

Appunti fisica dei liquidi

Lorenzo Monacelli

31 maggio 2015

Indice

1	Introduzione - Equazione di Van der Walls	3
2	Distribuzione radiale	7
2.1	Definizione empirica	7
2.2	Definizione in meccanica statistica	8
2.3	Potenziale delle forze medie	10
2.4	Energia interna	12
2.5	Pressione	14
2.6	Fluttuazioni del sistema	16
2.7	Caso di sfere dure	22
2.8	Calcolo della $g(r)$	25
2.9	Misurazione sperimentale della $g(r)$	26
2.9.1	Teoria dello scattering	27
2.10	Equazioni di Ornstein-Zernike	33
2.10.1	Chiusura di Percus-Yavick per le sfere dure	35
3	Energia libera e dinamica dei fluidi	39
3.1	Energia libera	39
3.1.1	Energia libera in un solido	42
3.2	Espanzione del modello	43
3.3	Disuguaglianze della funzione di partizione	44
3.4	Esistenza dello stato liquido	49
3.4.1	Equazione di Clausius-Capleyron	52
3.5	Evoluzione del sistema instabile	53
3.6	Evoluzione temporale nei sistemi instabili	55
3.6.1	Evoluzione nello stato metastabile	58
3.7	Colloidi	60
3.8	Polimerizzazione all'equilibrio	62
3.9	Particelle con siti attrazione	70
4	Dinamica dei fluidi	75
4.1	Funzione di correlazione	76
4.2	Funzione di correlazione delle velocità	79
4.2.1	Funzione di correlazione delle velocità per le sfere dure	81
4.2.2	Moto browniano	85
4.2.3	Moto browniano in una buca armonica	87
4.2.4	Raffinamenti della funzione di autocorrelazione della velocità	89

4.3	Correlazione di funzioni spaziali	90
4.3.1	Correlazione della densità	92
4.4	Risposte a perturbazioni esterne	95
4.4.1	Caso statico	96
4.4.2	Perturbazioni generiche	97
4.4.3	Mobilità	98
4.4.4	FLuid carico	99
4.5	Limite idrodinamico	100
4.5.1	Conservazione dell'energia	103
4.6	Dinamica a basse lunghezze d'onda	106
4.6.1	Dinamica della corrente trasversa	114
4.7	Modello macroscopico dello stress	116
5	Teoria di Mori-Zwanzig	118
5.1	Evoluzione delle funzione di correlazione	118
5.2	Evoluzione densità e corrente	124
5.3	Transizione vetrosa	126
5.4	Correlazione di densità per transizioni vetrosi	130
5.5	Modello per la funzione di memoria	132
5.6	Confronto con i dati sperimentali	139
5.6.1	Vetri per interazione e volume escluso	142
5.7	Entropia configurazionale	142
5.7.1	Random energy model	147
5.8	Invecchiamento	149
5.8.1	Entropia fuori equilibrio	154

Capitolo 1

Introduzione - Equazione di Van der Waals

Abbiamo bisogno di un'attrazione tra le molecole affinché il sistema possa formare uno stato liquido. La teoria di Van der Waals permette di prevedere la formazione di uno stato liquido attraverso un'equazione di stato molto semplice:

$$P = \frac{Nk_bT}{V - V_0} - a\frac{N^2}{V^2}$$

Dove V_0 rappresenta il volume occupato fisicamente dalle particelle del gas, e a è un parametro che rappresenta l'attrazione tra due atomi. Il contributo di attrazione è importante solo a basse temperature, quando l'equazione di stato diventa un polinomio cubico in V : c'è la possibilità di formare uno stato liquido.

C'è una specifica temperatura in cui il grafico $P(V)$ ha un flesso a tangente orizzontale, questa temperatura particolare è detta temperatura critica (T_c).

Se prepariamo un sistema a temperatura minore di T_c possiamo avere miscele di gas e liquido (separate se abbiamo un potenziale come la gravità che mi separa le due fasi, altrimenti sono miscelate).

Discuteremo come evolve il sistema se ci mettiamo in questa situazione. Se il sistema ha $T > T_c$ c'è sempre una sola fase (indipendentemente da V). Questa fase è il fluido. Vice versa se siamo sotto la temperatura liquida, al variare di V possiamo indurre una transizione di fase, lo stato in questa condizione è liquido.

La temperatura critica è importante perché il sistema si comporta in modo molto strano. È molto difficile da visualizzare, in questo punto abbiamo un sistema frattale, con ordine a lungo raggio. Calcoliamo la temperatura critica per il modello di van der Waals.

Il punto critico è quello per cui la curva presenta un flesso a tangente orizzontale.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{T_c} = 0 \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

Da queste equazioni possiamo ricavare la temperatura critica. Facciamo un piccolo cambio di variabili:

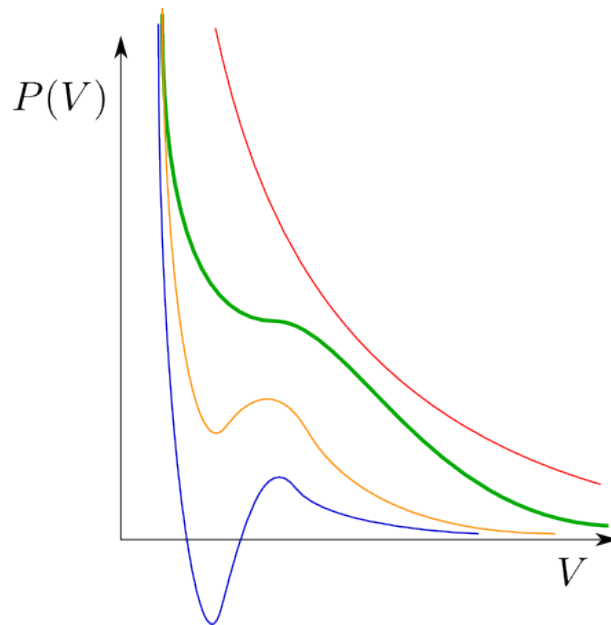


Figura 1.1: Curve di Van der Waals nel piano di Capleyron per differenti temperature. In verde la curva che rappresenta la temperatura critica

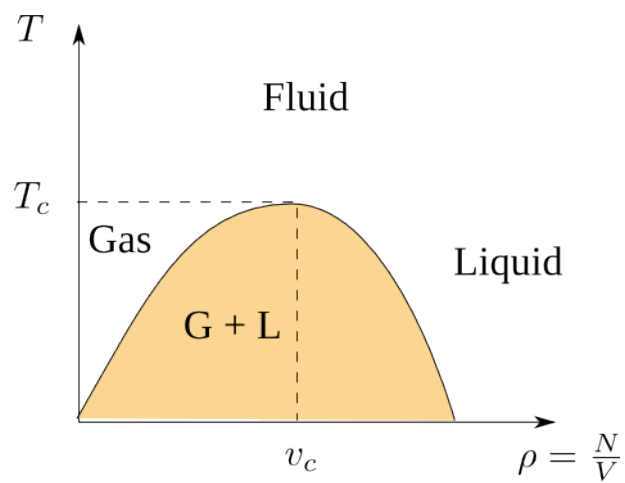


Figura 1.2: Grafico che rappresenta nello spazio P vs ρ a quali regioni corrispondono le varie fasi del sistema.

$$v = \frac{V}{N} \quad v_0 = \frac{V_0}{N}$$

$$P = \frac{k_B T}{v - v_0} - \frac{a}{v^2}$$

$$\frac{\partial P}{\partial v} = -\frac{k_b T}{(v - v_0)^2} + \frac{2a}{v^3} = 0$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} = \frac{2k_b T}{(v - v_0)^3} - \frac{6a}{v^4} = 0$$

Il sistema deve soddisfare tutte queste equazioni.

$$\frac{k_B T}{(v - v_0)^2} = \frac{2a}{v^3}$$

$$\frac{2}{v - v_0} \frac{2a}{v^3} - \frac{6a}{v^4} = 0$$

$$4av = 6a(v - v_0)$$

$$2v = 6v_0$$

$$v = 3v_0$$

Secondo la teoria di van der Waals il volume critico è tre volte il volume occupato dalle particelle.

$$k_b T = \frac{2a}{27v_0^3} (4v_0^2) = \frac{8a}{27v_0}$$

Se mettiamo queste condizioni nell'equazione di van der Waals si ottiene la pressione critica:

$$P_c = \frac{1}{27} \frac{a}{v_0^2}$$

Se si misura il punto critico sperimentalmente abbiamo accesso sia al volume v_0 che al parametro di interazione a . Possiamo introdurre unità della pressione critica, volume critico e temperatura critica, l'espressione dell'equazione di Van der Waals è la stessa per tutti i gas.

$$\pi = \frac{P}{P_c} = \left(\frac{k_b T}{v - v_0} - \frac{a}{v^2} \right) \frac{27v_0^2}{a}$$

$$\pi = \frac{27v_0^2 K_b T}{a(v - v_0)} - \frac{27v_0^2}{v^2}$$

$$\phi = \frac{v}{v_0}$$

$$\pi = \frac{27v_0^2 \theta}{a(v - v_0)} \frac{8a}{27v_0} - \frac{27}{\phi^2}$$

$$\theta = \frac{T}{T_c}$$

$$\pi = \frac{8\theta}{\phi - 1} - \frac{27}{\phi^2}$$

Abbiamo ottenuto un'equazione che non contiene più né a né v_0 . Se misuriamo un sistema in queste variabili tutti i gas si comportano nello stesso modo. L'equazione di Van der Waals riscritta è un'unica equazione di stato. Tantissimi gas soddisfano questa equazione. È una teoria molto buona.

Capitolo 2

Distribuzione radiale

La quantità centrale nella teoria dei liquidi è la radial distribution function. Se parliamo di un gas ideale le particelle non sono correlate nello spazio. Conoscere la posizione di un atomo non cambia le probabilità delle posizioni degli altri atomi. Nei cristalli abbiamo la situazione opposta, se sappiamo la posizione di pochi atomi, conosciamo la posizione di tutti gli atomi (con le fluttuazioni termiche ci sarà una piccola incertezza).

Nei gas non sappiamo nulla, in cristallo tutto. Liquidi o gas densi sono condizioni mediane. C'è un qualche ordine locale, ma disordine totale a grandi distanze. Dobbiamo trovare un modo di quantificare l'ordine del sistema: Qual è la probabilità di trovare particelle in un punto dello spazio se sappiamo che c'è una particella nell'origine? Se rispondiamo alla domanda sappiamo tutte le informazioni strutturali del liquido. Questa quantità è chiamata *radial distribution function*, ed è indicata con il simbolo $g(r)$.

Conoscendo questa funzione possiamo ricavare tutta la termodinamica del sistema. Possiamo trovare quali equazioni soddisfa della funzione $g(r)$ le cui soluzioni ci danno informazioni strutturali. L'obiettivo finale è quello di predire quale sarà la struttura del liquido (sapendo che tipo di interazione c'è tra gli atomi). Tutta la statica di un fluido è data dalla $g(r)$.

2.1 Definizione empirica

Assumiamo sistemi isotropi nello spazio. Tutto quello che faremo vale per atomi, non molecole. Anche se si può sempre generalizzare definendo le quantità $g_{AA}(r)$ $g_{BA}(r)$ $g_{BB}(r)$, per molecola biatomica di atomi A B .

Vicino al punto critico $g(r)$ diventa una legge di potenza (c'è ordine a distanza grande)¹. Questo implica che c'è una situazione ordinata anche a grande distanza, poiché nella legge di potenza non è definita una scala del sistema (come c'è invece in una legge esponenziale).

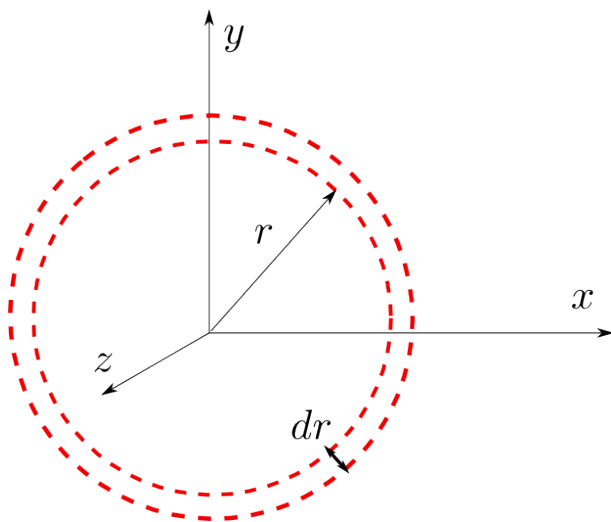
$$e^{-\frac{r}{\xi}}$$

$$r^{-\alpha}$$

¹Van der Waals lo predice correttamente anche se non indovina correttamente l'esponente

Bisogna capire quanto l'ordine si propaga nello spazio. Oggi, per tutti i potenziali radiali, è possibile trovare la struttura del sistema con metodi analitici (che però devono essere risolti numericamente).

Definiamo una quantità $n(r)$. Se abbiamo una particella nell'origine vogliamo sapere quante particelle sono incluse in un guscio ad una certa distanza r dall'origine.



La funzione $g(r)$ può essere definita come il rapporto tra $n(r)$ è la stessa quantità calcolata per il gas ideale:

$$g(r) = \frac{n(r)}{n^{ig}(r)}$$

In questo modo se $g(r)$ è 1 abbiamo la stessa struttura del gas ideale (completo disordine).

Quante particelle si trovano in un gas ideale?

$$n^{ig}(r) = \rho dV$$

$$n(r) = 4\pi r^2 \rho dr g(r)$$

$g(r)$ non può essere negativo. Quando $g(r)$ diventa più alto di 2.6 in genere il sistema cristallizza (legge empirica).

Immaginiamo qual è la forma di $g(r)$ di un fluido di sfere dure e di cristalli (Figura 2.1).

Questa natura oscillatoria di $g(r)$ in genere è sempre vera (anche se non è detto che il periodo di oscillazione sia σ).

2.2 Definizione in meccanica statistica

Definiamo la $g(r)$ in modo formalmente quantitativo per collegarla alla meccanica statistica.

La probabilità di trovare le particelle nelle posizioni r_1 r_2 e r_n è data da:

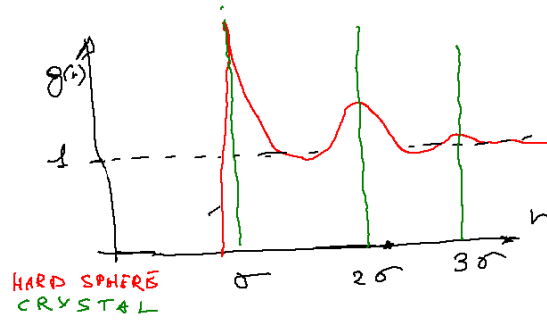


Figura 2.1: Forma della distribuzione $g(r)$ per un potenziale a sfere dure.

$$f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \frac{e^{-\beta V(r_1, \dots, r_n)}}{\lambda^{3N} N! Q_N}$$

$$Q_N = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \underbrace{\int e^{-\beta V(\vec{r}_1, \dots, r_n)} dr_1 \dots dr_n}_Z$$

$$f(r_1, \dots, r_n) = \frac{e^{-\beta V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)}}{Z_N}$$

Il momento p non entra mai nella nostra descrizione². Definiamo le probabilità di trovare la particella 1 in una determinata posizione:

$$\rho^{(1)}(r_1) = \int \frac{e^{-\beta V(1, \dots, N)} d2 \dots dN}{Z_N}$$

La particella 1 deve essere in r_1 e integriamo su tutte le altre particelle. Per ottenere la probabilità di avere *qualunque* particella nella posizione r_1 occorre moltiplicare tutto per N quindi:

$$\rho^{(1)}(r_1) = \frac{N}{Z_N} \int e^{-\beta V} d2 \dots dN$$

Possiamo anche definire qual è la probabilità di trovare una partitù in r_1 e un'altra in r_2 , in questo caso il numero possibili di scambi sono N per r_1 e $N-1$ per r_2 :

$$\rho^{(2)}(1, 2) = \frac{N(N-1)}{Z_N} \int e^{-\beta V(1, 2, \dots, N)} d3 \dots dN$$

Definiamo la quantità $g(1, 2)$ come la probabilità normalizzata:

$$g(1, 2) = \frac{\rho^{(2)}(1, 2)}{\rho^{(1)}(1)\rho^{(2)}(2)}$$

²Questo avviene poiché siamo in fisica classica e abbiamo già integrato sui momenti ottenendo il fattore λ , se volessimo considerare effetti quantistici questo non è più vero poiché momento e posizione possono essere accoppiati.

Se il sistema è isotropo questa funzione dipende solo dalla distanza relativa tra le due particelle:

$$g(r) = \frac{\rho^{(2)}(|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|)}{\rho^2}$$

Questa è la definizione per un sistema isotropo omogeneo della funzione $g(r)$. Non ci sono punti speciali nello spazio (simmetria traslazionale).

