un'altra correlazione importante

$$c(t) = -\ddot{b}(t) = -\frac{\left\langle A^*(0)\ddot{A}(t)\right\rangle}{\left\langle A^*(0)A(0)\right\rangle} = \frac{\left\langle \dot{A}^*(0)\dot{A}(t)\right\rangle}{\left\langle A^*(0)A(0)\right\rangle}$$

Spettro:

$$c(\omega) = -\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\omega t}\ddot{b}(t) = -\cancel{\frac{1}{2\pi}\left[\dot{b}(t)e^{-i\omega t}\right]_{-\infty}^{+\infty}} + \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\,\dot{b}(t)(-i\omega)e^{-i\omega t} =$$

$$= -\frac{i\omega}{2\pi}\left\{\cancel{\left[b(t)e^{-i\omega t}\right]_{-\infty}^{+\infty}} - \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, b(t)(-i\omega)e^{-i\omega t}\right\} = -i^2\omega^2\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} dt\, b(t)e^{-i\omega t} =$$

$$= \omega^2 b(\omega)$$

Differenziando direttamente $b(t) = \sum_{k=1}^{\infty} I_k e^{z_k|t|}$ **si ha:**

$$c(t) = -\ddot{b}(t) = \sum_{k=1}^{\infty}\left(-I_k z_k^2\right)e^{z_k t}$$

$$c(\omega) = \sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{\pi}\mathrm{Re}\frac{\left(-I_k z_k^2\right)}{i\omega - z_k} = \omega^2 b(\omega) = \omega^2\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{\pi}\mathrm{Re}\frac{I_k}{i\omega - z_k}$$

una relazione importante

$$c(\omega)=\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{\pi}\mathrm{Re}\frac{\left(-I_k z_k^2\right)}{i\omega-z_k}=\omega^2 b(\omega)=\omega^2\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{\pi}\mathrm{Re}\frac{I_k}{i\omega-z_k}$$

Despite its simplicity, such a relation carries the important meaning that the autocorrelation function of a dynamical variable $A(t)$ and that of its derivatives are characterized by the same time decays or complex frequencies, therefore describe essentially the same dynamics. The same generalized Lorentzians describe the spectra $b(\omega)$ and $c(\omega)$, with only different amplitudes, where those of $c(\omega)$ are readily obtained by multiplying the amplitudes of $b(\omega)$ by the negative of the squared "generalized half-width" z_k (either real or complex).

While the multi-exponential expansion applies to any correlation function, and the corresponding multi-Lorentzian representation describes the respective spectrum, the result given above is of particular importance in those cases in which two physically meaningful autocorrelation functions are linked by a double time differentiation. A well-known example is the case of the intermediate scattering function $F(Q,t)$, and the longitudinal current autocorrelation $C_{\mathrm{L}}(Q,t)$

Materia condensata (sistemi disordinati)

Una funzione di autocorrelazione temporale MOLTO importante

Una funzione di autocorrelazione cruciale in studi della materia condensata è la ***funzione intermedia di scattering***:

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

dove $\rho_{\boldsymbol{Q}}(t)=\sum_{\beta=1}^{N}\int d\boldsymbol{r}\; e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}}\,\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\beta(t))=\sum_{\beta=1}^{N}e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R}_\beta(t)}$ è la componente di Fourier di vettore d'onda $\boldsymbol{Q}$ della densità microscopica.

Lo spettro di questa funzione di autocorrelazione è il ***fattore di struttura dinamico***:

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

La mode expansion (in esponenziali per *F*, o equivalentemente in Lorentziane per lo spettro *S*) si applica ovviamente anche per questa autocorrelazione e relativo spettro.

La corrente

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

TRASFORMATA di Fourier (spaziale):

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{Q},t)=\sum_\alpha \boldsymbol{v}_\alpha(t)\rho_\alpha(\boldsymbol{Q},t)=\sum_\alpha \boldsymbol{v}_\alpha(t)e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{R}_\alpha(t)}=$$

$$=\boldsymbol{j}_L(\boldsymbol{Q},t)+\boldsymbol{j}_T(\boldsymbol{Q},t)=\left(\boldsymbol{j}(\boldsymbol{Q},t)\cdot\hat{\boldsymbol{Q}}\right)\hat{\boldsymbol{Q}}+\boldsymbol{j}_T(\boldsymbol{Q},t)$$

Assumiamo $\hat{\boldsymbol{Q}}=\boldsymbol{k}$, versore asse *z*.

