LEZ 18

"Introduzione ai processi dinamici in Soft Matter"

Durante il corso abbiamo principalmente descritto proprietà termodinamiche, statiche o stazionarie dei sistemi Soft Matter.
La dinamica è stata introdotta solo nel caso dell'equazione del moto Browniano e in modo descrittivo per i processi di rilassamento presenti nei vetri.
La descrizione teorica rigorosa dei processi dinamici nei liquidi è complessa dovendo descrivere sistemi a molti corpi interagenti con forze complesse. Questo compito diventa ancora più difficile nei liquidi aggregati e nella Soft matter.
Le teorie che affrontano la dinamica si possono suddividere in due grandi categorie
- Teorie di singola Particella
  Il modello teorico del moto Browniano rappresenta il prototipo di questa categoria di teorie.

- Teorie collettive macroscopiche
  Le teorie idrodinamiche sono un esempio particolarmente rilevante di questo approccio. In questi modelli si rinuncia alla descrizione microscopica per poter descrivere i processi dinamici su scale spaziali relativamente grandi e tempi lunghi.

Esiste inoltre una teoria generale, "Mori-Zwanzig" in grado di riconciliare i diversi modelli dinamici in una unica cornice fisico-matematica.

Data la complessità intrinseca dei processi dinamici nei sistemi Soft Matter è quasi impossibile formulare modelli che partono da principi primi.
Tipicamente si deve selezionare le variabili rilevanti al problema e al sistema in esame, trattando tutte le altre con parametri medi, in maniera analoga a come abbiamo visto nel trattare il moto Browniano.
Una ridefinizione rigorosa di questo modello è rappresentato dall' Equazione di Langevin

Si considera una particella soggetta a forze di tipo "sistematico" e "casuale". Un caso reale può essere quello di una particella colloidale immersa in un solvente; tuttavia questa equazione può essere utilizzata in altri sistemi in cui la separazione tra forze è possibile.

$$m \frac{d}{dt} \underline{v}(t) = \underbrace{- \xi \underline{v}(t) + \underline{F}(\underline{r})}_{\text{forze sistematiche}} + \underbrace{\underline{\theta}(t)}_{\text{casuale}}$$

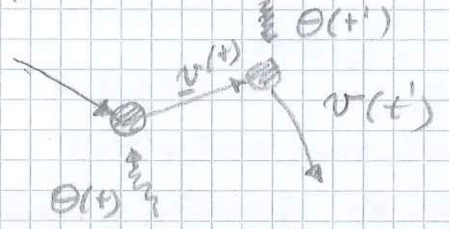
si hanno
- forze di tipo viscoso, $\xi \underline{v}$;
- " esterne, $\underline{F}$, ad esempio gravitazionale
- " "Random", $\underline{\theta}$, tipicamente forze dovute a eventi casuali tipo urti, fluttuazioni

Le forze sistematiche agiscono in maniera continua sulla particella, mentre quelle casuali in maniera impulsiva. Dato che per $\underline{\theta}(t)$ non è possibile esprimere una funzione si definisce questa proprietà tramite gli andamenti medi:

$$\langle \theta_i(t) \rangle = 0$$

$$\underline{\theta} \equiv (\theta_x, \theta_y, \theta_z) \qquad \langle \theta_i(t)\, \theta_j(t') \rangle = 2\theta_0\, \delta_{ij}\, \delta(t-t')$$

Queste espressioni definiscono la natura di interazione e degli "urti" che la particella subisce. Ovvero l'effetto medio della forza è nullo e non c'è correlazione tra due urti successivi.



L'intensità e direzione tra due urti è casuale, ovvero $\underline{\Theta}(t)$ e $\underline{\Theta}(t')$ sono due variabili indipendenti e casuali.

L'eq. di Langevin è un'equazione differenziale stocastica, ovvero le variabili non possono essere calcolate come valori esatti ma devono essere valutate nelle loro probabilità di distribuzione. Potremmo scrivere un'equazione che descrive l'evoluzione della distribuzione di probabilità, $P(\underline{R}, t)$, questa rappresenterebbe una formulazione più generale e corretta. Questo viene fatto tramite la teoria ed equazione di FOKKER-PLANK. Qui non tratteremo questa teoria che possono essere trovate nei testi di approfondimento.

Vorrei ricordare che sotto particolari approssimazioni si trova che la $P(\underline{R}, t)$ è regolata da una semplice equazione di diffusione:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\underline{R}, t) = D \nabla^2 P(\underline{R}, t)$$

dove $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

operatore di Laplace

Calcoliamo la soluzione dell'eq. di Langevin nel caso che $\underline{F} \equiv 0$, ovvero non ci siano forze esterne sulla particella.