Possiamo ripetere questo calcolo usando l'insieme gran canonico.

$$f(1, 2, \dots, N; N)$$

Il numero di particelle ora non è più fissato, e può fluttuare. La densità di probabilità di avere un sistema con esattamente N particelle nelle posizioni $1, 2, \dots, N$ è:

$$f(1, 2, \dots, N; N) = \frac{e^{\beta\mu N} e^{-\beta V(1, \dots, N)}}{\lambda^3 N! \mathcal{Z}_{GC}}$$

$$z = \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}$$

Dove z è detta *activity*.

$$f(1, \dots, N; N) = \frac{z^N e^{-\beta V}}{N! \mathcal{Z}_{GC}}$$

La probabilità di avere N particelle in qualunque posizione del sistema è data da:

$$P(N) = \frac{z^N \mathcal{Z}_N}{N! \mathcal{Z}_{GC}}$$

Dove la funzione di partizione canonica esce dall'integrale fatto su tutte le posizioni (non ci sono informazioni su dove si trovano le particelle)

Ora possiamo definire ancora $\rho^{(1)}$. Bisogna fare attenzione a mediare su tutti i possibili N , poiché N non è fissato.

$$\rho^{(1)}(1) = \frac{1}{\mathcal{Z}_{GC}} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{N z^N}{N!} \int e^{-\beta V} d2 \dots dN$$

La densità nel gran canonico, di fatto, è la media su N della densità nel canonico.

$$\rho^{(2)}(1, 2) = \frac{1}{\mathcal{Z}_{GC}} \sum_{N=1}^{\infty} \frac{N(N-1)z^N}{N!} \int e^{-\beta V} d3 \dots dN$$

2.3 Potenziale delle forze medie

Vediamo un esempio pratico di come si può usare la $g(r)$ per trovare informazioni sul sistema: Date due particelle a distanza r , qual è la forza media che il fluido esercita su di loro?

Se guardo una sola particella, questa particella non risente di alcuna forza media da parte del fluido per la condizione di isotropia del materiale. Se però

fissiamo la posizione di due particelle, questo rompe la simmetria di isotropia dello spazio. Ci può essere una direzione in cui non ci sono molecole di fluido (tra le due particelle che stiamo fissando, se non c'è spazio) e quindi gli urti non avvengono più in modo isotropo; si crea una forza di interazione anche in assenza di un potenziale di interazione.

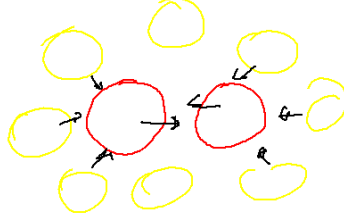


Figura 2.2: Interazione dovuta alla rottura della simmetria nel considerare una coppia di particelle

Vediamo formalmente tutto questo:

$$\langle F_1 \rangle = \langle -\vec{\nabla}_1 V \rangle$$

$$\langle \vec{F}_1 \rangle = \frac{\int -\vec{\nabla}_1 V e^{-\beta V} d\mathbf{3} \cdots dN}{\int e^{-\beta V} d\mathbf{3} \cdots dN}$$

Questa è la forza media che agisce sulla particella 1 fissate le posizioni delle particelle 1 e 2.

$$\vec{\nabla}_1 e^{-\beta V} = -\beta \vec{\nabla}_1 V e^{-\beta V}$$

$$\langle \vec{F}_1 \rangle = \frac{1}{\beta} \frac{\int \vec{\nabla}_1 e^{-\beta V} d\mathbf{3} \cdots dN}{\int e^{-\beta V} d\mathbf{3} \cdots dN}$$

$$\langle \vec{F}_1 \rangle = \frac{\vec{\nabla}}{\beta} \frac{\int e^{-\beta V} d\mathbf{3} \cdots dN}{\int e^{-\beta V} d\mathbf{3} \cdots dN}$$

$$\langle F_1 \rangle = \frac{1}{\beta} \vec{\nabla}_1 \ln \left[\int e^{-\beta V} d\mathbf{3} \cdots dN \right]$$

$$\langle F_1 \rangle = \frac{1}{\beta} \nabla_1 \ln \left[\frac{\int e^{-\beta V} d\mathbf{3} \cdots dN}{Z_N} \frac{N(N-1)Z_N}{N(N-1)} \right]$$

$$\langle F_1 \rangle = \frac{1}{\beta} \nabla \ln \left[\rho^{(2)}(1,2) \frac{Z_N}{N(N-1)} \right]$$

Possiamo spezzare il logaritmo come una somma, e poiché Z e N non dipendono dalla posizione della particella 1 quel termine si cancella facendo la derivata:

$$\langle \vec{F}_1 \rangle = \frac{1}{\beta} \vec{\nabla} \ln \rho^{(2)}(1, 2)$$

Possiamo moltiplicare e dividere per ρ medio all'interno del logaritmo (tanto è indipendente da 1):

$$\langle \vec{F} \rangle = \frac{1}{\beta} \vec{\nabla}_1 \ln g(r)$$

Possiamo definire un potenziale efficace di interazione che descrive questa forza. Questo potenziale è detto *mean force potenzial* (potenziale delle forze medie):

$$-\nabla_1 \Phi^{MF}(1, 2) = \frac{1}{\beta} \nabla_1 \ln g(r)$$

$$g(r) = e^{-\beta \Phi^{MF}(r)}$$

Con questo potenziale è possibile riscrivere la $g(r)$ come esponenziale di questo potenziale efficace. Se conosciamo la $g(r)$ possiamo calcolare il potenziale effettivo. In tutti gli studi successivi possiamo prendere questo potenziale di interazione. Studiare due particelle all'interno del liquido è esattamente la stessa cosa di studiare due particelle nel vuoto, che interagiscono tra di loro con un potenziale di interazione proprio pari a Φ^{MF}

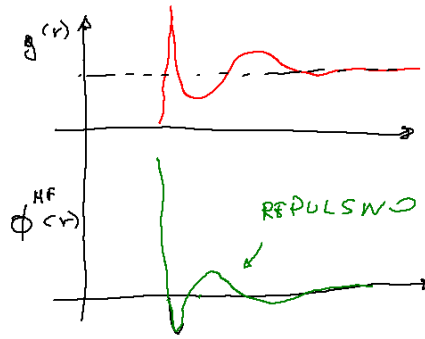


Figura 2.3: Esempio di potenziale per le sfere dure.

2.4 Energia interna

Assumiamo che il potenziale di interazione sia dovuto solo all'interazione di coppia tra particella:

$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \sum_{i,j} v(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$$

Stiamo trascurando completamente l'effetto dei singoli elettroni, concentrando tutta l'interazione nel nucleo dell'atomo. La presenza di altre particelle potrebbe modificare i potenziali elettronici e quindi modificare l'interazione tra due corpi (in questo caso il potenziale non si potrebbe più scrivere come una somma di potenziali di coppie). Assumiamo che questo non avvenga e che quindi l'interazione di due corpi non sia influenzata dalla presenza di altri corpi nelle immediate vicinanze. Assumiamo di avere due particelle:

$$n(r)dr = 4\pi r^2 g(r) \rho dr$$

Questa particella va ad interagire con un potenziale $v(r)$. L'energia totale sarà data da:

$$E = \int dr \underbrace{4\pi r^2 g(r) \rho}_{n(r)} v(r) = 4\pi \rho \int_0^\infty dr g(r) v(r) r^2$$

Questa rappresenta l'energia della particella 1. L'energia per ciascuna particella nel sistema è data da:

$$\frac{E}{N} = \frac{N}{2} \underbrace{E_i}_{E_{tot}} \frac{1}{N} = \frac{E_i}{2}$$

Il fattore $\frac{1}{2}$ nasce dal fatto che nel calcolare l'energia di tutto il sistema non dobbiamo contare due volte l'energia dovuta dall'interazione della particella i con la particella j , essendo interazioni di coppie. Questo è la spiegazione qualitativa di come la $g(r)$ è collegata all'energia. Lo stesso calcolo può essere fatto in modo più formale usando le regole della meccanica statistica.

L'energia per particella deve essere calcolata come:

$$\begin{aligned} \frac{E}{N} &= \frac{1}{N} \int \frac{d1 \cdots dN V(r_1, \dots, r_n) e^{-\beta V}}{Z} \\ V(r_1, \dots, r_n) &= \sum_{i,j} v(r_i, r_j) \\ \frac{E}{N} &= \frac{1}{NZ} \int \frac{d1 \cdots dN}{2} \sum_{i,j \ i \neq j} v(i, j) e^{-\beta V} \end{aligned}$$

Bisogna fare attenzione a non contare due volte la stessa particella (ecco il perché di quel diviso 2). Possiamo immaginare di riscrivere la sommatoria fissando il potenziale tra le particelle 1 e 2, e poi sommando su tutte le possibili permutazioni degli indici (invece di sommare sulle particelle, di modo che 1 e 2 rappresentino tutte le particelle differenti).

$$\int d1 \cdots dN v(1, 2) e^{-\beta V}$$

In questo modo riconosciamo che gli integrali della somma sono tutti uguali, dobbiamo solo contare il numero di permutazioni. All'indice 1 possiamo assegnare tutte le particelle (N), all'indice 2 possiamo assegnare tutte le particelle tranne quella già assegnata alla 1 ($N-1$). Quindi il numero di tutte le possibili permutazioni è $N(N-1)$.

$$\begin{aligned}\frac{E}{N} &= \frac{N(N-1)}{2NZ} \int d1 \cdots dN v(1,2) e^{-\beta V} \\ &= \frac{N(N-1)}{2NZ} \int d1 d2 v(1,2) \int d3 \cdots dN e^{-\beta V}\end{aligned}$$

Possiamo riconoscere la funzione di correlazione:

$$\frac{E}{N} = \frac{1}{2N} \int d1 d2 v(1,2) n^{(2)}(1,2)$$

Se il sistema è isotropo possiamo scrivere $n^{(2)}$ come la densità:

$$\frac{E}{N} = \frac{\rho^2}{2N} \int d1 d2 g(1,2) v(1,2)$$

Se il sistema è omogeneo la g è funzione radiale e questo termine diventa esattamente³:

$$\frac{E}{N} = \frac{1}{2} \underbrace{\frac{V}{N}}_{\frac{1}{\rho}} \rho^2 \int v(r) g(r) 4\pi r^2 dr$$

Se conosciamo la $g(r)$ siamo in grado di calcolare l'energia interna del sistema.

2.5 Pressione

Per poter legare l'espressione della pressione alla $g(r)$ occorre prima dare una definizione rigorosa della pressione. Possiamo collegare la pressione esattamente alle configurazioni del sistema. Partiamo dalla definizione termodinamica: La pressione può essere definita attraverso l'energia libera:

$$P \doteq - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

$$F = -k_B T \ln Q_N$$

Conoscere la funzione di partizione canonica Q_N permette di calcolare la pressione:

$$Q_N = \frac{1}{\lambda^3 N!} \int dr_1 \cdots dr_n e^{-\beta V(r_1, \dots, r_n)}$$

Definiamo un nuovo set di variabili:

$$\vec{r}_1 = \vec{\xi}_1 L \quad L = V^{\frac{1}{3}}$$

Queste sono le variabili scalate sul volume. Sono quantità adimensionali. Questa scelta serve per esplicitare semplicemente la dipendenza dal volume

³Poiché il sistema isotropo possiamo e introdurre la variabile $\vec{r} = \vec{r}_2 - \vec{r}_1$, e integrare in \vec{r}_1 e \vec{r} . Ora l'integrando è indipendente da \vec{r}_1 (è funzione solo di \vec{r}), quindi integrando su tutto \vec{r}_1 otteniamo proprio V . Inoltre per passare a integrare in coordinate sferiche bisogna moltiplicare per lo jacobiano ($4\pi r^2$).

$$Q_n = \frac{V^n}{\lambda^3 N!} \int d\xi_1 \cdots d\xi_n e^{-\beta V(\xi_1, \dots, \xi_n)}$$

Questa è la nostra funzione di partizione.

$$P = k_B T \frac{1}{Q_N} \frac{\partial Q_n}{\partial V}$$

$$P = \frac{k_B T}{Q_N} \left[\frac{NV^{N-1}}{\lambda^3 N!} \int d\xi_1 \cdots d\xi_n e^{-\beta V} + \frac{V^N}{\lambda^3 N!} \int_{-1}^1 d\xi_1 \cdots d\xi_n (-\beta) \frac{\partial V_{pot}}{\partial V_{ol}} e^{-\beta V} \right]$$

$$P = \frac{k_B T N}{V} - \left\langle \frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle$$

L'ultimo integrale diviso la funzione di partizione è la media della derivata del potenziale rispetto al volume. Questa espressione è molto importante, e facile da leggere: la pressione totale di un sistema si ottiene aggiungendo alla pressione di un gas ideale la variazione di energia ottenuta quando si espande il sistema. Questo è il significato di pressione in termini di meccanica statistica.

Calcoliamo questo termine aggiuntivo.

$$\begin{aligned} -\frac{\partial E}{\partial V} &= -\frac{1}{3L^2} \frac{\partial E}{\partial L} = -\frac{1}{3L^2} \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial}{\partial L} v(i, j) \\ &= -\frac{1}{6L^2} \sum_{ij} \left(\frac{\partial v}{\partial x_{ij}} \frac{\partial x_{ij}}{\partial L} + \frac{\partial v}{\partial y_{ij}} \frac{\partial y_{ij}}{\partial L} + \frac{\partial v}{\partial z_{ij}} \frac{\partial z_{ij}}{\partial L} \right) \end{aligned}$$

La derivata dei potenziali rispetto alle coordinate è la forza:

$$= -\frac{1}{6L^2} \sum_{ij} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{\xi}_{ij} = -\frac{1}{6V} \sum_{ij} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij}$$

Questa è la derivata dell'energia rispetto al volume per una singola configurazione. Questo termine è usualmente chiamato contributo di Viriale. Bisogna fare la media termodinamica di questa quantità:

$$\left\langle -\frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle = -\frac{1}{6V} \int \frac{d1 \cdots dN \sum_{ij} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} e^{-\beta V}}{Z_N}$$

Questa è una somma su tutte le coppie, che dipende solo dalle particelle i e j . per cui abbiamo $N(N-1)$ contributi identici:

$$\left\langle -\frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle = -\frac{N(N-1)}{6V} \int d1 d2 \vec{F}_{12} \cdot \vec{r}_{12} \int \frac{d3 \cdots dN e^{-\beta V}}{Z_N}$$

$$\left\langle -\frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle = -\frac{\rho^2}{6V} \int d1 d2 \vec{F}_{12} \cdot \vec{r}_{12} g(1, 2)$$

Anche in questo caso $g(1, 2)$ se il sistema è isotropo è semplicemente dipendente dalla distanza delle particelle 1 e 2. Tutto questo diventa:

$$\left\langle -\frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle = -\frac{1}{6V} \left[V \rho^2 \int \left(-\frac{dv}{dr} \right) r g(r) 4\pi r^2 dr \right]$$

$$\left\langle -\frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle = \frac{1}{6V} \left[4\pi N \rho \int \frac{dv}{dr} r g(r) r^2 dr \right]$$

Definendo la pressione esterna come:

$$P^{ex} = \left\langle \frac{\partial E}{\partial V} \right\rangle = -\frac{2\pi}{3} \rho^2 \int \frac{dv}{dr} g(r) r^3 dr$$

Questa è la pressione in eccesso (rispetto a quella del gas perfetto). Se conosciamo la $g(r)$ possiamo anche conoscere la pressione del sistema.

Assumiamo che le particelle siano interagendo con un'interazione:



Ogni volta che abbiamo atomi molto vicini danno un contributo positivo alla pressione, ogni volta che gli atomi sono più distanti del minimo contribuiscono con un contributo negativo. Il contributo dovuto all'attrazione è in genere molto minore, l'effetto dominante è la repulsione. Questo spiega bene perché le sfere dure sono un modello buono per descrivere semplici liquidi, infatti il potenziale repulsivo è dominante.

Se allarghiamo il sistema sempre di più creiamo sistemi a pressione sempre minore, fino ad avere anche stati a pressioni negative. Questi stati sono normalmente metastabili (tendono a separarsi in fase di liquidi e gas). Si riescono a raggiungere per l'acqua pressioni negative dell'ordine del mega pascal prima che il sistema si separi in due fasi diverse (con creazione di una bolla di gas nel sistema).