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{Q},t)=\boldsymbol{j}_L(\boldsymbol{Q},t)+\boldsymbol{j}_T(\boldsymbol{Q},t)=\left(\boldsymbol{j}(\boldsymbol{Q},t)\cdot\boldsymbol{k}\right)\boldsymbol{k}+\overbrace{\left(\boldsymbol{j}(\boldsymbol{Q},t)\cdot\boldsymbol{j}\right)\boldsymbol{j}+\left(\boldsymbol{j}(\boldsymbol{Q},t)\cdot\boldsymbol{i}\right)\boldsymbol{i}}^{\boldsymbol{j}_T(\boldsymbol{Q},t)}$$

Per l'isotropia di un fluido:

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{Q},t)=\boldsymbol{j}_L(\boldsymbol{Q},t)+\boldsymbol{j}_T(\boldsymbol{Q},t)=\left(\boldsymbol{j}(\boldsymbol{Q},t)\cdot\boldsymbol{k}\right)\boldsymbol{k}+2\left(\boldsymbol{j}(\boldsymbol{Q},t)\cdot\boldsymbol{i}\right)\boldsymbol{i}=j_z(\boldsymbol{Q},t)\boldsymbol{k}+2j_x(\boldsymbol{Q},t)\boldsymbol{i}$$

L'autocorrelazione delle componenti della corrente

Longitudinal current-current correlation function:

$$C_L(\boldsymbol{Q},t)=\frac{1}{N}\left\langle j_L^*(\boldsymbol{Q},0)\,j_L(\boldsymbol{Q},t)\right\rangle=\frac{1}{N}\left\langle j_z^*(\boldsymbol{Q},0)\,j_z(\boldsymbol{Q},t)\right\rangle$$

Transverse current-current correlation function:

$$C_T(\boldsymbol{Q},t)=\frac{1}{2N}\left\langle j_T^*(\boldsymbol{Q},0)\,j_T(\boldsymbol{Q},t)\right\rangle=\frac{1}{N}\left\langle j_x^*(\boldsymbol{Q},0)\,j_x(\boldsymbol{Q},t)\right\rangle$$

La corrente longitudinale **non porta** in realtà **nuova informazione** sulla dinamica collettiva, rispetto a quanto fornito dalla funzione intermedia di scattering e dal suo spettro. Infatti:

$$\begin{cases} F(\boldsymbol{Q},t)=\dfrac{1}{N}\left\langle \rho^*(\boldsymbol{Q},0)\rho(\boldsymbol{Q},t)\right\rangle \\ \dot{F}(\boldsymbol{Q},t)=\dfrac{1}{N}\left\langle \rho^*(\boldsymbol{Q},0)\dot{\rho}(\boldsymbol{Q},t)\right\rangle \\ \ddot{F}(\boldsymbol{Q},t)=\dfrac{1}{N}\left\langle \rho^*(\boldsymbol{Q},0)\ddot{\rho}(\boldsymbol{Q},t)\right\rangle=-\dfrac{1}{N}\left\langle \dot{\rho}^*(\boldsymbol{Q},0)\dot{\rho}(\boldsymbol{Q},t)\right\rangle \end{cases}$$

ma

$$\dot{\rho}(\boldsymbol{Q},t)=\frac{d}{dt}\left(\sum_\alpha e^{iQ\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\alpha(t)}\right)=$$

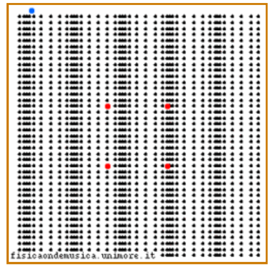
$$=iQ\boldsymbol{k}\cdot\sum_\alpha e^{iQ\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\alpha(t)}\boldsymbol{v}_\alpha(t)=iQ\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{j}(\boldsymbol{Q},t)=$$

$$=iQ\,j_L(\boldsymbol{Q},t)\quad\Longrightarrow$$

Componente longitudinale

$$\ddot{F}(\boldsymbol{Q},t)=-\frac{1}{N}\left\langle \dot{\rho}^{*}(\boldsymbol{Q},0)\dot{\rho}(\boldsymbol{Q},t)\right\rangle =-\frac{1}{N}\left\langle -iQ\, j_{L}^{*}(\boldsymbol{Q},0)iQ\, j_{L}(\boldsymbol{Q},t)\right\rangle =$$

$$=-\frac{Q^{2}}{N}\left\langle j_{L}^{*}(\boldsymbol{Q},0)\, j_{L}(\boldsymbol{Q},t)\right\rangle \Rightarrow$$



$$C_{L}(\boldsymbol{Q},t)=-\frac{\ddot{F}(\boldsymbol{Q},t)}{Q^{2}}$$

$$C_{L}(\boldsymbol{Q},\omega)=-\frac{1}{2\pi Q^{2}}\int_{-\infty}^{+\infty}dt\, e^{-i\omega t}\ddot{F}(\boldsymbol{Q},t)=-\frac{(i\omega)^{2}}{Q^{2}}\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}dt\, e^{-i\omega t}F(\boldsymbol{Q},t)=\frac{\omega^{2}}{Q^{2}}S(\boldsymbol{Q},\omega)$$