La soluzione formale è

$$\underline{v}(t) = \underline{v}(0)\, e^{-\frac{\xi}{m}t} + \frac{1}{m}\int_0^t e^{-\frac{\xi}{m}(t-t')}\, \theta(t')\, dt'$$

(soluzione omogenea) (soluzione particolare)

Si vede come i valori medi di questa siano nulli, come atteso.

calcoliamo le <u>correlazioni di velocità</u>.

$$\langle v(0)\cdot v(t)\rangle = \langle v^2(0)\rangle\, e^{-\xi' t} + \frac{1}{m^2}\int_0^t dt'\, e^{-\xi'(t-t')} \langle \underline{v}(0)\cdot \underline{\theta}(t')\rangle$$

dove $\xi' \equiv \frac{\xi}{m}$ e $\langle \underline{v}(0)\cdot \underline{\theta}(t')\rangle \equiv 0$, questa relazione deriva dall'ipotesi che $\langle \underline{\theta}(0)\cdot \underline{\theta}(t)\rangle = 2\theta_0\,\delta(t)$ che i termini stocastici siano δ correllati, ovvero di tipo Markoffiano.

Si trova quindi:

$$\langle v(0)\, v(t)\rangle = \frac{3kT}{m}\, e^{-\xi' t}$$

dove abbiamo usato il principio di equipartizione dell'energia $\langle v^2(0)\rangle = \frac{3kT}{m}$

Colleghiamo la velocità alle posizioni per ritrovare i parametri di diffusione.

La coordinata $\underline{R}(t)$ della particella è

$$\Delta R(t) = R(t) - R(0) = \int_0^t \underline{v}(t')\, dt'$$

quindi lo spostamento quadratico medio

$$\langle \Delta R^2(t)\rangle = \int_0^t dt'' \int_0^t dt'\, \langle \underline{v}(t')\cdot \underline{v}(t'')\rangle$$

LEZ 18

Si dimostra per le proprietà di invarianza traslazionale nel tempo ovvero

$$\langle v(t')\, v(t'')\rangle = \langle v(0)\, v(t''-t')\rangle$$

e altre proprietà (vedi Berne & Pecora pag 86)

che

$$\langle \Delta R^2(t)\rangle = 2\int_0^t dt'\,(t-t')\,\langle v(0)\, v(t')\rangle$$

Sostituendo l'espressione di $\langle v(0)\, v(t')\rangle$ trovata e integrando si trova

$$\langle \Delta R^2(t)\rangle = \frac{6\,kT}{\xi}\,t - 6\,\frac{kT\,m}{\xi^2}\left[1 - e^{-\frac{\xi}{m}t}\right]$$

Si trova quindi un'espressione diversa per il moto Browniano che è valida per ogni t

In particolare per $t \ll \frac{m}{\xi}$

$$\langle \Delta R^2\rangle = \frac{3\,kT}{m}\,t^2 = \langle v^2\rangle\, t^2$$

che rappresenta il moto di una particella libera che si muove soggetta ad una forza costante

Per $t \gg m/\xi$

$$\langle \Delta R^2\rangle \simeq \frac{6\,kT}{\xi}\,t - \frac{6\,kT\,m}{\xi^2} =$$

$$= 6\,D\,t - \text{cost.}$$

con $D = \frac{kT}{\xi}$ coefficiente di diffusione di Einstein.

Si derivano dall' eq. di Langevin due altre relazioni importanti:

Per $t \gg m/\xi$ si può dimostrare che nel limite $t \to \infty$

1) $$\langle \Delta R^2(t) \rangle \simeq 2t \int_0^\infty dt' \langle v(0) v(t') \rangle$$

che unito al risultato precedente da

$$6 D t = 2t \int dt' \langle v(0) v(t') \rangle$$

quindi

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt' \langle v(0) v(t') \rangle$$

<u>formula di Green-Kubo</u>

2) Possiamo esprimere le autocorrelazioni di $\underline{v}$ allo stesso tempo come

$$\langle v(t)^2 \rangle = \langle v(0)^2 \rangle e^{-2\xi' t} + \frac{1}{m^2} \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \, e^{-\xi'(2t - t' - t'')} \langle \theta(t') \theta(t'') \rangle$$

poichè $\langle \theta(t') \theta(t'') \rangle = 2\theta_0 \delta(t' - t'')$, per $t \to \infty$

$$\langle v(t)^2 \rangle \simeq \frac{3\theta_0}{m^2 \xi}$$

ma sappiamo anche che

$$\langle v(t)^2 \rangle = \frac{3kT}{m}$$

quindi $$m k T \xi = \theta_0$$

Questo rappresenta una espressione del teorema di Fluttuazione-Dissipazione