2.6 Fluttuazioni del sistema

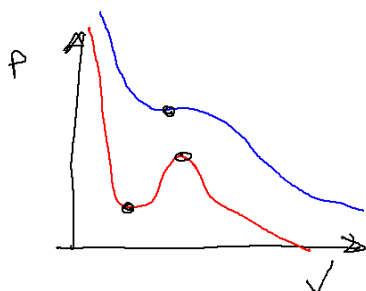
Vediamo come la funzione $g(r)$ è collegata alle fluttuazioni del sistema:

$$\frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}$$

Questo numero è collegato alla compressibilità del sistema:

$$k_t = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

Ad esempio nell'equazione di stato di van der Waals ha due punti in cui la compressibilità è infinita (tra cui il punto critico)



$$\sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{\delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_j)}{N}$$

$$\left\langle \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{\delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_j)}{N} \right\rangle = \frac{1}{NZ} \int d1 \cdot dN \sum_{ij} \delta(\vec{r} + \vec{r}_1 - \vec{r}_j) e^{-\beta V}$$

Anche in questo caso abbiamo $N(N-1)$ contributi identici nella somma:

$$= \frac{N(N-1)}{NZ} \int d1 d2 \dots dN \delta(\vec{r} + \vec{r}_1 - \vec{r}_2) e^{-\beta V}$$

Integriamo su r_2 usando le proprietà della funzione δ :

$$= \frac{N(N-1)}{NZ} \int d1 d3 \dots dN e^{-\beta V(r_1, r_1+r, r_3, \dots, r_n)}$$

Poniamo r_1 pari a zero (traslazione)

$$= \frac{VN(N-1)}{NZ} \int d3 \dots dN e^{-\beta V(0, r, r_3, \dots, r_n)}$$

Riconosciamo nell'integrale la n^2 :

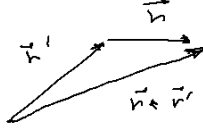
$$= \frac{1}{\rho} \rho^2 g(\vec{r}) = \rho g(\vec{r})$$

$$\sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \frac{\delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_j)}{N} = \rho g(\vec{r})$$

Dimostriamo che la $g(r)$ è la funzione di correlazione della densità: Definiamo la densità del sistema:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

Se integriamo questa quantità sul volume questa dà esattamente il numero di particelle. Adesso calcoliamo la funzione di correlazione, che spiega la funzione



in due differenti punti nello spazio. Data la densità di r' qual è la densità in $\vec{r} + \vec{r}'$? Questo può essere fatto dalla correlazione di due posizioni nello spazio;

$$\langle [\rho(\vec{r} + \vec{r}' - \rho_0)] [\rho(\vec{r}') - \rho_0] \rangle$$

In genere questa quantità viene normalizzata per il numero di particelle nel sistema:

$$= \frac{1}{N} \left[\langle \sum_i \delta(\vec{r} + \vec{r}' - \vec{r}_i) \sum_j \delta(\vec{r}' - \vec{r}_j) \rangle + \rho_0^2 - 2\rho_0^2 \right]$$

Prendiamo questa quantità e integriamola su tutti i punti \vec{r}' :

$$\frac{1}{N} \int d\vec{r}' \langle (\rho - \rho_0)(\rho - \rho_0) \rangle$$

Facendo questo integrale su r' mi agisce la delta:

$$= \frac{\langle \sum_i \sum_j \delta(\vec{r} + \vec{r}_j - \vec{r}_i) \rangle}{N} - \rho$$

Abbiamo due termini, uno quando $i = j$ e quando $i \neq j$:

$$= \delta(\vec{r}) + \frac{1}{N} \langle \sum_i \delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_j) \rangle - \rho$$

Il risultato è:

$$\int d\vec{r}' \frac{\langle [\rho(\vec{r} + \vec{r}' - \rho_0)] [\rho(\vec{r}') - \rho_0] \rangle}{N} = \rho [g(\vec{r}) - 1] + \delta(\vec{r})$$

C'è una relazione tra la funzione di correlazione e la $g(r)$. Ora siamo pronti per la finale dimostrazione. Spesso la $g(r)$ shiftata di -1:

$$h(r) = g(r) - 1$$

Usiamo il sistema gran canonico per calcolare le fluttuazioni del numero di particelle all'interno di un volume fissato.

$$Z_{gc} = \sum_n \frac{z^N}{N!} Z_N$$

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\mathcal{Z}_{GC}} \sum_n \frac{N z^N Z_N}{N!}$$

$$\langle N \rangle = \int d1 \rho^{(1)}(1)$$

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle = \int \rho^{(2)}(1, 2) d1 d2$$

Dimostriamo quest'ultima relazione:

$$\rho^{(1)} = \frac{1}{\mathcal{Z}_{GC}} \sum_n N \frac{z^N}{N!} \int r^{-\beta V} d2 \dots dN$$

$$\rho^{(2)} = -\frac{1}{\mathcal{Z}_{gc}} \sum_n \frac{N(N-1)z^N}{N!} \int e^{-\beta V} d3 \dots dN$$

Integriamo $\rho^{(1)}$ sulla prima particella, otteniamo di nuovo la funzione di partizione, e ricostruiamo $\langle N \rangle$. Anche per $\rho^{(2)}$ la stessa cosa, integrando su $d1 d2$ ricostruiamo la funzione di partizione e ricaviamo la fluttuazione su N .

Guardiamo ora alla quantità

$$\int [\rho^{(2)}(1, 2) - \rho^{(1)}(1)\rho^{(1)}(2)] d1 d2 = \langle N^2 \rangle - \langle n \rangle - \langle N \rangle^2$$

$$\rho^2 \int [g(1, 2) - 1] d1 d2 = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle - \langle N \rangle^2$$

Usiamo l'isotropia:

$$\rho \langle N \rangle \int [g(r) - 1] d\vec{r} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle - \langle N \rangle^2$$

$$1 + \rho \int [g(r) - 1] dr = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}$$

Questa relazione è molto importante. L'integrale della $g(r)$ sullo spazio è collegato alla varianza delle fluttuazioni. $g(r)$ ci da energia, pressione e le fluttuazione del sistema. Questa quantità è proprio la compressibilità del sistema. Nel sistema gran canonico generalizzare la energia libiera è il gran potenziale:

$$\Omega = U - TS - N\mu = U - TS - (U - TS + PV) = -PV$$

Il differenziale del gran potenziale è

$$d\Omega = -PdV - VdP = dU - TdS - SdT - Nd\mu - \mu dN$$

$$dU = TdS - PdV + \mu dN$$

$$-VdP = -SdT - Nd\mu$$

Se lavoriamo a temperatura costante otteniamo questa relazione:

$$V \left(\frac{\partial P}{\partial N} \right)_T = N \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_T$$

$$\frac{\partial P}{\partial \rho} = N \frac{\partial \mu}{\partial N}$$

Ricordando la definizione di compressibilità è:

$$\frac{V}{\rho} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = N \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_T$$

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\rho k_T = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_T$$

Abbiamo dimostrato che:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_v = N \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_T$$

$$\frac{1}{\rho k_T} = N \left(\frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{T,V}$$

L'inverso della compressibilità può essere espressa in termini della derivata del potenziale chimico rispetto a N :

$$1 + \rho \int [g(\vec{r}) - 1] d\vec{r} = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}$$

L'integrale della $g(r)$ è proporzionale all'inverso della compressibilità. Calcoliamo questa grandezza nell'insieme gran canonico.

$$\mathcal{Z}_{GC} = \sum_n \frac{z^N Z_N}{N!}$$

$$\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_{gc}}{\partial \ln z} = z \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_{gc}}{\partial z} = \frac{z}{\mathcal{Z}_{gc}} \frac{\partial \mathcal{Z}_{gc}}{\partial z}$$

$$= \frac{z}{\mathcal{Z}_{gc}} \sum_N \frac{N z^{N-1} Z_N}{N!}$$

$$= \frac{1}{\mathcal{Z}_{gc}} \sum_N \frac{N z^N Z_N}{N!} = \langle N \rangle$$

$$\langle N \rangle = \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_{gc}}{\partial \ln z}$$

Un'altra importante relazione che dobbiamo ricavare è la seguente:

$$\frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}_{gc}}{\partial (\ln z)^2} = z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial \ln \mathcal{Z}_{gc}}{\partial \ln z} \right) =$$

$$\begin{aligned}
&= z \frac{\partial}{\partial z} \sum_N \frac{N z^N Z_N}{N! \mathcal{Z}_{gc}} = \\
&= z \sum_N \frac{N^2 z^{N-1} Z_N}{N! \mathcal{Z}_{gc}} + z \sum_N \frac{N z^N Z_N}{N!} \left(\frac{-1}{\mathcal{Z}_{gc}} \right)^2 \frac{\partial \mathcal{Z}_{gc}}{\partial z}
\end{aligned}$$

Il primo termine è molto semplice:

$$= \langle N^2 \rangle - \sum_N \underbrace{\frac{N z^N Z_N}{N!}}_{\langle N \rangle} \underbrace{\frac{1}{\mathcal{Z}_{gc}} \frac{\partial \ln \mathcal{Z}_{gc}}{\partial \ln z}}_{\langle N \rangle}$$

$$\frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}_{gc}}{\partial z^2} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$$

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \ln z} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$$

$$z = \frac{e^{\beta\mu}}{\lambda^3}$$

$$\frac{\partial \langle N \rangle}{\partial(\beta\mu)} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$$

$$KT = \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2$$

Abbiamo calcolato esattamente il termine nell'equazione della compressibilità, nel limite termodinamico in cui $\langle N \rangle = N$:

$$\rho k_T = \frac{1}{N} \frac{\partial N}{\partial \mu}$$

$$k_B T \rho k_T = \frac{\langle N \rangle^2 - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}$$

Questo è importante, perché se conosciamo la $g(r)$ per differenti temperature, possiamo collegare questo integrale alla compressibilità (che è derivata di pressione e volume) e ricostruire l'equazione di stato. Quindi dalla $g(r)$ possiamo ricavare l'equazione di stato.

Nel caso ideale otteniamo:

$$PV = N k_B T$$

$$k_T^{-1} = \rho k_B T$$

Per un gas ideale vuol dire:

$$T \rho k_B k_T = 1$$

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = \langle N \rangle$$

La fluttuazione delle particelle in un gas ideale le fluttuazioni sono esattamente pari al numero medio di particelle. Questo significa che la distribuzione di un gas ideale segue la distribuzione di Poisson.

Possiamo ottenere l'equazione di stato integrando il viriale, o integrando la compressibilità. Possiamo vedere quanto buone sono queste approssimazione confrontando le due equazioni di stato che vengono fuori. Questo test è detto consistenza termodinamica del modello.

2.7 Caso di sfere dure

L'espressione del viriale per la pressione è:

$$P^{ex} = -\frac{2\pi}{3}\rho^3 \int_0^\infty r^3 g(r) \frac{dv}{dr} dr$$

Calcoliamo per le sfere dure. il potenziale v è problematico, perché ha una discontinuità.



In generale la $g(r)$ rispetta la seguente relazione, indipendentemente che $g(r)$ sia continua o meno.

$$\frac{g(r^+)}{g(r^-)} = \frac{e^{-\beta v(r^+)}}{e^{-\beta v(r^-)}}$$

Questo avviene perché la probabilità di essere un certa distanza è data dal fattore di Boltzmann per un fattore entropico. Poiché il fattore entropico è sempre continuo, quando ne prendo il limite destro e sinistro è costante e si cancella nella divisione lasciando il fattore di Boltzmann. Possiamo definire la funzione continua:

$$y(r) = g(r)e^{\beta v(r)}$$

Questo vale anche per il potenziale delle sfere dure. Usiamo questo trucco per calcolare la pressione del modello a sfere dure.

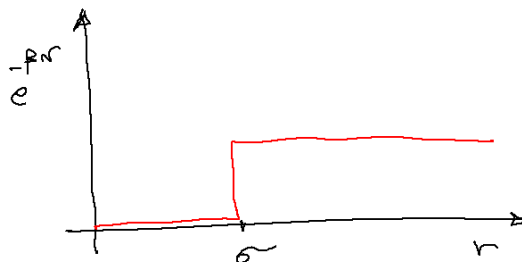
$$\frac{d}{dr} e^{-\beta v(r)} = -\beta \frac{dv}{dr} e^{-\beta v(r)}$$

$$\frac{dv}{dr} = -k_B T e^{\beta v(r)} \frac{de^{-\beta v(r)}}{dr}$$

Inseriamo questa espressione nella funzione di Viriale:

$$P^{ex} = -\frac{2\pi}{3}\rho^2 k_b T \int_0^\infty r^3 \underbrace{g(r)e^{\beta v(r)}}_{y(r)} \frac{d e^{-\beta v}}{dr}$$

Il fattore di Boltzmann è una funzione a scalino

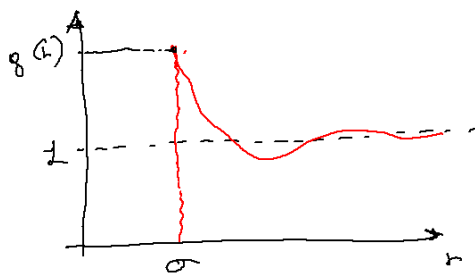


Quindi la sua derivata è una delta di Dirac centrata in σ con la quale possiamo integrare:

$$P^{ex} = \frac{2\pi}{3}\rho^2 k_b T \sigma^3 y(\sigma)$$

Nel lato destro possiamo approssimare y con la $g(\sigma^+)$, poiché la y è continua questo è esattamente il valore di $y(\sigma)$:

$$P^{ex} = \frac{2\pi}{3}\rho^2 k T \sigma^3 g(\sigma^+)$$

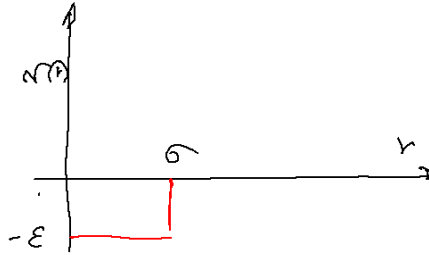


La posizione della $g(\sigma^+)$ ci dà la pressione (il numero dei contatti). Si può ripetere la stessa relazione nel caso di un potenziale a muro:

Con un po' di immaginazione possiamo riscrivere questa funzione in questo modo:

$$e^{-\beta v(r)} = 1 + [1 - \theta(r - \sigma)] [e^{\beta \epsilon} - 1]$$

Prendendo la derivata otteniamo una funzione delta centrata in σ :



$$\frac{de^{-\beta v}}{dr} = (1 - e^{\beta \varepsilon}) \delta(r - \sigma)$$

Mettendo questa espressione all'interno dell'integrale otteniamo la pressione in eccesso:

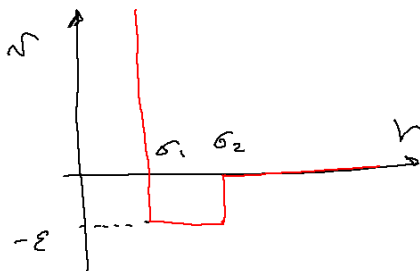
$$P^{ex} = \frac{kT}{6} \rho \int 4\pi r^2 \rho e^{\beta v} (1 - e^{\beta \varepsilon}) \delta(r - \sigma) r g(r)$$

$$P^{ext} = \frac{KT}{6} \rho^2 4\pi \sigma^4 y(\sigma) (1 - e^{\beta \varepsilon})$$

$$y(\sigma) = \begin{cases} g(\sigma^-) e^{-\beta \varepsilon} \\ g(\sigma^+) \end{cases}$$

Basta una qualunque delle due.

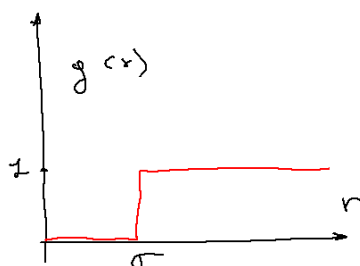
Se abbiamo un sistema composto abbiamo la somma dei due contributi: Supponiamo di volere fare una teoria semplice per le sfere dure: Consideriamo



$g(r)$ nulla prima di σ e 1 sopra sigma.

In questa supposizione otteniamo che la pressione all'ordine 1 è:

$$P^{(ex)} = \frac{KT}{2} \frac{4\pi}{3} \rho^2 \sigma^3$$



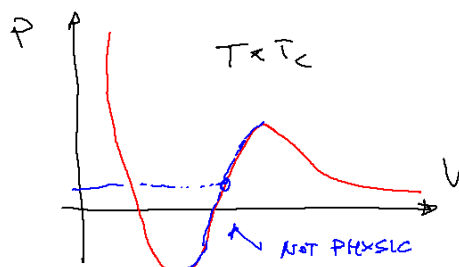
$$P^{ex} = \frac{KT}{2} \rho^2 V^{ex}$$

Dove V^{ex} è il volume occupato dalla sfera. Questa è esattamente quello che ha scritto van der Waals. Per il volume escluso.

La compressibilità deve essere sempre positiva:

$$k_B T \rho k_T = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}$$

C'è una regione in cui la compressibilità è negativa:



Un punto in quella regione ha k_T negativo, quindi non sono mai punti fisici. Se si crea il sistema in quella finestra è impossibile avere qualunque sistema (si separa in due fasi differenti).

2.8 Calcolo della $g(r)$

Cerchiamo una teoria che permetta di ottenere la $g(r)$:

$$\begin{aligned} \nabla_1 \rho^{(2)} &= \frac{N(N-1)}{Z} \nabla_1 \int e^{-\beta V(1, \dots, n)} d3 \dots dN \\ &= \frac{N(N-1)}{Z} \int (-\beta) (\vec{\nabla}_1 V) e^{-\beta V} d3 \dots dN \end{aligned}$$

Assumendo che il potenziale è un potenziale di coppia additivo (formato solo da interazioni di coppia, non di triplette).

$$\nabla_1 V = \nabla v(1, 2) + \sum_{k=3}^N \nabla_1 v(1, k)$$

$$\nabla_1 \rho^{(2)} = -\beta \nabla_1 v(1, 2) \frac{N(N-1)}{Z} \int e^{-\beta V} d3 \dots dN + \frac{(N-2)N(N-1)}{Z} \int (-\beta) \nabla_1 v(1, 3) d3 \int e^{-\beta V} d4 \dots dN$$

Chiamiamo l'ultimo termine $\rho^{(3)}$:

$$\nabla_1 \rho^{(2)} = -\beta \nabla_1 v(1, 2) \rho^{(2)}(1, 2) + \int [-\beta \nabla_1 v(1, 3)] \rho^{(3)}(1, 2, 3) d3$$

$$-k_B T \nabla_1 g(r) = \nabla_1 v(1, 2) g(1, 2) + \rho \int \vec{\nabla}_1 v(1, 3) g^{(3)}(1, 2, 3) d3$$

Dividiamo tutto per $g(1, 2)$ in modo da ottenere la derivata del logaritmo in oltre: $g(r) = e^{-\beta \Phi}$ da cui:

$$\nabla_1 \Phi(1, 2) = \nabla_1 v(1, 2) + \rho \int \nabla_1 v(1, 3) \frac{g^{(3)}(1, 2, 3)}{g^{(2)}(1, 2)} d3$$

La forza che risentono le due particelle è data dalla forza che scambiano + un termine che include tutte le possibili posizioni pesati sulla loro probabilità. Facciamo la teoria più semplice che possiamo trovare è che

$$g^{(3)}(1, 2, 3) = g(1, 2) g(2, 3) g(1, 3)$$

Cioè stiamo assumendo che le probabilità siano tra loro indipendenti per interazione maggiore di 2. Quindi abbiamo un'equazione integro-differenziale, detta equazione di Born-Green.