E' solo un caso particolare della relazione generale già trovata, i.e.:

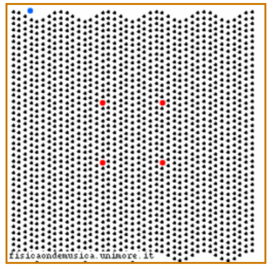
$$c(t)=-\ddot{b}(t)$$
$$c(\omega)=\omega^{2}b(\omega)$$

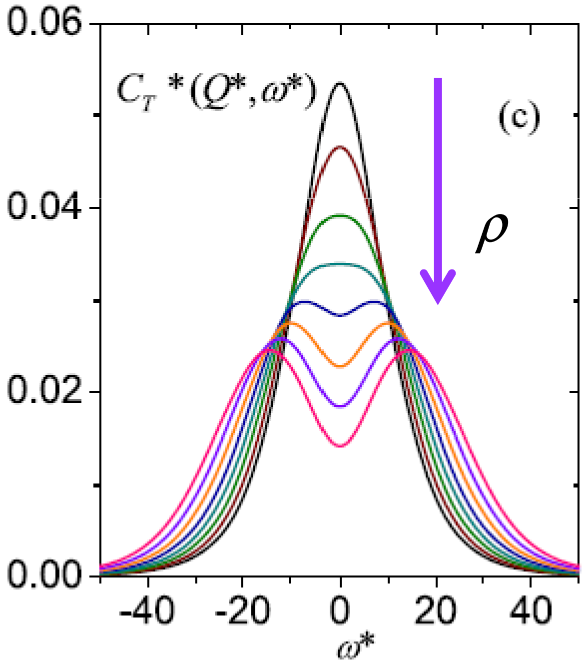
$$c(t)=-\ddot{b}(t)=\sum_{k=1}^{\infty}\left(-I_{k}z_{k}^{2}\right)e^{z_{k}t}$$

$$c(\omega)=\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{\pi}\mathrm{Re}\frac{\left(-I_{k}z_{k}^{2}\right)}{i\omega-z_{k}}=\omega^{2}b(\omega)=\omega^{2}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{1}{\pi}\mathrm{Re}\frac{I_{k}}{i\omega-z_{k}}$$

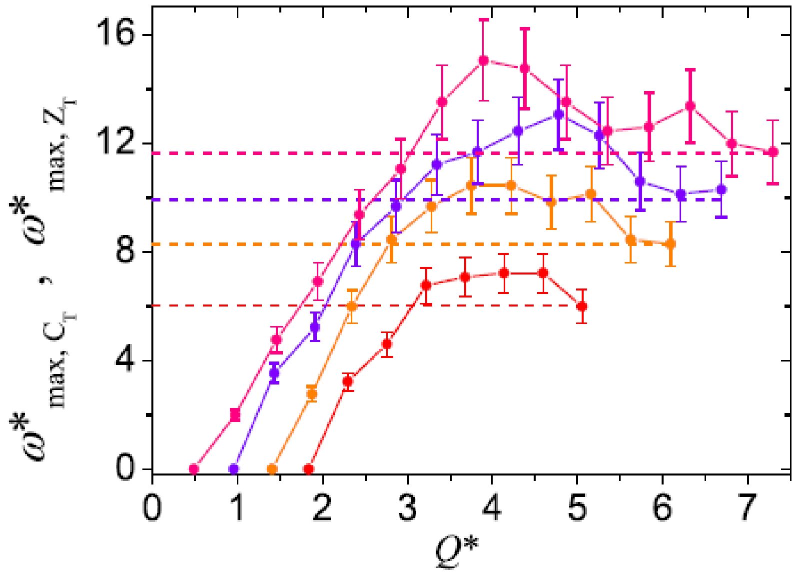
Componente trasversa

Diversamente dalla componente longitudinale, la correlazione della corrente trasversa non è accoppiata con le fluttuazioni di densità, pertanto fornisce informazioni su altre proprietà dinamiche del liquido. In particolare, sonda i modi di shear che possono propagarsi nel fluido.





