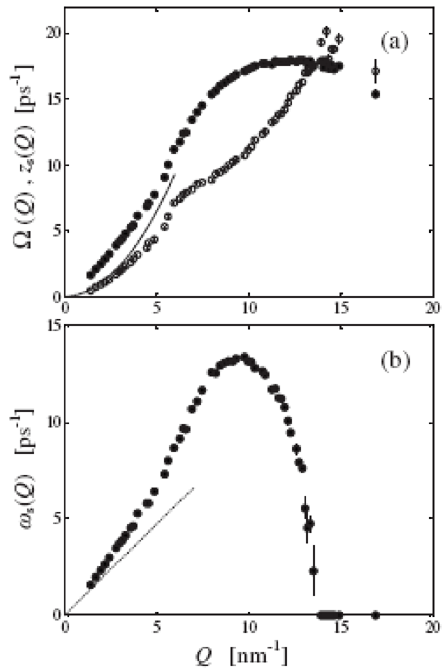
Fattore di struttura dinamico di liquidi molecolari isolanti

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



- ✓ *caratterizzazione della dinamica del centro di massa ed estrazione dei parametri della funzione di memoria direttamente dagli spettri di $S(Q, \omega)$*
- ✓ *fenomenologia dei processi di rilassamento, proprietà di propagazione dei modi acustici*





Mode expansion delle funzioni di autocorrelazione temporale

Una recente teoria generale circa le funzioni di correlazione di sistemi a molti corpi stabilisce che **qualsiasi** funzione di correlazione temporale è esprimibile come **una serie infinita di esponenziali** in generale di argomento complesso. Data la funzione di autocorrelazione (normalizzata)

$$b(t) = \frac{\langle A^*(0)A(t)\rangle}{\langle A^*(0)A(0)\rangle}$$

e per cui vale l'invarianza per inversione temporale

$$b(t) = b(-t)$$

è esprimibile nella forma:

$$b(t) = \sum_{k=1}^{\infty} I_k e^{z_k |t|}$$

La cui trasformata di Laplace è

$$b(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \frac{I_k}{z - z_k}$$

$$I_k = \lim_{z \to z_k} (z - z_k)\, b(z)$$

Autofrequenze della correlazione

$$b(t) = \sum_{z_k = real} I_k e^{z_k |t|} + \sum_{z_k = complex} I_k e^{z_k |t|} \qquad z_k = z_k' + i z_k'' \quad z_k' < 0$$

Autofrequenze complesse

where I_k and z_k are amplitude and complex-frequency, respectively, of the k-th mode. When I_k and z_k are complex quantities, both the corresponding mode and its conjugate ($I_{k+1} = I_k^*$, $z_{k+1} = z_k^*$) are present and, summed together, describe an exponentially damped oscillation. When I_k and z_k are real the mode represents instead a pure exponential decay. For all modes Rez_k is negative, thus the damping is to be identified with -Rez_k.

Spettro della correlazione

$$b(\omega) = \frac{1}{\pi}\mathrm{Re}\left[b(z = i\omega)\right] = \sum_{k=1}^{\infty} b_k(\omega) = \frac{1}{\pi}\mathrm{Re}\left[\sum_{k=1}^{\infty} \frac{I_k}{i\omega - z_k}\right]$$

where $b_k(\omega)$ is a generalized Lorentzian line. If I_k and z_k are real then $b_k(\omega)$ is a true Lorentzian:

$$b_k(\omega) = I_k \frac{1}{\pi} \frac{(-z_k)}{\omega^2 + z_k^2}. \qquad (3)$$

If I_k and z_k are complex, then the corresponding mode (k) and its conjugate $(k+1)$ sum together to give a pair of distorted inelastic Lorentzians:

$$\begin{aligned} b_k(\omega) + b_{k+1}(\omega) &= \frac{1}{\pi}\mathrm{Re}\left[\frac{I_k}{i\omega - z_k} + \frac{I_k^*}{i\omega - z_k^*}\right] = \\ &= \frac{I_k'}{\pi}\left[\frac{-z_k' + I_k''/I_k'(\omega - z_k'')}{(\omega - z_k'')^2 + (z_k')^2} + \frac{-z_k' - I_k''/I_k'(\omega + z_k'')}{(\omega + z_k'')^2 + (z_k')^2}\right] \end{aligned} \qquad (4)$$

where the prime and double prime are used to indicate the real and imaginary parts of the complex quantities.

$$\boxed{b(\omega) = \frac{1}{\pi}\left[\sum_{z_r} \frac{-I_r z_r}{z_r^{\,2} + \omega^2} + \sum_{z_c}\left(\frac{-I_c' z_c' + I_c''\left(\omega - z_c''\right)}{\left(z_c'\right)^2 + \left(\omega - z_c''\right)^2} + \frac{-I_c' z_c' - I_c''\left(\omega + z_c''\right)}{\left(z_c'\right)^2 + \left(\omega + z_c''\right)^2}\right)\right]}$$

$r = real \quad c = complex$

Regole di somma

Exploiting the relation between the p-th time derivative of $b(t)$ in $t = 0$ and the p-th frequency moment $\langle \omega^p \rangle$ of the spectrum $b(\omega)$, a set of sum rules can be defined as:

$$\sum_{k=1}^{\infty} I_k z_k^p = i^p \langle \omega^p \rangle \tag{5}$$

Since we are presently considering a classical system, for which autocorrelations are even functions of time, all odd frequency moments are known and equal to zero. Moreover, being $b(t)$ normalized to unity at $t = 0$, the $p = 0$ sum rule is $\sum_{k=1}^{\infty} I_k = 1$.

$$\overline{\langle \omega^p \rangle} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega\, \omega^p\, C_{AA}(\omega) = (-i)^p \left(\frac{d^p C_{AA}(t)}{dt^p} \right)_{t=0} = (-i)^p \left\langle A^*(0) \left(\frac{d^p A(t)}{dt^p} \right)_{t=0} \right\rangle$$

$$\langle \omega^p \rangle = \frac{\overline{\langle \omega^p \rangle}}{\overline{\langle \omega^0 \rangle}} = (-i)^p \frac{\left\langle A^*(0) \left(\frac{d^p A(t)}{dt^p} \right)_{t=0} \right\rangle}{\langle A^*(0) A(0) \rangle}$$

Ricordando che:

$$b(t) = \sum_{k=1}^{\infty} I_k e^{z_k |t|}$$

$$\Rightarrow (i)^p \langle \omega^p \rangle = \sum_{k=1}^{\infty} I_k (z_k)^p \left(e^{z_k t}\right)_{t=0} = \sum_{k=1}^{\infty} I_k (z_k)^p$$