Dato il potenziale di interazione abbiamo un'equazione che possiamo risolvere. Queste sono chiamate equazioni integrali.

2.9 Misurazione sperimentale della $g(r)$

Partiamo ancora dalla densità

$$\rho = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

Possiamo farne la trasformata di Fourier:

$$\rho_{\vec{k}} = \sum_i e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i}$$

$$\lambda = \frac{2\pi}{k}$$

Definiamo una funzione detta funzione strutturale $S(k)$:

$$S(\vec{k}) = \frac{1}{N} \langle \rho_k^* \rho_k \rangle$$

Questo è l'unico modo per definirla come media delle ρ_k perché:

$$\langle \rho_k \rangle = 0 \quad \langle \rho_k \cdot \rho_{k'} \rangle = 0 \quad k \neq k'$$

$$S(k) = \frac{1}{N} \langle \sum_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \sum_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \rangle$$

Prendiamo tutti i termini in cui i e j sono uguali:

$$S(k) = 1 + \frac{1}{N} \langle \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} e^{-i\vec{k}\cdot(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle$$

$$S(\vec{k}) = 1 + \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j} \int_{j \neq i} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} \delta(\vec{r} - (\vec{r}_i - \vec{r}_j)) d\vec{r} \rangle$$

Riconoscendo la $g(r)$ in quella espressione otteniamo:

$$S(\vec{k}) = 1 + \rho \int e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} g(r) dr$$

Questo significa che la quantità $S(k) - 1$ corrisponde esattamente alla trasformata di Fourier della $g(r)$. Misurare $S(k)$ o $g(r)$ è la stessa cosa.

$$\rho g(r) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int [S(\vec{k}) - 1] e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{k}$$

Questa è la tecnica che si usa sperimentalmente per misurare la $g(r)$. Si misura la $S(k)$ attraverso scattering di neutroni o raggi x (o visibile per colloid) e quindi si misura la $g(r)$ antitrasformando.

2.9.1 Teoria dello scattering

Abbiamo onde piane che colpiscono il nostro sistema, e vengono deviate e misuriamo l'intensità scatterata. Il numero di particelle che misuriamo sul detector sarà:

$$dn = \sigma(\theta, \varphi) I d\Omega$$

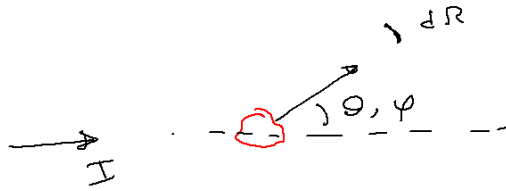
Se integriamo questa espressione su tutti gli angoli:

$$\sigma = \int \sigma(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi$$

Si ottiene la sezione d'urto del processo. Questa ha le dimensioni di una superficie e rappresenta la superficie efficace che ha l'interazione in gioco vista dalle particelle incidenti del campione.

Quello che si va a misurare è la $\sigma(\theta, \varphi)$ che è quella che ci da informazioni sulla teoria dello scattering.

Cerchiamo soluzioni del sistema in cui le particelle che scatterano non si trovano in stati legati con il campione, ma sono liberi. Il sistema è un onda



piana quando si avvicina al campione (a distanza infinita) e un'onda piana quando si allontana.

L'equazione agli autovalori di Schrödinger che deve essere risolta è la seguente:

$$\left[-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m} + V(\vec{r}) \right] \psi = E\psi$$

Stiamo cercando soluzioni non legate, quindi ad energia positiva.

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$$

$$\left[-\nabla^2 + \underbrace{\frac{2m}{\hbar^2} V(r)}_{U(r)} \right] \psi = k^2 \psi$$

$$[-\nabla^2 + U(r)] \psi = k^2 \psi$$

$$[-\nabla^2 + U(\vec{r}) - k^2] \phi(\vec{r}) = 0$$

Abbiamo scritto l'equazione di Schrödinger per una particella che colpisce il campione, e osserviamo la radiazione scatterata, e contiamo il numero di particelle che arrivano al detector. Vogliamo risolvere l'equazione di Schrödinger del problema di una particella scatterata dal campione. Nell'equazione precedente k^2 è l'autovalore della energia cinetica della particella.

Dimostriamo che risolvere l'equazione precedente corrisponde a risolvere due problemi più semplici:

$$[\nabla^2 + k^2] \phi_0(\vec{r}) = 0$$

$$[\nabla^2 + k^2] G(\vec{r}) = \delta(\vec{r})$$

Infatti in questo modo possiamo scrivere una soluzione ϕ :

$$\phi(\vec{r}) = \phi_0(\vec{r}) + \int dr' G(r - r') U(r') \phi(r')$$

Questo è un modo bizzarro per scrivere la soluzione, infatti è un'espressione implicita per la ϕ , tuttavia vedremo che se il potenziale di interazione U è piccolo rispetto all'energia cinetica della particella, la soluzione può essere scritta tramite la teoria perturbativa. Questo possiamo risolverla attraverso un'espansione in serie.

$$[\nabla^2 + k^2] \phi(\vec{r}) = \underbrace{[\nabla^2 + k^2] \phi_0(\vec{r})}_{=0} + \int dr' \underbrace{[\nabla^2 + k^2] G(r-r')}_{\delta(r-r')} U(r') \phi(r')$$

$$[\nabla^2 + k^2] \phi(\vec{r}) = U(\vec{r}) \phi(\vec{r})$$

La prima equazione si risolve in modo banale:

$$\phi_0(r) = e^{\pm i\vec{k}\cdot\vec{r}}$$

La seconda è un po' più complicata:

$$[\nabla^2 + k^2] G(\vec{r}) = \delta(\vec{r})$$

Mostriamo che effettivamente la soluzione è pari a:

$$G(\vec{r}) = -\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r}$$

La G è funzione solo del modulo di \vec{r} , per cui conviene applicare il laplaciano in coordinate sferiche:

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$$

La $G(r)$ ha un comportamento singolare per $r \rightarrow 0$, trattiamo quindi i due casi separatamente:

$$r \neq 0$$

$$\begin{aligned} \nabla^2 G(r) &= -\frac{1}{4\pi r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{d}{dr} \frac{e^{ikr}}{r} \right] = \\ &= -\frac{1}{4\pi r^2} \frac{d}{dr} \left[r^2 \frac{ike^{ikr}r - e^{ikr}}{r^2} \right] = \\ &= -\frac{1}{4\pi r^2} \frac{d}{dr} [e^{ikr} (ikr - 1)] = \\ &= -\frac{1}{4\pi r^2} e^{ikr} [ik(ikr - 1) + ik] = \\ &= -\frac{1}{4\pi r^2} e^{ikr} (ik)^2 r = \\ &= -\frac{k^2 e^{ikr}}{4\pi r} = -k^2 G(r) \end{aligned}$$

$$\nabla^2 G(r) - k^2 G(r) = 0$$

Vediamo ora il caso in cui $r = 0$. Possiamo fare uno sviluppo dell'esponenziale.

$$\lim_{r \rightarrow 0} G(r) = -\frac{1}{4\pi} \left[\frac{1}{r} + ik - \frac{k^2 r}{2} + \dots \right]$$

Applichiamo ora il gradiente direttamente a questo sviluppo. Ricordiamo che

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi\delta(r)$$

Infatti questa equazione può essere scritta come:

$$\nabla^2 V = \frac{e}{\varepsilon_0} \delta(r)$$

Che è l'equazione di Poisson per il potenziale elettrostatico generato da una carica elettrica puntiforme, di cui però conosciamo la soluzione:

$$V = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e}{r}$$

Se poniamo $e/\varepsilon_0 = -4\pi$ otteniamo proprio l'equazione precedente:

$$V = \frac{1}{r}$$

Che fa diventare l'equazione di Poisson pari a:

$$\nabla^2 \frac{1}{r} = -4\pi\delta(r)$$

Da cui il primo termine in G mi dà una delta di Dirac, il secondo termine (quello costante) mi dà zero se ci applico il Laplaciano, rimane il termine proporzionale a r :

$$\nabla^2 \left(-\frac{k^2 r}{2} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} r^2 \frac{d}{dr} \left(-\frac{k^2 r}{2} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(\frac{-k^2 r^2}{2} \right) = -\frac{k^2}{r}$$

Poiché questa espressione è vera fino all'ordine $o\left(\frac{1}{r}\right)$ Possiamo moltiplicarla tranquillamente per un termine e^{ikr} , poiché le correzioni che aggiungiamo sono di ordine più piccolo in r :

$$\nabla^2 \left[-\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \right] = \delta(\vec{r}) - \frac{1}{4\pi} \left(-\frac{k^2}{r} e^{ikr} \right) = \delta(r) - k^2 \left[-\frac{1}{4\pi} \frac{e^{ikr}}{r} \right]$$

$$[\nabla^2 + k^2] G = \delta(r)$$

La soluzione del problema è la seguente.

$$\phi(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \int d^3 r' \frac{e^{ik|\vec{r}-\vec{r}'|}}{|\vec{r}-\vec{r}'|} U(r') \phi(r')$$

La soluzione è solo apparente, poiché ϕ rimane nell'equazione integrale:

$$\phi(r') = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r}'' \frac{e^{ik|r'-r''|}}{|r'-r''|} U(r'') \phi(r'')$$

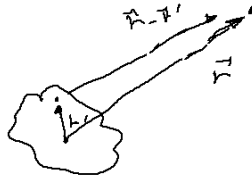
$$\phi(r'') = \dots$$

Quando facciamo questa equazione otteniamo che l'integrale diventa. Se il potenziale è debole (interazione tra particella e campione) possiamo troncare questa espansione. Avremo una costante, un contributo in U un contributo in U^2 e cetera. La approssimazione di Bhorn è quella per cui ci fermiamo al primo ordine:

$$\phi(r) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \frac{1}{4\pi} \int d\vec{r}' \frac{e^{ik|r-r'|}}{|r-r'|} U(r') + o(U^2)$$

Questa è come una teoria di perturbazione (U piccolo in confronto all'energia cinetica della particella).

Dobbiamo fare l'integrale solo all'interno del campione (fuori U è nullo). Se mi trovo lontano posso fare l'approssimazione del tipo:



$$|\vec{r} - \vec{r}'| \approx r - \vec{r}' \cdot \hat{r}$$

La correzione del prodotto scalare possiamo trascurarla nel campione, ma non nell'esponenziale (funzione oscillante):

$$\phi(r) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} - \frac{e^{ikr}}{4\pi r} \int d\vec{r}' e^{-i\vec{k}_f\cdot\vec{r}'} U(r') e^{i\vec{k}_i\cdot\vec{r}'}$$

Il versore \hat{r} l'ho incluso in \vec{k}_f , un vettore nella direzione del detector:

$$k\hat{r} = \vec{k}_f$$

$$\int d\vec{r}' U(\vec{r}') e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_f)\cdot\vec{r}'}$$

\vec{k}_i è il versore che viene nel campione. La soluzione è funzione della differenza della direzione che viene dentro e quella della direzione scatterata.

Questa equazione vale per tutte le tecniche di scattering. La differenza tra i vari approcci è qual è il potenziale di interazione. I neutroni interagiscono solo con i nuclei ed è un interazione a fermioni, molto localizzata:

$$U(\vec{r}) = 4\pi \sum_i b_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

Questa appartiene per i termini b_i rappresenta proprio la densità. La b_i può essere calcolate esplicitamente dalla meccanica quantistica, dipende anche dallo stato della meccanica quantista, dipende dall'elemento (isotopi compresi) che sta scatterando. In generale sono state tabulate benissimo.

$$\begin{aligned} \phi(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} - \frac{e^{ikr}}{r} \int dr' \sum_i b_i e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \cdot \vec{r}'} \delta(\vec{r}_i - \vec{r}') \\ \phi(r) &= e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} - \underbrace{\frac{e^{ik \cdot r}}{r}}_{\text{Onda sferica}} \underbrace{\sum_i b_i e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \cdot \vec{r}_i}}_{f(\theta, \varphi)} \end{aligned}$$

Il primo termine descrive il termine delle particelle che stanno incidendo sul campione, il termine seguente è una funzione dell'angolo, moltiplicato per una onda sferica che si propaga a partire dal campione. La funzione $f(\theta, \varphi)$ ci dice la probabilità di trovare una particella scatterata nell'angolo ϑ, φ (il modulo quadro). Il termine che rimane è:

$$\begin{aligned} \sigma(\theta, \varphi) &= |f(\theta, \varphi)|^2 \\ &= \left| \sum_i b_i e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \cdot \vec{r}_i} \right|^2 \end{aligned}$$

Potremo vedere questo più formalmente usando l'operatore di corrente.

Dobbiamo fare una media termica su tutte le possibili stati del campione:

$$b_i = \langle b \rangle + \Delta b_i$$

Questa è una media su tutti i possibili stati nucleari di un atomo e tutti i possibili isotopi. Questo ci darà quattro termini:

$$N \langle b^2 \rangle \left[\frac{\sum_i e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \cdot \vec{r}_i}}{N} \right] = \sigma$$

Il primo contributo dà esattamente il valore di struttura. Il secondo termine va a zero, poiché sono fluttuazioni che mediate vanno a zero. C'è un solo caso in cui i termini Δb_i in cui è diverso da zero:

$$\begin{aligned} &\sum_{ij} (\langle b \rangle + \Delta b_i)^* (\langle b \rangle + \Delta b_j) \\ &\langle \Delta b_i \Delta b_j \rangle = \langle \Delta b^2 \rangle \\ \sigma &= N \langle b^2 \rangle \underbrace{\left[\frac{\sum_{ij} e^{i(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \cdot \vec{r}_i}}{N} \right]}_{S(k)} + N \langle \Delta b^2 \rangle \end{aligned}$$

$$\sigma = N \langle b^2 \rangle S(\vec{k}) + N \langle \Delta b^2 \rangle$$

$$\vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$$

Studiando la variazione di $S(k)$ al variare degli angoli abbiamo la struttura $S(k)$, da cui possiamo ricavare la $g(r)$ facendone la trasformata di Fourier.

Con qualunque esperimento di scattering possiamo ricavare la $g(r)$.

$$|k| = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$$

2.10 Equazioni di Ornstein-Zernike

Conoscendo il potenziale di interazione vogliamo ottenere una formula che permetta di calcolare la $g(r)$. Questo può essere fatto attraverso la formula di Ornstein-Zernike, che permette di scrivere un'equazione integrale alla $g(r)$.

Per risolvere questa equazione bisogna però introdurre delle approssimazioni. Queste approssimazioni sono dette “chiusure” dell'equazione, e ognuna vale entro certi limiti. L'idea di Ornstein-Zernike è la seguente.

Dato

$$h = g - 1$$

Scriviamo l'equazione di h in questo modo

$$h(1, 2) = c(1, 2) + \int d^3\rho(3) c(1, 3) h(3, 2)$$

Dove il termine $c(1, 2)$ è la correlazione diretta, mentre l'integrale rappresenta la somma su tutti gli stati di una eventuale terza particella, prendendo la correlazione diretta tra 1 e 3 e la correlazione totale tra 3 e 2. Questa equazione è formalmente corretta, ma è in due incognite: Non abbiamo informazioni né su h , né su c .

Questa effettivamente è utile come relazione, questo integrale è una convoluzione quindi quando facciamo la trasformata di Fourier di questa espressione otteniamo:

$$\tilde{h}(k) = \tilde{c}(k) + \rho \tilde{h}(k) \tilde{c}(k)$$

Da qui possiamo scrivere $\tilde{c}(k)$:

$$\tilde{c}(k) = \frac{\tilde{h}(k)}{1 + \rho \tilde{h}(k)}$$

Questa è la nostra espressione. Ricordando che la $\tilde{h}(k)$ è collegata alla compressibilità:

$$S(k) = 1 + \rho \tilde{g}(k) = 1 + \rho \tilde{h}(k)$$

$$1 + \rho \int [g(r) - 1] e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r} = k_B T \rho k_T = S(0)$$

Questo è particolarmente utile perché nei fenomeni critici $S(0)$ diverge (quindi \tilde{h} diverge). La cosa interessante è che \tilde{c} non diverge.