(Q fissato)



La frazione continua

Anche se è piuttosto complicato, è possibile mostrare che la teoria permette di scrivere una relazione di ricorrenza del tipo

$$a_{\nu-1}(z) = z a_\nu(z) + \Delta_{\nu+1} a_{\nu+1}(z) \qquad \nu \geq 0 \qquad a_{-1}(z) = 1$$

dove a_0 è proprio la funzione di autocorrelazione di partenza $b(t)$. Questo stabilisce una gerarchia di equazioni per gli a_ν

$$\frac{a_\nu(z)}{a_{\nu-1}(z)} = \frac{1}{z + \dfrac{\Delta_{\nu+1} a_{\nu+1}(z)}{a_\nu(z)}}$$

che per $\nu = 0$ permette di scrivere la trasformata di Laplace della autocorrelazione di interesse nella forma

$$b(z) \equiv a_0(z) = \frac{1}{z + \dfrac{\Delta_1 a_1(z)}{a_0(z)}}$$

esprimibile anche con una **frazione continua** del tipo:

$$b(z) \equiv a_0(z) = \cfrac{1}{z + \cfrac{\Delta_1}{z + \cfrac{\Delta_2}{z + \ddots + \cfrac{\Delta_{\nu-1}}{z + \Delta_\nu \left(\dfrac{a_\nu(z)}{a_{\nu-1}(z)} \right)}}}}$$

La descrizione di spettri sperimentali di funzioni di correlazione non può prevedere infiniti modi, ovviamente e si rende necessario un troncamento della frazione continua ad un qualche livello. A seconda del troncamento si ottengono modelli diversi.

La frazione continua per F

$$\frac{\tilde{F}(z)}{F(0)} = \cfrac{1}{z+\cfrac{\Delta_1}{z+\cfrac{\Delta_2}{z+\ddots+\cfrac{\Delta_{\nu-1}}{z+\tilde{M}_\nu(z)}}}}$$

$$\boxed{\tilde{M}_1(z)} \qquad \boxed{\tilde{M}_2(z)} \qquad \boxed{\tilde{M}_{\nu-1}(z)}$$

$$\Delta_{\nu-1} = M_{\nu-1}(0)$$

$$M^{(1)}(0) = \left\langle \omega^2 \right\rangle$$

$$M^{(2)}(0) = \left(\left\langle \omega^4 \right\rangle \big/ \left\langle \omega^2 \right\rangle \right) - \left\langle \omega^2 \right\rangle = \omega_{\mathrm{L}}^2 - \left\langle \omega^2 \right\rangle$$

$$M^{(3)}(0) = \frac{\left(\left\langle \omega^6 \right\rangle \big/ \left\langle \omega^2 \right\rangle \right) - \left(\omega_{\mathrm{L}}^2 \right)^2}{\omega_{\mathrm{L}}^2 - \left\langle \omega^2 \right\rangle}$$

supponiamo di porre $\tilde{M}_\nu(z) = A_\nu$

con A_ν costante positiva. Ciò equivale a

$$M_\nu(t) = 2A_\nu \delta(t)$$

L'introduzione di una fuzione di memoria a forma di delta di Dirac corrisponde in effetti a supporre assenza di memoria a quel livello e ciò porta a troncare la gerarchia delle equazioni differenziali e al corrispondente troncamento della frazione continua. A questo punto, a seconda del livello a cui si fa il troncamento, si introducono approssimazioni diverse, e, nello spirito di una frazione continua, si può supporre che l'approssimazione sia tanto migliore quanto più "ritardato" è il troncamento.

Troncamenti efficaci

Troncamenti al livello ν=2

$$\tilde{M}_2(z) = A_2 + \frac{B_2}{z + C_2}$$ corrisponde a $$M_2(t) = 2A_2\delta(t) + B_2 \exp(-C_2 t)$$

