Dinamica di singola molecola (self)

Funzione intermedia di scattering:

$$F_{self}(\boldsymbol{Q},t)=\int d\boldsymbol{r}\; e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}}\, G_{self}(\boldsymbol{r},t)=$$

$$=\int d\boldsymbol{r}\; e^{i\boldsymbol{Q}\cdot\boldsymbol{r}}\,\frac{1}{N}\int d\boldsymbol{r}_1 \sum_{\alpha}\left\langle \delta(\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{R}_\alpha(0))\;\delta(\boldsymbol{r}_1+\boldsymbol{r}-\boldsymbol{R}_\alpha(t))\right\rangle=$$

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

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

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

Dinamica di singola molecola (self)

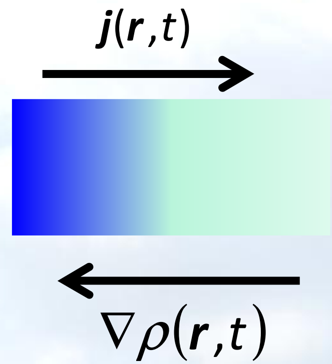
All'equilibrio le particelle sono in media distribuite in modo uniforme nel fluido, ma cosa accade se a causa di fluttuazioni spontanee si crea una disomogeneità spaziale a livello microscopico? Disomogeneità spaziali danno luogo a correnti di particelle:

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

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:

$$\boldsymbol{j}(\boldsymbol{r},t)=-D\,\nabla\rho(\boldsymbol{r},t)$$ **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:

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

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:

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

$$\textit{Per ogni singola particella vale dunque:}$$

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

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

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

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

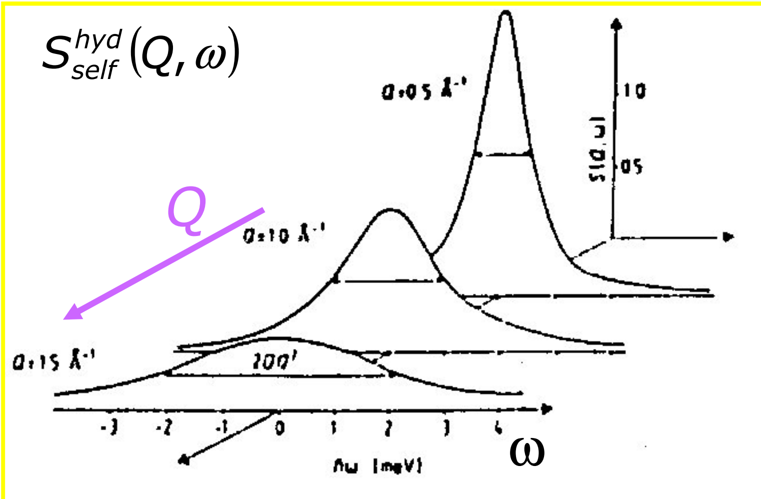
Il fattore di struttura dinamico in regime diffusivo

Facendo la trasformata di Fourier temporale si ottiene:

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

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

Lorentziana (normalizzata a 1) di semilarghezza DQ^2



Funzione di autocorrelazione della velocità

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

$$F_s(\boldsymbol{Q},t)=\left\langle \rho_\alpha^{\,*}(\boldsymbol{Q},0)\rho_\alpha(\boldsymbol{Q},t)\right\rangle$$
$$\dot{F}_s(\boldsymbol{Q},t)=\left\langle \rho_\alpha^{\,*}(\boldsymbol{Q},0)\dot{\rho}_\alpha(\boldsymbol{Q},t)\right\rangle$$
$$\ddot{F}_s(\boldsymbol{Q},t)=\left\langle \rho_\alpha^{\,*}(\boldsymbol{Q},0)\ddot{\rho}_\alpha(\boldsymbol{Q},t)\right\rangle=-\left\langle \dot{\rho}_\alpha^{\,*}(\boldsymbol{Q},0)\dot{\rho}_\alpha(\boldsymbol{Q},t)\right\rangle=$$
$$=-\left\langle -iQv_{\alpha,z}(0)e^{-iQ\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\alpha(0)}\left(iQv_{\alpha,z}(t)e^{iQ\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\alpha(t)}\right)\right\rangle=-Q^2\left\langle v_{\alpha,z}(0)e^{-iQ\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\alpha(0)}v_{\alpha,z}(t)e^{iQ\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{R}_\alpha(t)}\right\rangle$$

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

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

Lo spettro della VACF è

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

Come tutte le funzioni di autocorrelazione *Z*(*t*) ammette uno sviluppo in esponenziali e *Z*(*ω*) in Lorentziane generalizzate.