La diretta correlazione è a piccolo raggio, mentre h diventa a lungo raggio. In genere è più semplice trattare numericamente con una funzione che non diverge.

$$h(r) = c(r) + \rho \int dr' c(|r - r'|)h(r')$$

Questa equazione può essere calcolata formalmente. Il significato di c può essere dato in modo molto formale partendo dalla funzione di partizione, ma la trattazione rigorosa esula dallo scopo di questi appunti. Per risolvere questa equazione occorre fare qualche approssimazione: Assumiamo ad esempio di avere una densità molto piccola:

$$\lim_{\rho \rightarrow 0} h(r) = c(r)$$

Questo sviluppo va bene per densità molto basse. Possiamo legare la h al potenziale di interazione:

$$h(r) = g(r) - 1 = e^{-\beta v(r)} - 1$$

Dire che la densità del sistema è molto bassa equivale a dire che il potenziale esercitato dal fluido è semplicemente l'interazione tra le due particelle. Se supponiamo piccola l'interazione otteniamo:

$$c(r) = 1 - \beta v(r) - 1 = -\beta v(r)$$

Questa è l'approssimazione più rozza che possiamo fare. In questo modo abbiamo introdotto una "chiusura" dell'equazione di Ornstein-Zernike, e possiamo risolverla direttamente. L'approssimazione introdotta non va bene per risolvere il problema delle sfere dure, il cui potenziale va all'infinito.

$$c(r) = h(r) + \rho \int dr' [-c(r - r')h(r')]$$

Possiamo fare un'altra espansione che permette di risolvere il modellino delle sfere dure:

$$c(r) = h(r) - h^{indirect}(r)$$

La parte indiretta può essere approssimato:

$$g^{indirect} \approx e^{-\beta[\phi(r) - v(r)]}$$

Dove ϕ è il potenziale delle forze medie.

$$g^{ind}(r) = g(r)e^{\beta v(r)}$$

$$c(r) = g(r) [1 - e^{\beta v}]$$

Questa è un'altra chiusura perché se mettiamo questo nella nostra equazione otteniamo di nuovo un'equazione definita in termini $g(r)$. Questa approssimazione è detta *Percus-Yevick* e può essere risolta analiticamente per il caso delle sfere dure.

Un'altra chiusura può essere fatta attraverso la seguente espansione:

$$g^{indirect} \approx 1 - \beta [\phi(r) - v(r)]$$

$$c(r) = g(r) - 1 + \beta v - \beta \phi = g(r) - 1 + \ln e^{\beta v} + \ln g(r)$$

$$c(r) = h(r) + \ln y(r)$$

Questa forma per la $c(r)$ è un'altra chiusura, detta *Hyper-Netted-Chain* (HCA). Ciascuna di queste approssimazioni può essere usata per risolvere le $g(r)$.

2.10.1 Chiusura di Percus-Yavick per le sfere dure

Vediamo come il modello di Percus-Yavick consente di fornire una soluzione analitica al caso delle sfere dure

$$PY : \quad c(r) = [1 - e^{\beta v(r)}] g(r) = g(r) - y(r)$$

Per le sfere dure:

$$c(r) = \begin{cases} -y(r) & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases}$$

Abbiamo una buona approssimazione:

$$h(r) = c(r) + \rho \int c(|\vec{r} - \vec{r}'|) h(r') dr'$$

$$r < 0 \quad -1 = c(r) + \rho \int c(|v e c r - \vec{r}'|) h(\vec{r}')$$

Questa equazione può essere risolta con la tecnica delle trasformate di Laplace, e la soluzione è

$$c(x) = \begin{cases} -\lambda_1 - 6\eta\lambda_2 x - \frac{1}{2}\eta\lambda_1 x^3 & x < 1 \\ 0 & x > 1 \end{cases} \quad x = \frac{r}{\sigma}$$

$$\eta = \frac{\pi}{6} \sigma^3 n$$

$$\lambda_1(\eta) = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4}$$

$$\lambda_1(\eta) = -\frac{(1 + \frac{\eta}{2})^2}{(1 - \eta)^4}$$

Useremo questa equazione per calcolare esplicitamente tutto quello che riguarda le sfere dure. Faremo qualche errore, il fatto che ci sono errori appariranno quando calcoleremo l'equazione di stato attraverso la compressibilità o attraverso il teorema del viriale.

$$\tilde{h}(k) = \tilde{c}(k) + \rho \tilde{h}(k) \tilde{c}(k)$$

$$\tilde{h}(k) [1 - \rho \tilde{c}(k)] = \tilde{c}(k)$$

$$\tilde{h}(k) = \frac{\tilde{c}}{1 - \rho \tilde{c}}$$

$$S(k) = 1 + \rho \tilde{g}(k)$$

Da cui si ricava

$$S(k)^{-1} = 1 - \rho \tilde{c}(k)$$

$$k_b T \rho k_T = S(0)$$

$$\frac{1}{k_B T \rho k_T} = 1 - \rho c(0)$$

$$\frac{k_T^{ig}}{k_T} = 1 - \rho \tilde{c}(0)$$

$$k_T = \left(\frac{\partial P}{\partial V} V \right)^{-1}$$

Integrando la compressibilità possiamo ricavare l'equazione di stato. Dobbiamo prima trasformare $\tilde{c}(k)$:

$$\tilde{c}(k) = \int e^{i\vec{k} \cdot \vec{v}ecr} c(r) d\vec{r}$$

La $c(r)$ è non nulla solo dentro la sfera:

$$\tilde{c}(0) = \int_0^\sigma c(r) d\vec{r}$$

$$\tilde{c}(0) = 4\pi\sigma^3 \int_0^1 c(x) dx$$

$$\tilde{c}(0) = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4}$$

$$\frac{k_T^{ig}}{k_T} = 1 - \rho \tilde{c}(0)$$

$$\frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4} \rho k_b T = \frac{1}{k_T} = -V \frac{\partial P}{\partial V}$$

$$V \frac{\partial P}{\partial V} = \eta \frac{\partial P}{\partial \eta}$$

Questo integrale può essere fatto e diventa:

$$\frac{\beta P^c}{\rho} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3}$$

Questa è la predizione della funzione di stato delle sfere dure di PY ottenuta per la compressibilità. La pressione per il viriale era calcolabile:

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + 4\eta g(\sigma^+)$$

Usando l'approssimazione di g ottenuta dall'espansione di PY otteniamo:

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + 4\eta y(\sigma) = 1 - 4\eta c(\sigma^-)$$

In questo ultimo passaggio c'è l'approssimazione, questo perché y è una funzione continua e $y(\sigma^+) = y(\sigma^-)$. Questa forma di $c(r)$ è possibile da calcolare analiticamente:

$$c(r) = \begin{cases} -\lambda - 4\eta\lambda_2 x - \frac{1}{2}\eta\lambda x^3 & r < \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad x = \frac{r}{\sigma}$$

In questo modo otteniamo la pressione in modo analitico.

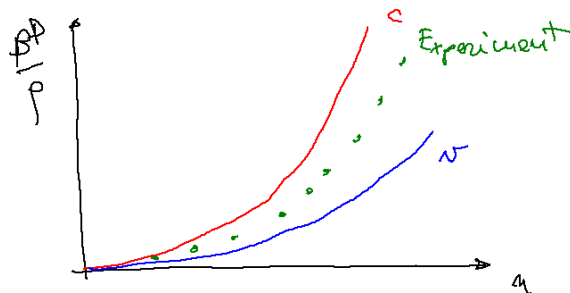
$$c(\sigma^-) = -\lambda_1 - 6\eta\lambda_2 - \frac{1}{2}\eta\lambda_1$$

$$\frac{\beta P}{\rho} = \frac{1 + 2\eta + 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}$$

Questa deve essere comparata con la formula che abbiamo trovato la volta scorsa:

$$\frac{\beta P^c}{\rho} = \frac{1 + \eta + \eta^2}{(1 - \eta)^3}$$

Il massimo valore di η è stato mostrato teoricamente essere del 75 %: I due andamenti predicono questo:



Dal momento che la pressione è la derivata della funzione di partizione, in generale possiamo provare a calcolare la pressione espandendo la funzione di partizione in funzione della densità. Per le sfere dure l'espressione si può calcolare fino al sesto ordine analiticamente:

$$\frac{\beta P}{\rho} = 1 + 4\eta + 10\eta^2 + 18.36\eta^3 + 28.26\eta^4 + 39.5\eta^5 + 56.5\eta^6 + \dots$$

I coefficienti dal sesto all'11 sono noti numericamente ma non analiticamente. Questa è un'espansione di viriale ma i coefficienti in realtà non sono esattamente.

Se calcoliamo l'espansione del viriale e della compressibilità ci accorgiamo che esprimono correttamente l'espansione fino al secondo ordine.

I primi tre numeri sono interi. Cerchiamo di approssimare tutti i termini con degli interi e vediamo se si possono approssimare:

$$B_i = a_1 i^2 + a_2 i + a_3$$

Fissarono il valore dei coefficienti a_1 , a_2 e a_3 in modo da dare esattamente i primi coefficienti della serie (4, 10 e 18):

$$a_1 = 1 \quad a_2 = 3 \quad a_3 = 0$$

$$B_i = i^2 + 3i$$

Questa successione descrive esattamente i primi tre termini. Questa funzione se la continuiamo per i numeri successivi ci dà: (28, 40, 54). Quindi sembra essere buona per descrivere i termini fino al terzo ordine. Ora possiamo sommare tutta la serie:

$$\frac{\beta P^{cs}}{\rho} = 1 + \sum_{n=1}^{\infty} (n^2 + 3n) \eta^n$$

Questa è una serie geometrica. L'espressione finale diventa:

$$\frac{\beta P^{cs}}{\rho} = \frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{(1 - \eta)^3}$$

Questa è l'equazione di stato di Carnala-Starling, che è un'eccellente approssimazione. Abbiamo un'espressione analitica che descrive con un errore piccolissimo i dati sperimentali. Quando il sistema arriva a $\eta = 0.5$ il sistema diventa metastabile. Questa Carnal-Starling è una combinazione lineare della viriale e della compressibilità:

$$P^{cs} = \frac{2}{3} P^v + \frac{1}{3} P^c$$

Abbiamo l'equazione di stato esatta (quasi esatta). Da cui possiamo trovare l'energia libera:

$$-\frac{\partial F}{\partial V} = P$$

$$F^{ex} = \int_{-\infty}^V P^{ex} dV$$

$$F^{ex}(\eta) = \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2}$$

Se ci sommiamo quella del gas ideale abbiamo l'energia libera del sistema. Questa espressione è utilissima, poiché ci permette di trattare tutti i liquidi come una perturbazione rispetto al modello delle sfere dure!

Capitolo 3

Energia libera e dinamica dei fluidi

Cerchiamo ora di calcolare come si stima l'energia libera per alcuni modelli, studieremo quali sono le condizioni per avere una transizione di stato e la coesistenza di due stati di fasi, e poi studieremo come il sistema evolve nel tempo.

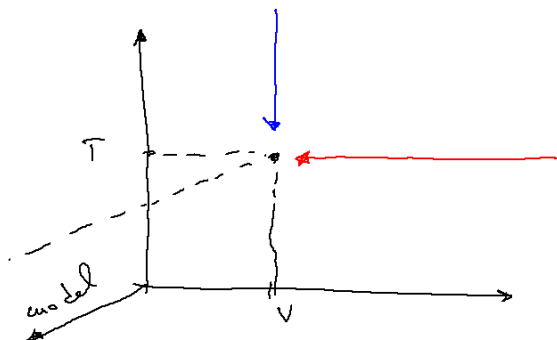
3.1 Energia libera

Vediamo ora come calcolare l'energia libera:

$$F(V, T) = U(V, T) - TS(V, T)$$

Calcolare l'energia è molto semplice abbiamo il valore medio dell'energia libera. La cosa realmente difficile è il calcolo della S , poiché è l'integrale delle probabilità. Si parte sempre in genere da qualcosa che conosciamo già e lo colleghiamo al calcolo che dobbiamo fare.

Possiamo fare questo integrale o tramite differenti cammini nello spazio delle fasi.



Partiamo da una situazione nota (all'infinito di V o T) avremo il modello del gas ideale (o sfere dure) e quindi integrare l'espressione dell'entropia fino al

punto voluto, ma si può fare un'altra cosa. Oppure possiamo variare il modello e integrare sulle variazioni del modello.

La variazione dell'energia libera è

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$dF = -PdV - SdT$$

Questo è carino perché sul percorso a T costante il pezzo sull'entropia si cancella:

$$dF = -PdV|_T$$

Oppure se lavoriamo a volume costante otteniamo:

$$dF = -SdT|_V$$

Possiamo calcolare come varia l'energia libera se conosciamo la pressione. Se conosciamo la pressione $P(V)$ o $S(T)$ possiamo integrare queste equazioni e calcolare la differenza delle energie libere (supponendo che a infinito volume o temperatura la F sia nota teoricamente, ad esempio usando modelli del gas ideale o delle sfere dure).

L'energia libera è per il gas ideale:

$$F(V, T) = F^{ig}(V, T) - \int_{\infty}^V P^{ex} dV$$

Conosciamo quella del gas ideale, e abbiamo aggiunto l'integrale della pressione.

$$P = P^{ig} + P^{ex}$$

La P^{ig} va all'interno dell'espressione del F^{ig} , rimane solo integrale P^{ex} . Spesso questo integrale è fatto nella densità:

$$F(\rho, T) = F^{ig}(\rho, T) + N \int_0^T \frac{P^{ex}(\rho, T)}{\rho^2} d\rho$$

Spesso si lavora in densità nelle simulazioni numeriche.

Se si fa lo stesso calcolo supponendo volume costante bisogna invece fare l'altro integrale:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dU}{T}$$

$$S = \int_{\infty}^T \frac{dU}{T} = \left(\frac{U}{T} \right)_{\infty}^T - \int u d \left(\frac{1}{T} \right)$$

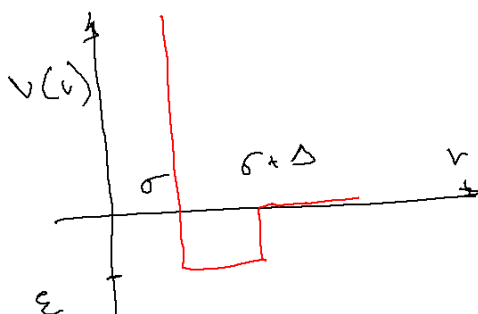
$$S = \frac{U(V, T)}{T} - k_B \int_{-\infty}^V U d\beta$$

Calcolare l'entropia abbiamo trasformato il problema di calcolare l'entropia nel calcolare un integrale, Grazie al fatto di esserci messi in condizione di V costante.

A questo punto non devo fare l'integrale della F , infatti:

$$F = U - TS$$

L'altro integrale interessante è quello lungo il modello. È importante per questo sapere il modello delle sfere dure. Supponiamo di voler calcolare l'energia libera del muro squadrato:



Possiamo scrivere il potenziale totale in questo modo:

$$V(r) = V_{Hs}(r) + V_{well}(r)$$

Possiamo pensare di accendere il potenziale del pozzo in modo che:

$$V_\lambda(r) = V_{HS} + \lambda V_{well}$$

Questo rappresenta la connessione del modello esistente è possibile integrare lungo il modello fino ad arrivare al punto $\lambda = 1$.

Se calcoliamo come cambia l'energia libera al variare di λ possiamo integrare. In generale la formula è questa.

$$V_\lambda = V_0 + \lambda W$$

Calcoliamo l'energia libera per il pozzo squadrato:

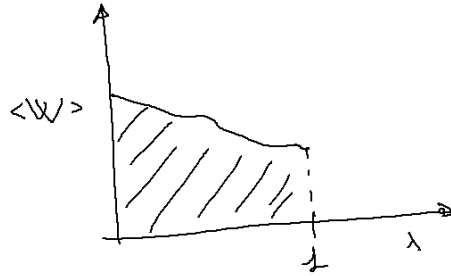
$$Z_\lambda = \frac{1}{N! \lambda^{3N}} \int e^{-\beta(V_0 + \lambda W)} d\vec{r}_n$$

$$-\frac{\partial \beta F_\lambda}{\partial \lambda} = \frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda}$$

$$\frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda} = \frac{1}{N! \lambda^{3n}} \int \frac{W' e^{-\beta(V_0 + \lambda W)}}{Z_0} = \langle W \rangle_\lambda$$

Possiamo calcolare l'energia libera in funzione di λ :

$$\beta F^{\lambda=1} = \beta F^{\lambda=0} + \int_0^1 d\lambda \langle W \rangle_\lambda$$



Esplicitiamo:

Si prendono tante simulazioni differenti, si prende il valore medio di W in ogni simulazione, si integra e si è calcolato F .

Un punto di questo è già noto, il valore della perturbazione nel sistema imperturbato: Questo è il valore medio dell'energia di pozzo nel sistema.