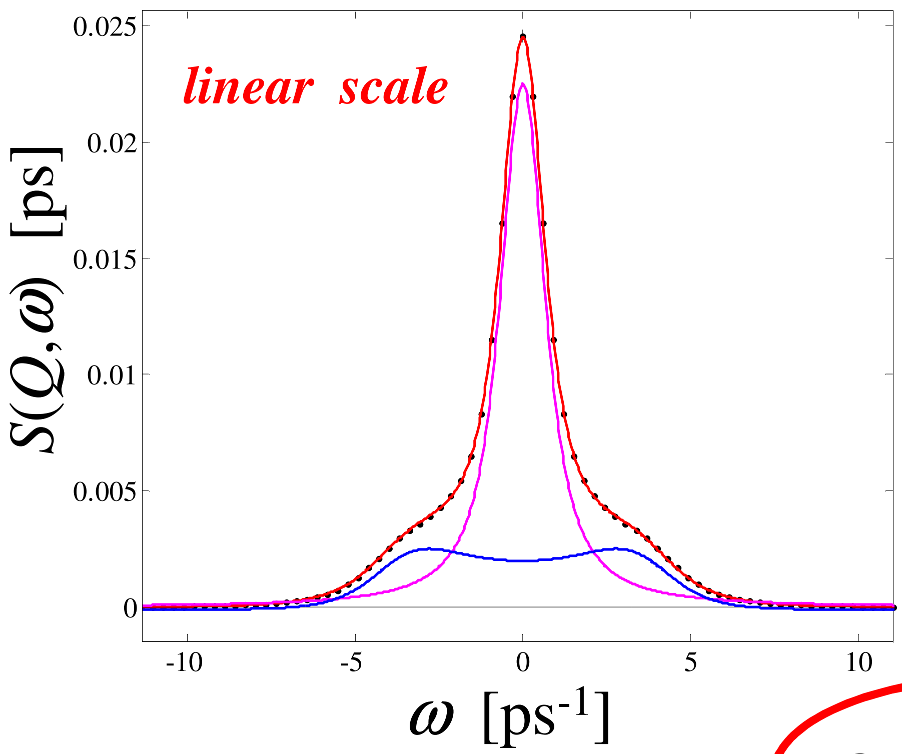
Tripletto RB

$$\tilde{M}_2(z) = \frac{B_2}{z + C_2} + \frac{B_2'}{z + C_2'}$$ corrisponde a $$M_2(t) = B_2 \exp(-C_2 t) + B_2' \exp(-C_2' t)$$

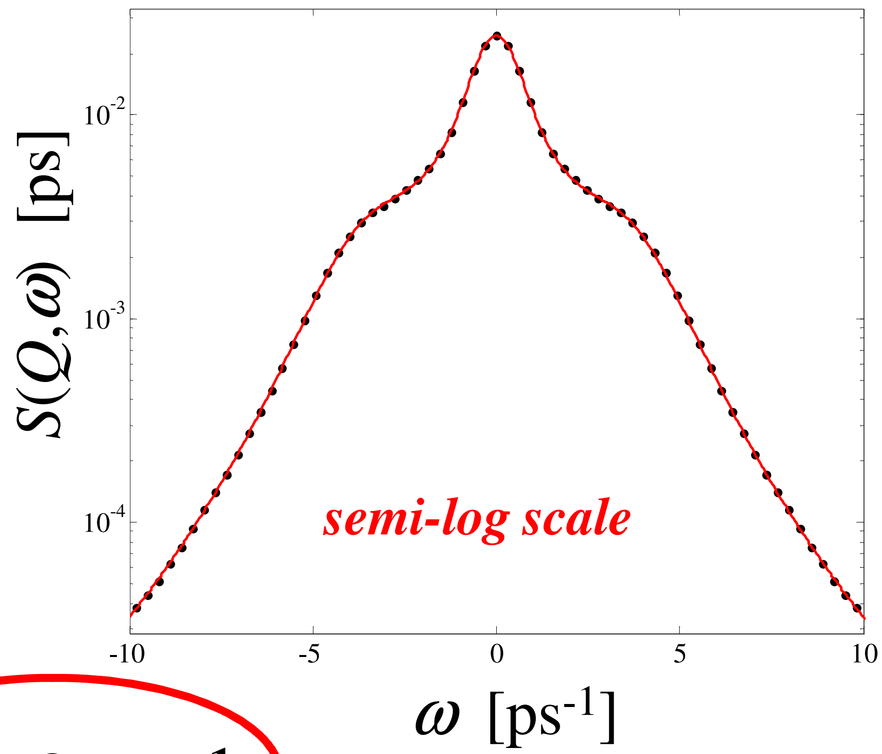
Modello viscoelastico

$$\frac{\tilde{F}(z)}{F(0)} = \frac{1}{z + \dfrac{\langle \omega^2 \rangle}{z + \tilde{M}_2(z)}} = \sum_{k=1}^{4} \frac{I_k}{z - z_k}$$

Fit and its components



MD data and global fit



Q = 3 nm^{-1}

2 Real modes + 2 Complex modes (1 CC pair)

L’importanza di guardare più correlazioni