Questo può essere fatto attraverso la $g(r)$:

$$dn(r) = \rho 4\pi r^2 g(r) dr$$

Se r è tra σ e $\sigma + \Delta$ sono nel pozzo:

$$\langle W \rangle_{\lambda=0} = \frac{N\varepsilon}{2} \int_0^{\sigma+\Delta} \rho 4\pi r^2 g(r) dr$$

Poiché conosciamo la $g(r)$ a $\lambda = 0$, il primo punto è fatto. In generale:

$$\langle W \rangle_{\lambda=1} = \frac{N\varepsilon}{2} \int_{\sigma}^{\sigma+\Delta} 4\pi r^2 g_{H_s+W}(r) dr$$

Dal momento in cui il cambiamento non è molto grosso. Una buona teoria sarebbe quella di assumere che questo cambiamento è costante, possiamo calcolare l'energia libera del pozzo, ipotizzando che $\langle W \rangle$ sia circa costante (assunzione abbastanza buona). Questo è esattamente come quando si fa teoria della perturbazione nella meccanica quantistica. Abbiamo calcolato la perturbazione sullo stato imperturbato. (Questa è una tipica domanda di esame)

3.1.1 Energia libera in un solido

Vediamo un caso molto interessante, come si calcola l'energia libera di un cristallo? Per un liquido abbiamo buoni riferimenti che sono il gas ideale. Per un solido abbiamo bisogno di un solido che possiamo risolvere analiticamente. Quale solido possiamo prendere analitico? Il modello di Einstein con $3N$ oscillatori armonico. Dobbiamo trovare un modo di passare dal modello di Einstein al modello che ci interessa studiare.

$$V = (1 - \lambda) \sum_i \frac{1}{2} k |\vec{r} - \vec{r}_i^+|^2 + \lambda V_{model}$$

Con questa scelta, da $\lambda = 0$ avremo il modello di Einstein, e per $\lambda = 1$ abbiamo solo il modello. Possiamo interpolare in modo continuo dal modello

armonico al solido. Vogliamo che non ci siano discontinuità. Dobbiamo prendere le posizioni di equilibrio le posizioni del solido per fissare la struttura a lattice, poi attacchiamo tutte le particelle al lattice con delle molle. Questo modello sappiamo come risolverlo. Adesso si può fare una simulazione per differenti valori di λ . Se abbiamo fatto tutto in modo corretto e non abbiamo transizioni di fase, ora possiamo fare l'integrale:

$$\frac{\partial V}{\partial \lambda} = \left\langle - \sum_i \frac{1}{2} k (\vec{r}_i - \vec{r}_i^0)^2 - V_m \right\rangle$$

Si può ottenere l'energia libera dei solidi. Questo può essere fatto anche per solidi a corpi rigidi, questa tecnica è stata inventata da Frenkel e un altro tizio.

Si può usare un altro trucchetto, creiamo il cristallo, ci spostiamo a $T = 0$, si calcolano i modi normali, a $T = 0$ si può calcolare esattamente l'energia libera, Perché il modello di Debye diventa esatto, e quindi possiamo fare la stessa cosa fatta per il gas, integrando sulle simulazioni sulla temperatura otteniamo l'energia libera. Questo può essere fatto per modelli senza discontinuità nell'energia potenziale.

3.2 Espansione del modello

Immaginiamo di calcolare il termine:

$$\langle \beta W \rangle_\lambda = \langle \beta W \rangle_{\lambda=0} + \lambda \left(\frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \beta W \rangle_\lambda \right)_{\lambda=0}$$

Espandiamo al primo ordine in teoria delle perturbazioni.

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle \beta W \rangle}{\partial \lambda} &= \frac{\partial}{\partial \lambda} \frac{1}{Z_\lambda} \int W e^{-\beta(V_0 + W\lambda)} d\vec{r} \\ \frac{\partial \langle \beta W \rangle}{\partial \lambda} &= \frac{Z_\lambda \int W^2 e^{-\beta(V_0 + \lambda W)} d\vec{r} - \left(\int W e^{-\beta(V_0 + \lambda W)} d\vec{r} \right)^2}{Z_\lambda N! \lambda^{3N}} \\ \frac{\partial \langle \beta W \rangle}{\partial \lambda} &= \beta \left(\langle W_\lambda^2 \rangle - \langle W_\lambda \rangle^2 \right) \end{aligned}$$

Possiamo andare avanti teoricamente, perché nel sistema imperturbato siamo in grado di calcolare esattamente questi due termini, e approssimare il rettangolo ancora meglio (come un trapezio):

$$\beta F^{\lambda=1} \approx \beta F^{\lambda=0} + \langle \beta W \rangle_0 - \frac{1}{2} \left[\langle \beta W_0^2 \rangle - \langle \beta W_0 \rangle^2 \right] + \dots$$

Possiamo ovviamente procedere ancora avanti con la perturbazione. Il termine $\frac{1}{2}$ viene dall'integrale lineare in λ .

Sfortunatamente è molto difficile calcolare il quadrato della perturbazione:

$$W = \sum_{ij} w_i(i, j)$$

$$w^2 = \dots w(i, j)w(k, l) \dots$$

Questo termine coinvolgono ben 4 particelle, che significa che ci occorre un approssimazione per g^4 , che non abbiamo. Quindi spesso ci si ferma solo al primo ordine, ci si ferma al contributo al primo ordine.

3.3 Disuguaglianze della funzione di partizione

Quando ci fermiamo al primo ordine della teoria delle perturbazioni ci da in realtà un limite superiore, quindi comunque ci da informazioni importanti su F , anche se non è esatta.

Ci prendiamo:

$$G(\vec{r}) > 0 \quad F(\vec{r}) > 0 \quad \int G(\vec{r}) d\vec{r} = \int F(\vec{r}) d\vec{r}$$

La disuguaglianza che possiamo scrivere è:

$$\int F \ln F dr \geq \int F \ln G dr$$

Quando F e G soddisfano le regole precedenti. Questa dimostrazione può essere fatta sottraendo la stessa quantità in entrambe le parti:

$$\int (F \ln F dr - F \ln G + G - F) dr \geq 0$$

$$\int dr_n G \left[\frac{F}{G} \ln \frac{F}{G} + 1 - \frac{F}{G} \right] \quad x = \frac{F}{G}$$

$$x \ln x + 1 - x > 0$$

Questa funzione è sempre positiva!. Poiché G è positivo vuol dire che la quantità è sempre positivo

Adesso da questo teorema sfruttiamolo per dimostrare il nostro limite.

$$F = \frac{e^{-\beta V_{\lambda=0}}}{Z_0} \quad G = \frac{e^{-\beta V_{\lambda=1}}}{Z_1}$$

Dove scriviamo:

$$F = e^{\beta(F_{\lambda=0} - V_{\lambda=0})} \quad G = e^{\beta(F_{\lambda=1} - V_{\lambda=1})}$$

Mettiamo queste espressioni:

$$\int e^{\beta(F_0 - V_0)} \ln e^{\beta(F_0 - V_0)} dr_n \geq \int e^{\beta(F_0 - V_0)} \ln e^{\beta(F_1 - V_1)} dr_n$$

Il termine il βF_0 si cancella da entrambe le parti (non dipende dalle variabili di integrazione):

$$\int e^{-\beta V_0} (\beta F_0 - \beta V_0) dr_n \geq \int e^{-\beta V_0} (\beta F_1 - \beta V_1)$$

$$\beta F_0 \int e^{-\beta V_0} dr_n - \beta \int V_0 e^{-\beta V_0} dr \geq \beta F_1 \int e^{-\beta V_0} dr_n - \int \beta V_1 e^{-\beta V_1}$$

Ma questi integrali sono dei valori medi:

$$\beta F_0 - \beta \langle V_0 \rangle \geq \beta F_1 - \beta \langle V_1 \rangle_0$$

La differenza di energia tra sistema iniziale e finale è quella che abbiamo chiamato $\langle W \rangle_0$

$$F_1 \leq F_0 + \langle W \rangle_0$$

Quando facciamo l'approssimazione teorica al primo ordine otteniamo un limite superiore a F_1 . L'energia libera corretta è sempre minore dell'energia sviluppata al primo ordine.

Quando siamo in grado di trovare espressioni che mettono dei limiti superiori ci viene subito in mente di usare un sistema variazionale. Invece di connettere il sistema in un modo formale tra i due termini, possiamo chiederci qual è il miglior sistema di riferimento per descrivere il sistema.

Possiamo tutti i possibili sistemi e vediamo di minimizzare il valore di $F_0 + \langle W \rangle_0$ può essere usata per migliorare il modello del sistema di partenza. Ad esempio qual è il miglior possibile diametro delle sfere dure che fittano i dati meglio? Quindi questo è non solo un ottimo modo per calcolare le perturbazioni, ma possiamo anche interpretare potenziali come quello di Lennard-Jons alla soluzione delle sfere dure. Tutti i liquidi semplici abbiamo siamo sempre riusciti a risolverli usando questi metodi: Questo vuol dire che la struttura dei liquidi sono ben descritti dal modello delle sfere dure

$$\beta F_1 = \beta F_0 + \langle W \rangle_0$$

L'energia libera di un sistema può essere ottenuta come una perturbazione di un sistema di riferimento. L'energia può essere calcolata come l'energia libera dello stato di riferimento più la media del potenziale aggiunto del sistema di perturbazione. Se si parte dalle sfere dure questa formula può essere scritta esplicitamente:

$$\frac{\beta F}{N} = \frac{\beta F_{Hs}}{N} + 2\pi\beta\rho \int r^2 g(r) w(r) dr$$

Questa è l'approssimazione al primo ordine. Chiamiamo l'integrale come $-a$ (è negativo):

$$\frac{\beta F}{N} = \beta \frac{F_{Hs}}{N} - \beta \rho a$$

$$a = - \left[2\pi \int r^2 g_{Hs}(r) w(r) dr \right]$$

Questa è esattamente l'espressione di Van Der Waals. L'unica differenza è che van Der Waals ha usato per l'energia libera delle sfere dure solo il primo termine nell'espansione del viriale. Una versione moderna della equazione di van der Waals può essere usata sostituendo l'energia libera delle sfere dure di Garlick-Stean.

Discutiamo meglio questa idea, in principio possiamo fare una buona stima, trovando il migliore sistema a sfere dure. In principio è possibile. È molto comune usare il potenziale di Lennard-Jons, o il soft-sphere (sfere morbide). Partiamo

ora solo con il sistema repulsivo, senza attrazione. Se abbiamo un potenziale repulsivo, come facciamo a prendere il miglior hard-sphere sistema, più vicino possibile al sistema che vogliamo studiare? Dobbiamo trovare un modo per collegare il diametro delle sfere con il potenziale continuo che vogliamo studiare? L'idea vincente è di espandere intorno alla funzione di boltzman. Espandere sulla funzione di boltzman è la migliore cosa da fare per ottenere il corretto valore di σ_{hs} da cui partire per fare le simulazioni:

$$e(r) = e^{-\beta v(r)}$$

$$v(r) \longrightarrow v + dr \quad e \longrightarrow e + \delta e$$

La funzione di partizione nella e variata è:

$$Z'_N = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d1 \cdots dN \prod_{i < j} [e(i, j) + \delta e]$$

Assumiamo che δe è piccolo, e sviluppiamo al primo ordine questo prodotto:

$$Z' = \frac{1}{\lambda^{3N} N!} \int d1 \cdots dN \left[\prod_{i < j} e(i, j) + \sum_{l, m} \delta e(l, m) \cdot \prod_{i, j \neq l, m} e(i, j) \right]$$

Possiamo scriverla in funzione della funzione di partizione non variata:

$$Z'_N \approx Z_n + \frac{N(N-1)}{2\lambda^{3N} N!} \int d1 d2 \delta e(1, 2) \cdot \int d3 \cdots dN \prod_{i, j \neq 1, 2} e(i, j)$$

Possiamo calcolare la variazione:

$$\frac{\delta Z_n}{Z_n} = \frac{Z'_n - Z_n}{Z_n} =$$

Riconosciamo la funzione di partizione (completando la $e(i, j)$ con i termini $e(1, 2)$):

$$= \frac{V\rho^2}{2} \int d\vec{r} \frac{\delta e(r)}{e(r)} g(r)$$

$$\ln Z = -\beta F$$

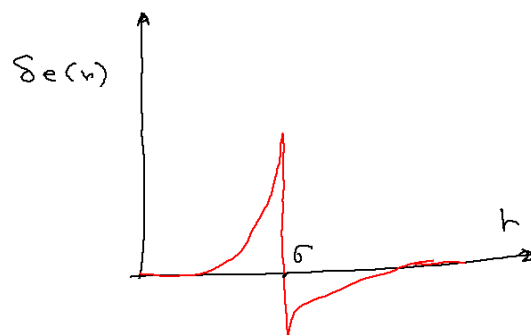
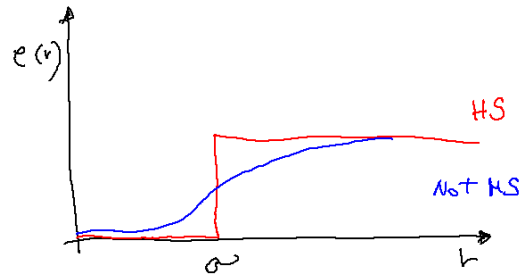
$$\frac{\delta Z}{Z} = \delta \ln Z = -\beta \delta F$$

$$-\beta \delta F = \frac{V\rho^2}{2} \int d\vec{r} \delta e(r) y(r) \quad y(r) = \frac{1}{e(r)}$$

Questa espressione è migliore dell'espansione attorno a v , perché questa funzione δe è molto localizzata nello spazio ed è facile da integrare.

$$e(r) = e^{-\beta V(r)}$$

In questo modo si può prendere un diametro σ che è circa nel mezzo di $e(r)$. La differenza tra le due curve sarà quindi:



Questa è detta funzione di blip.

Per prendere il miglior valore di σ è quella di WAC. Prendiamo la σ tale che $\delta F = 0$ (ossia i due sistemi hanno la stessa energia libera finale). Questo implica ricercare che:

$$\int d\vec{r} \delta e(r) y_{ns}(r) = 0$$

Quindi dobbiamo calcolare la funzione di blip, possiamo trovare una mappa, per ogni valore di densità si può cercare il miglior parametro σ . Si può fare un po' meglio, si può cercare di fare analiticamente questo conto:

$$4\pi \int dr r^2 y_{HS}(r) \delta e(r) = 0$$

$$r^2 y(r) = \sigma_{HS}^2 y_{HS}(\sigma) + A(r - \sigma_{HS}) + B(r - \sigma_{HS})^2 + \dots$$

Questa espansione può essere fatto perché y è una funzione continua in σ . Fermanoci all'ordine zero:

$$4\pi \sigma_{HS}^2 y_{HS}(\sigma) \int dr \delta e(r) = 0$$

Questo corrisponde a dire che le due aree (positiva e negativa) della funzione di blip siano uguali (ossia σ nel mezzo della salita della funzione e).

$$\int_0^\infty dr [e_v - e_{HS}] = 0$$

$$\int_0^{\infty} dr e(r) - \int_{\sigma_{HS}}^{\infty} dr = 0$$

$$\sigma_{HS} + \int_0^{\infty} e(r) dr - \int_0^{\infty} dr = 0$$

$$\sigma_{HS} = \int_0^{\infty} [1 - e(r)] dr$$

In questa approssimazione abbiamo perso la dipendenza da σ_{hs} dalla densità. Si possono vedere i confronti di questi calcoli con le simulazioni monte carlo. Vediamo il termine repulsivo di lennar-jones:

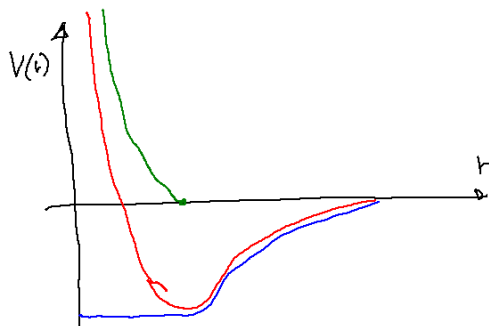
$$v(r) = 4\varepsilon \left(\frac{r}{\sigma}\right)^{-12}$$

Come si vede dalla tabella seguente ci sono interessanti conferme sperimentali:

ρ	MC	WAC	η
0,14	0,60	0,60	
0,28	0,91	0,91	
0,42	1,53	1,54	
0,56	2,33	2,33	

Possiamo calcolare l'effetto dell'attrazione tra i sistemi.

Come si possono separare due termini? CI sono vari tentativi il migliore è il seguente:



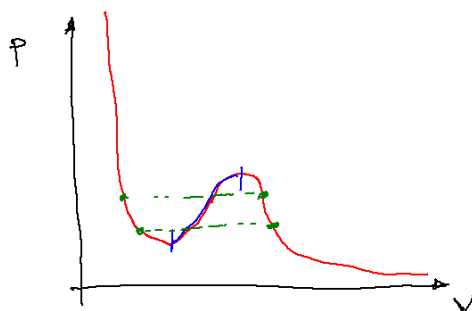
La parte repulsiva è shiftata in modo da non essere negativa, lo shift viene ripreso dalla parte attrattivo. Questa divisione è stata dimostrata essere la migliore, ed è detto il potenziale di WAC:

Sappiamo calcolare l'energia libera di tutti i sistemi semplici (attrazione monotona e repulsioni monotone).

3.4 Esistenza dello stato liquido

Guardiamo il fenomeno della transizione di fase, e della coesistenza tra fluidi, gas, liquidi e cristalli. Conoscendo l'energia libera conosciamo tutte queste cose.

Quando abbiamo due sistemi in coesistenza di fase sono caratterizzati dalla stessa pressione e stessa temperatura.



Tra i due stati c'è un'altra regola che dobbiamo soddisfare all'equilibrio. G deve essere in un minimo (pressione e temperatura fissata).

$$G = U - TS + PV \quad \delta G = 0$$

Facciamo una piccola variazione di G . Può essere fatta scrivendola in termini dei potenziali chimici:

$$G = \mu_L N_L + \mu_g N_g$$

$$N_L \rightarrow N_L + dN \quad N_g \rightarrow N_g - dN$$

$$\mu_L dN - \mu_g dN = 0$$

$$\mu_L = \mu_g$$

Quindi imporre la minimizzazione dell'energia libera equivale aggiungere la condizione che il potenziale chimico delle due fasi deve essere lo stesso. Quindi abbiamo fissato pressione, temperatura e potenziale chimico.

Per una coesistenza liquido gas:

O per un cristallo:

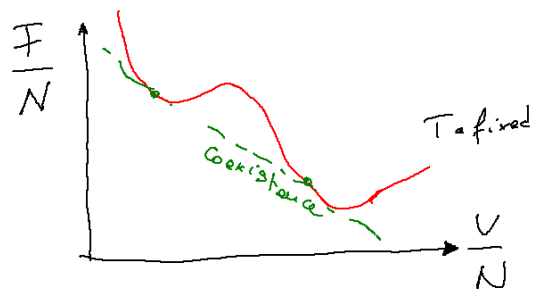
La pressione è:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T=const}$$

Gli unici punti che coesistono sono quelli che sul grafico precedente condividono la stessa tangente (linea verde).

Vediamo che effettivamente per avere lo stesso potenziale chimico la condizione è che la tangente al grafico sia la stessa:

$$f = \frac{F}{N} \quad v = \frac{V}{N}$$



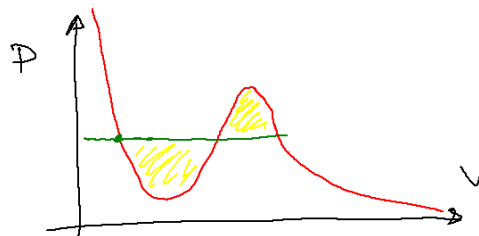
$$\frac{f_1 - f_2}{v_2 - v_1} = P$$

$$f_1 - f_2 = Pv_2 - Pv_1$$

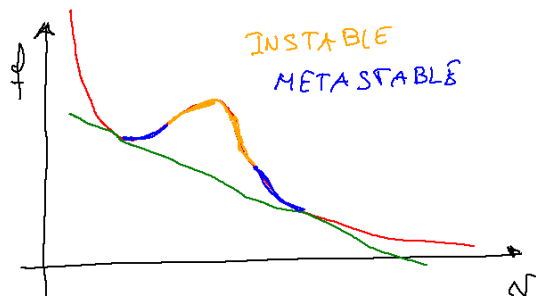
$$f_1 + Pv_1 = f_2 + Pv_2$$

$$\mu_1 = \mu_2$$

Se si prendono le due derivate della retta e della curva si ottiene l'equazione di stato (la derivata di f è la pressione):



Questa è la costruzione di Maxwell, la condizione di pari tangenti si converte in condizione di uguale area disegnata in giallo.



L'energia libera del sistema separato è sicuramente minore di quella di un sistema metastabile nella figura precedente (infatti mostriamo che giace sulla retta verde che collega i due punti in cui le fasi sono separate, che si trova sotto la curva blu degli stati metastabili).



$$V = V_1 + V_2 \quad N = N_1 + N_2 \quad x_1 = \frac{N_1}{N}$$

Questa rappresenta di fatto la conservazione del volume:

$$v_1^{coex} x_1 + v_2^{coex} (1 - x_1) = v$$

$$V_1 = v_1^{coex} N_1 \quad V_2 = v_2^{coex} N_2$$

$$x_1 + (1 - x_1) = 1$$

$$x_1 = \frac{v - v_2^{coex}}{v_1^{coex} - v_2^{coex}}$$

Una frazione x_1 sarà nella fase 1 delle particelle, mentre una frazione $1 - x_1$ sarà nella seconda fase. L'energia libera del sistema totale per particella sarà semplicemente una media pesata sulla frazione di particelle in ciascuna fase:

$$\frac{F}{N} = f_1 \frac{N_1}{N} + f_2 \frac{N_2}{N} =$$

$$f_1 x + f_2(1 - x)$$

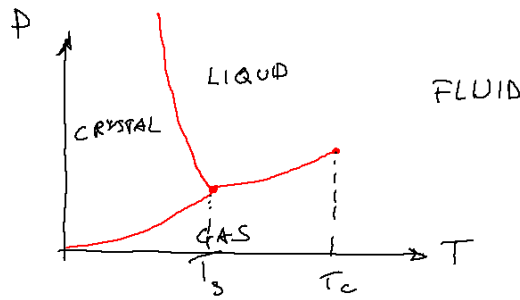
Si sta trascurando in questo dall'energia dell'interfaccia (che nel limite termodinamico è trascurabile rispetto al volume, infatti il numero di interazioni all'interfaccia è molto minore di quelli che avvengono internamente).

$$\frac{F^{sep}}{N} = (f_1 - f_2) \frac{v - v_2^{coex}}{v_1^{coex} - v_2^{coex}}$$

Questa è l'equazione di una linea retta, che esattamente la retta verde nel grafico (la tangente comune).

3.4.1 Equazione di Clausius-Capleyron

Il tipico diagramma di fase è fatto da tre fasi:



Ciascuna di queste righe rappresentano la coesistenza. Se ci muoviamo lungo una di queste righe abbiamo:

$$\mu_I(P, T) = \mu_{II}(P, T)$$

$$\mu_I(P + dP, T + dT) = \mu_{II}(P + dP, T + dT)$$

$$\mu_I(P, T) + \frac{\partial \mu}{\partial P} dP + \frac{\partial \mu}{\partial T} dT = \mu_{II}(P, T) + \frac{\partial \mu_{II}}{\partial P} dP + \frac{\partial \mu_{II}}{\partial T} dT$$

$$dG = nd\mu = d(U - TS + PV) = dU - TdS - SdT + PdV + VdP$$

$$dU = TdS - PdV$$

$$dG = -SdT + VdP$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial T} = -\frac{S}{N} \quad \frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{V}{N}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{v_2 - v_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

Questo è interessante. Prendiamo il caso di gas-liquido:

$$\frac{S_g - S_l}{v_g - v_l} > 0$$

Dalla misura sperimentale della pendenza delle linee di coesistenza abbiamo una stima della differenza dell'entropia tra fase liquida e gas. L'acqua ha un andamento curioso tra cristallo e liquido. La slope dell'acqua è curiosa, liquidi normali si ordinano nello stato liquido, l'acqua no (quindi ha pendenza positiva). Basta un semplice punto in questa slope integrando l'equazione di Clausius Capleyron.

La differenza in entalpia:

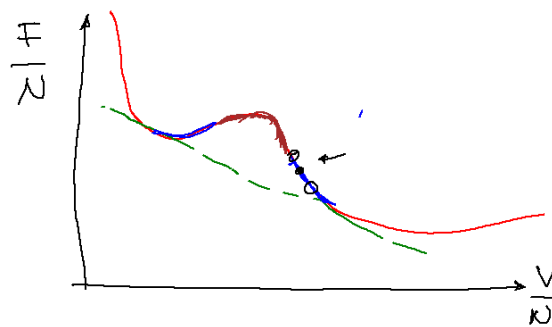
$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

$$H = U + PV$$

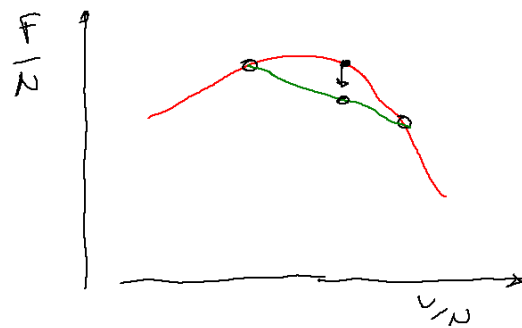
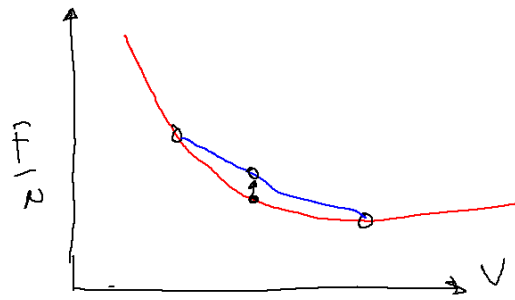
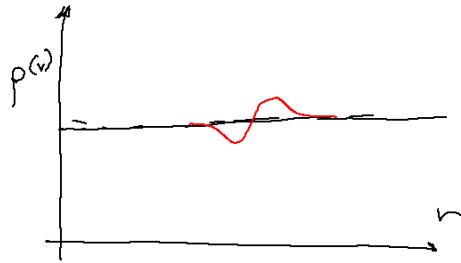
Questo è comodo perché calcolare l'entalpia è molto semplice. Questa è detta integrazione di KofKe.

3.5 Evoluzione del sistema instabile



Se siamo in un punto a cavità positiva, con una densità omogenea. Vogliamo separarci di fase, dobbiamo accrescere la densità in alcuni punti. Quando creiamo qualcosa con differenti energie libere: Facciamo uno zoom:

Quello che succede è quando proviamo a spostarci in questo stato perturbando la densità l'energia libera cresce, il che implica che c'è una sorta di barriera di attivazione da superare. Questi stati sono detti metastabili. Se ci piazziamo

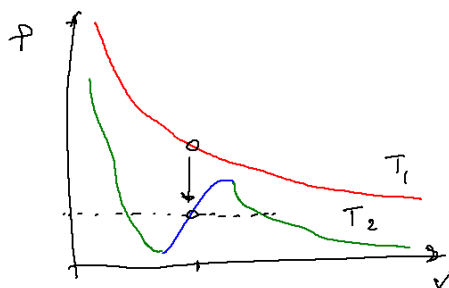


invece nel punto in cui la cavità è negativa ciascuna fluttuazione infinitesima separerà il sistema:

Queste due separazioni di fasi sono dette Spinodal Decomposition (quella instabile), e la Nucleation (quella stabile, perché dobbiamo aspettare una fluttuazione che crea delle fluttuazioni della dimensione sufficiente in modo da far distruggere diminuire l'energia libera).

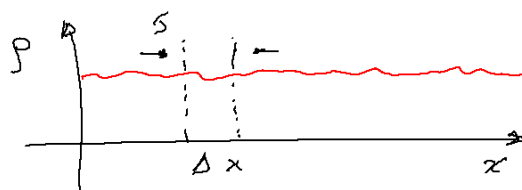
3.6 Evoluzione temporale nei sistemi instabili

Discutiamo come evolve la densità del sistema nel momento in cui mettiamo un sistema instabile. Si prepara il sistema in una temperatura $T_1 > T_2$ e poi si raffredda il sistema a volume costante.



Vogliamo scrivere un'equazione di come evolverà la densità. Questa sarà collegata dalla conservazione di energia dal flusso di corrente:

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}$$



Il flusso è generato da un gradiente del potenziale chimico.

$$J = -M \frac{\partial}{\partial x} \mu(x, t)$$

Dove il coefficiente M in genere è detto mobilità. Se μ è costante non c'è flusso, ma se abbiamo un gradiente non nulla del potenziale chimico. Quindi abbiamo scritto un'equazione differenziale per ρ :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = M \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2}$$

Bisogna trovare una dipendenza spaziale per μ .

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial F}{\partial \rho} \right)_T$$

Dal momento che il mio sistema non è più completamente omogeneo dovremo calcolare in ogni punto il termine $\partial_\rho F$:



Siccome ρ dipende da x abbiamo valori differenti dell'energia libera F , e a sua volta diversi valori per μ . Quindi viene generato un gradiente per il potenziale chimico, e questo porterà ad una evoluzione.

Possiamo esplicitare questa dipendenza. Assumiamo che il sistema possa essere composto da tanti pezzi tra loro omogenei. Il sistema può essere assunto come una serie di sistemi in locale equilibrio, cioè assumiamo che $\partial_x \rho$ piccolo. Possiamo scrivere F in questo modo:

$$F = \int \left[f(\rho(x)) - k \left(\frac{d\rho}{dx} \right)^2 \right] dx$$

Il primo termine descrive la miscela omogenea, il secondo termine descrive il costo in termini di energia libera (k è negativo, quindi questo comporta un costo addizionale) della creazione di interfaccia tra i termini omogenei. Se il gradiente di ρ è piccolo il secondo termine che può essere trascurato. F è un funzionale di $\rho(x)$. Creiamo una piccola perturbazione $\delta\rho$ e calcoliamo la variazione δF .

$$\delta F = \int dx \left[f_0(\rho + \delta\rho) - k \left(\frac{d\rho}{dx} + \frac{d\delta\rho}{dx} \right)^2 - f_0(\rho) + k \left(\frac{d\rho}{dx} \right)^2 \right]$$

$$\delta F = \int dx \left[f_0(\rho + \delta\rho) - 2k \frac{d\rho}{dx} \frac{d\delta\rho}{dx} - k \left(\frac{d\delta\rho}{dx} \right)^2 - f_0(\rho) \right]$$

$$\delta F = \int dx \left[f'_0(\rho) \delta\rho - 2k \frac{d\rho}{dx} \frac{d\delta\rho}{dx} + o(\delta\rho^2) \right]$$

Si integra il secondo termine per parti e otteniamo:

$$\delta F = \int dx \left[f_0'(\rho) + 2k \frac{d^2 \rho}{dx^2} \rho \delta \rho \right] - \left(2k \frac{d\rho}{dx} \delta \rho \right)_{-\infty}^{\infty}$$

$$\delta F = \int dx \underbrace{\left[f_0'(\rho) + 2k \frac{d^2 \rho}{dx^2} \right]}_{\frac{\delta F}{\delta \rho}} \delta \rho$$

Abbiamo trovato la definizione del potenziale chimico in x .
Che nel caso unidimensionale diventa:

$$\mu = \frac{1}{V} \frac{\partial F}{\partial \rho} = \frac{1}{dx} \frac{\delta F}{\delta \rho}$$

Il flusso è dato da:

$$J = -M \frac{\partial \mu}{\partial x}$$

$$J = -M \left[f_0''(\rho) - \frac{\partial \rho}{\partial x} + 2k \frac{\partial^3 \rho}{\partial x^3} \right]$$

Possiamo passare all'equazione di continuità:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial x}$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = M \left[f_0''(\rho) \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} + 2k \frac{\partial^4 \rho}{\partial x^4} \right]$$

Abbiamo trascurato il termine di derivata terza in f_0 , che corrisponde a approssimare l'energia libera come una parabola. Per risolvere questa equazione differenziale passiamo alle trasformate di Fourier:

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_q}{\partial t} = M [f_0''(\rho)(-q^2)\tilde{\rho}_q + 2kq^4\tilde{\rho}_q]$$

$$\frac{\partial \tilde{\rho}_1}{\partial t} = M\tilde{\rho}_q q^2 [-f''(\rho) + 2kq^2]$$

Poiché ci troviamo nella regione instabile f'' è negativo (k è anche negativo). Quindi questo oggetto si annulla per:

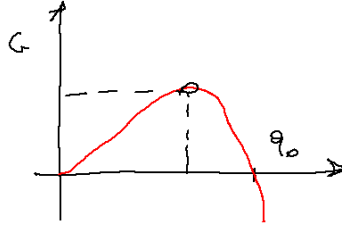
$$q^2 = \frac{f''}{2k} = q_0^2$$

Per $q < q_0$ la soluzione decadrà poiché la derivata sarà negativa, mentre quando $q > q_0$ la soluzione esploderà.

C'è una funzione dello sviluppo di Fourier che cresce più rapidamente di tutte le altre, che corrisponde al massimo del grafico precedente. Cerchiamo questa funzione:

$$-2f''q + 8kq^3 = 0$$

$$q_{max} = \sqrt{\frac{f''}{4k}}$$



Questo è il vettore d'onda che cresce più rapidamente. Possiamo ricavare il fattore di struttura da questa soluzione:

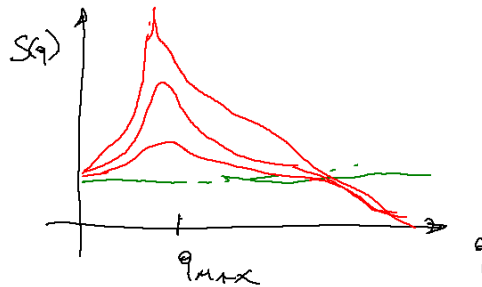
$$\tilde{f}(q) = \tilde{f}(0)e^{G(q)t}$$

Ricordiamo che:

$$S(q) = \frac{\langle \tilde{\rho}_q^* \tilde{\rho}_q \rangle}{N}$$

Da cui otteniamo:

$$S(q, t) = S(q, 0)e^{2G(q)t}$$



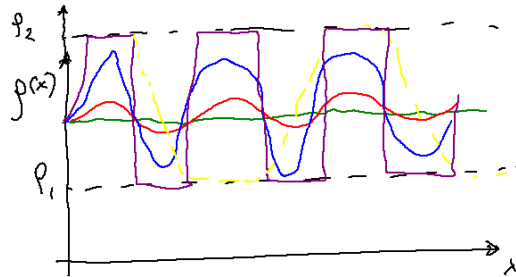
Vedremo un picco crescere, in modo esponenziale, tornando nel tempo otteniamo:

Quello che avremo è che il sistema inizia ad oscillare molto forte fin che le densità non raggiungono quelle del sistema separato, in cui avremo la saturazione. Una volta che si raggiunge la saturazione c'è un nuovo fenomeno, detto *late-stage*, in cui le due fasi separate iniziano ad allargarsi con un andamento temporale pari a $t^{\frac{1}{3}}$.

Questo è quello che succede nella situazione instabile. C'è anche la possibilità di ottenere una separazione di fase nella regione metastabile.

3.6.1 Evoluzione nello stato metastabile

La separazione di fase che avviene a partire dallo stato metastabile è detto nucleazione (*nucleation*). Supponiamo che c'è una fluttuazione che mi crea una



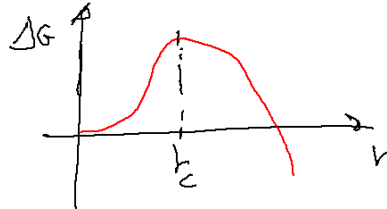
regione dell'altra fase di raggio r . Il guadagno introdotto da questa fluttuazione è:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho \Delta G_{\text{stab.} \rightarrow \text{metastab.}}$$

Quando però si crea un'interfaccia abbiamo una penalità di energia (Il ΔG è negativo), dobbiamo aggiungerne un altro:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho \overbrace{\Delta G_{SM}}^{<0} + \overbrace{\gamma}^{>0} 4\pi r^2 \rho$$

Quindi abbiamo che il termine in r^2 domina per piccole r , ma quando raggiungono il raggio critico inizia a dominare il termine r^3 e quindi la bolla inizia ad allargarsi:



Troviamo un'espressione per r_c

$$4\pi r^2 \Delta G + 8\pi r \gamma = 0$$

$$r = -\frac{2\gamma}{\Delta G_{MS}}$$

Se siamo vicini allo stato della coesistenza ΔG va a zero e quindi r va a infinito. In sistema normalmente non cristallizza mai in questo modo, normalmente usa dei semi creati dalle impurità del campione o del contenitore, ma

mai in modo spontaneo. Se ci avviciniamo alla spinodial-decomposition r_c tende a zero, questo implica che ogni fluttuazione creerà la separazione di fase.

$$\Delta G(r) = \frac{16}{3} \frac{\pi\gamma^3}{\Delta G_{MS}^2}$$

Nel momento in cui ΔG diventa KT le fluttuazioni termiche mi fermeranno il superaffreddamento del gas. La probabilità di fare la nucleazione equivale a:

$$P \sim e^{-\beta\Delta G(r)}$$

3.7 Colloidi

Analizziamo un piccolo sistema colloidale, composto da due miscele di due modelli a sfere dure. Quello che vedremo è che si genera una separazione di fase.

$$Q_{M+N} = \frac{1}{M!\Lambda^{3N}N!\lambda^{3N}} \int d\vec{r}^n \int d\vec{s}^m e^{-\beta[V_{LL}(\vec{r})+V_{ss}(\vec{s})+V_{Ls}(\vec{r},\vec{s})]}$$

Definiamo un potenziale effettivo del tipo:

$$e^{-\beta V_{eff}(\vec{r}^n)} = \frac{1}{M!\lambda^{3m}} \int d\vec{s}^m e^{-\beta[V_{Ls}+V_S]}$$

$$Q_{M+N} = \frac{1}{N!\lambda^{3n}} \int d\vec{r}^N e^{-\beta(V_{LL}+V_{eff})}$$

Abbiamo scritto la funzione di partizione attraverso due termini. Facciamo qualche approssimazione. Le sfere dure interagiscono tra loro con un modello a sfere dure. Sfere piccole e sfere dure interagiscono anche loro come un modello a sfere dure. Se le sfere piccole sono sufficientemente poco dense possiamo trascurare il termine di interazione V_{ss} . Chiamiamo σ_L il diametro delle sfere dure e σ_S quello delle sfere piccole. Definiamo $\sigma = \sigma_L + \sigma_S$. Se aggiungiamo un piccolo strato alle sfere dure larghe spesso $\sigma_s/2$ le sfere piccole possono essere considerate completamente puntiformi.

$$Q_{N+M} = \frac{1}{2\Lambda^M} \int d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 e^{-\beta[V_{LL}(R)+V_{eff}(\vec{r}_1,\vec{r}_2)]}$$

Ora che abbiamo fatto l'approssimazione di gas ideale per le sfere piccole otteniamo:

$$e^{-\beta V_{eff}} = \frac{1}{M!\lambda^{3M}} \int d\vec{s}^M e^{-\beta V_{LS}(\vec{r}_1,\vec{r}_2,\vec{s})}$$

$$V_{eff} = -K_B T \ln Q_M = F_M$$

$$V_{LS} = \sum_{i,j} v_{LS}(i,j)$$

$$e^{-\beta V_{eff}} = \frac{1}{M! \lambda^{3N}} \underbrace{\left(\int d\vec{s} e^{-\beta v_{LS}} \right)}_{V_a}^M$$

Questa è l'espressione del volume disponibile. Il volume disponibile per i centri è semplicemente:

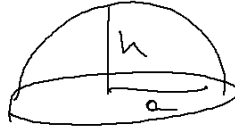
$$V_0 = \frac{\pi}{3} \sigma^3$$

Il volume disponibile per le particelle grandi è più grande, infatti loro non risentono del depletion layer.

$$V_a = V - V_2(R) = V - V_0 + V_{overlap}$$

Per trovare il volume di overlap dobbiamo trovare il volume di una coppa sferica:

$$V = \frac{\pi h}{6} (3a^2 + h^2)$$



$$V_a = \frac{\pi}{12} (2\sigma + R)(\sigma - R)^2$$

Possiamo prendere questa espressione e sostituirla nel potenziale effettivo:

$$\begin{aligned} e^{-\beta V_{eff}} &= \frac{V_a^M}{M! \lambda^{3M}} = \frac{(V - V_0 + V_{ov}(R))^M}{M! \lambda^{3M}} \\ &= \frac{(V - V_0)^M}{M! \lambda^{3M}} \left(1 + \frac{V_{ov}(R)}{V - V_0} \right)^M \end{aligned}$$

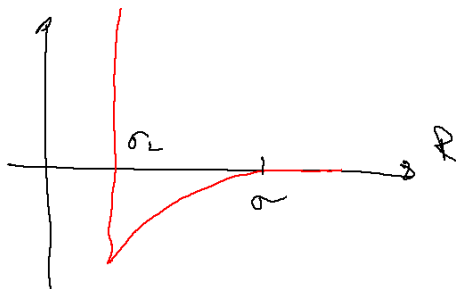
Il volume di overlap è piccolo del volume occupato dalle sfere:

$$-\beta V_{eff} = \ln \frac{(V - V_0)^M}{M! \lambda^{3M}} + M \ln \left(1 + \frac{V_{ov}}{V - V_0} \right)$$

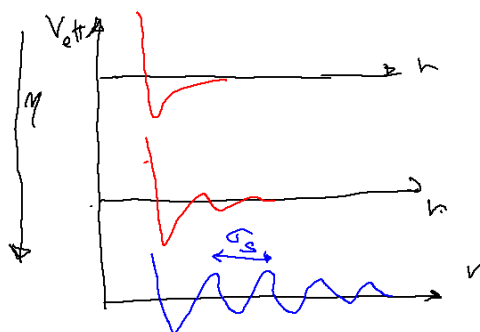
$$V_{eff} = \text{cost} - K_b T M \frac{V_{ov}(R)}{V - V_0}$$

Poiché V è un potenziale possiamo buttare via la parte costante.

$$V_{eff}^{tot} = \begin{cases} \infty & R < \sigma_L \\ -\frac{\rho V_{ov}(R)}{\beta} & \sigma_L \leq R \leq \sigma \end{cases}$$



Le sfere piccole creano un potenziale di attrazione per le sfere grandi, quello che succede è che il potenziale attrattivo è abbastanza debole. Si possono vedere altre cose carine modellizzando anche le sfere piccole in funzione di ρ :



Queste oscillazioni sono dovute alle oscillazioni della g_r delle sfere dure.

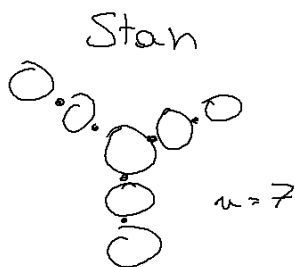
La bellezza di questi sistemi è quella di creare potenziali di attrazione (per via della massimazione di entropia) solo usando sistemi di sfere dure. Mettere sfere dure in un solvente, a dipendere dalle dimensioni e dalla concentrazione possiamo tunare il potenziale di interazione tra le particelle. Anche se non abbiamo alcuna attrazione per energia potenziale, questa è una forza entropica, che può essere così forte da formare separazioni di fase.

3.8 Polimerizzazione all'equilibrio

Descriviamo come le particelle si aggregano insieme per formare degli aggregato. Le particelle tendono a massimizzare il numero di primi vicini, condensando, minimizzando l'energia di interazione. Le condizioni sul potenziale porteranno a scrivere delle condizioni sulle dimensioni e sulla forma di questi aggregati, questi possono essere usate per creare nano-devices con precisione atomica, tunando il potenziale di interazione. In casi molto comuni, la polimerizzazione all'equilibrio

ciascuna particella ha due vicini, e descriveremo come avviene. Il sistema viene quindi composto da cluster, descriveremo come sono distribuiti nel sistema. Questo ci darà informazioni maggiore del perché un liquido si forma.

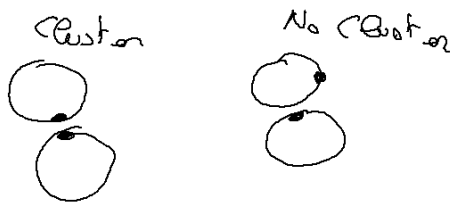
Vogliamo descrivere un sistema in cui le particelle possono formare qualche tipo di aggregato, per esempio una catena. I legami tra le particelle del cluster possono essere rotte e riformate. Esistono tanti tipi di cluster:



Piccoli pezzi di doppia elica di DNA possono essere considerati come cilindri, questi oggetti cercheranno di unirsi tra di loro. La valenza della particella corrisponde al numero di legami che può formare con le altre. Il cilindro di DNA ha valenza $f = 2$, mentre la particella centrale della stella ha $f = 3$.

Se mettiamo sempre più siti d'attrazione, l'attrazione diventerà isotropica e ci dobbiamo ricondurre al caso già studiato. Prima di tutto scriviamo la funzione di partizione di un cluster di dimensione n . Questo è diverso da quello fatto prima, adesso la particella non è più libera di andare dove gli pare. Definiamo un cluster in base al tipo di cluster.

Un cluster di cilindri è quello per cui i centri di due facce sono minori di una certa distanza



$$Q_n = \frac{1}{n! \lambda^{3n}} \int dr_1 \dots dr'_n e^{-\beta V(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n)} d\Omega_1 \dots d\Omega_n$$

Dove si contano solo le particelle che rispettano la definizione del legame del cluster che abbiamo dato. La prima particella può essere ovunque, ma la seconda particella deve essere legata alla prima, la terza deve essere legata o

alla prima, o alla seconda, e così via. Questa funzione di partizione può essere scritta per qualunque valore di n . In linea di principio la funzione di partizione dipende anche dall'angolo (e quindi λ contiene anche l'energia cinetica del moto rotazionale). Dal momento ometteremo gli angoli Ω , ma li sottointenderemo nell'integrale.

Chi decide quanti cluster ci saranno? La funzione di partizione del sistema totale deve soddisfare la seguente condizione:

$$\sum_n n N_n = N$$

Dove N_n è il numero di cluster di dimensione n . La funzione di partizione deve tenere conto della interazione fra i cluster. Possiamo trascurare l'interazione tra i cluster. Pensiamo al sistema come un cluster di gas ideale (si potrebbe fare meglio usando il potenziale di sfere dure).

Se il sistema è composto da cluster non interagente, la funzione di partizione è il prodotto delle singole funzioni di partizione:

$$Q_N = Q_1^N$$

Possiamo dividere i singoli integrali:

$$Q_N = \prod_{n=1}^{\infty} \frac{Q_n^{N_n}}{N_n!}$$

Dove il termine $N_n!$ al denominatore tiene conto dell'indistinguibilità tra i cluster.

Il corretto N_n è quello che minimizza l'energia libera del sistema, questa è una minimizzazione con un vincolo, poiché N_n deve soddisfare la il vincolo sul numero di particelle.

$$\beta F = - \ln Q_N$$

$$\beta F_N = - \left[\sum_{n=1}^{\infty} N_n \ln Q_n - N_n \ln N_n + N_n \right]$$

Per calcolare il minimo su un vincolo usiamo la tecnica dei moltiplicatori di Lagrange.

$$\frac{\partial (\beta F_n + \alpha \sum_k k N_k)}{\partial N_n} = 0$$

$$\ln Q_n - \ln N_n - 1 + 1 - \alpha n = 0$$

$$\ln \frac{Q_n}{N_n} = \alpha n$$

$$\frac{N_n}{Q_n} = e^{-\alpha n}$$

$$N_n = Q_n e^{-\alpha n}$$

$$N_1 = Q_1 e^{-\alpha}$$

$$N_n = Q_n \left(\frac{N_1}{Q_1} \right)^n$$

Il numero di cluster di dimensione n è proporzionale alla funzione di partizione di quel tipo di cluster. Se l'oggetto specifico che usiamo, ha una funzione di partizione molto maggiore degli altri, allora il sistema formerà solo quel tipo di sistema.

Un altro termine è quello tra N_1/Q_1 ; Q_1 essenzialmente è il volume, perché è la funzione di partizione del monomero, questa è la concentrazione del monomero).

Possiamo provare a calcolare la funzione di partizione. Questa è la soluzione:

$$\begin{aligned} \beta F &= - \sum_n \left[Q_n \left(\frac{N_1}{Q_1} \right)^n \ln Q_n - Q_n \left(\frac{N_1}{Q_1} \right)^n \ln Q_n \left(\frac{N_1}{Q_1} \right)^n + Q_n \left(\frac{N_1}{Q_1} \right)^2 \right] \\ &= - \sum_n \left[-Q_n \left(\frac{N_1}{Q_1} \right)^n \ln \left(\frac{N_1}{Q_1} \right)^n + Q_n \left(\frac{N_1}{Q_1} \right)^n \right] \\ &= - \sum_n Q_n \left[- \left(\frac{N_1}{Q_1} \right)^n n \ln \left(\frac{N_1}{Q_1} \right) + \left(\frac{N_1}{Q_1} \right)^n \right] \\ &= N \ln \frac{N_1}{Q_1} + \underbrace{\sum_n N_n}_{\#_c} \\ \beta F &= N \ln \frac{N_1}{Q_1} - \#_c \end{aligned}$$

Dove N_1/Q_1 è sostanzialmente la densità. L'energia libera è controllata solamente dal numero di monomeri N_1 e il numero di clusters $\#_c$. L'energia libera per particella deve essere la stessa a prescindere dal cluster (altrimenti le particelle passerebbero da un cluster all'altro). Nel caso dei monomeri conosciamo il suo potenziale chimico, perché si comportano come un gas ideale:

$$e^{\beta\mu} = z = \rho$$

Possiamo anche scrivere l'energia libera in questo modo:

$$\beta F = N\beta\mu - \#_c$$

Ora $N\mu$ è l'energia libera di Gibbs,

$$\beta F = \beta G - \#_c$$

Dal momento che conosciamo l'equazione che lega F e G :

$$F = G - PV$$

$$\beta PV = \#_c$$

Questa è proprio l'equazione ideale del gas ideale. Questa era l'ipotesi iniziale, che certifica la correttezza dei nostri conti.

Ogni volta che formiamo un legame la pressione viene diminuita (diminuisce il numero di cluster). Questo è un modo per vedere come l'interazione attrattiva riduce effettivamente la pressione di un sistema.

Adesso dobbiamo calcolare Q_n per risolvere completamente il problema.



$$Q_2 = \frac{1}{2!} \frac{1}{\lambda^6} \int dr_1 dr'_2 e^{-\beta V}$$

La nostra definizione di legame è se le particelle sono situate tra $\sigma < r < \sigma + \Delta$.

$$Q_2 = \frac{V}{4\lambda^6} \int_{\sigma}^{\sigma+\Delta} 4\pi r^2 dr e^{-\beta V}$$

$$Q_2 = \frac{V}{4\lambda^6} \frac{4}{3} \pi e^{\beta \epsilon} [(\sigma + \Delta)^3 - \sigma^3]$$

Il volume che appare nell'espressione precedente è detto volume di legame:

$$Q_2 = \frac{V V_b e^{\beta \epsilon}}{2! \lambda^6}$$

Questo è vero per sistemi isotropi. Adesso vediamo il caso di un legame non isotropo. Un esempio di potenziale non isotropo è il potenziale di Kern-Frenkel:

Due particelle sono legate tra loro solo se il volume di legame si sovrappone

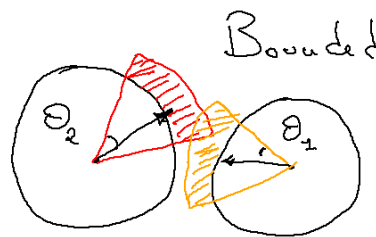
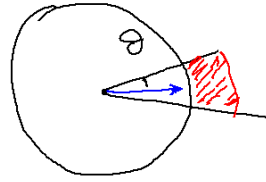
La soluzione per la Q_2 per questo tipo di interazione sarà qualcosa del tipo:

$$Q_2 = \frac{V}{2! \lambda^6} e^{\beta \epsilon_0} \left\{ \frac{4}{3} \pi [(\sigma + \Delta)^3 - \sigma^3] \right\} \chi^2$$

Dove il fattore χ^2 tiene conto della frazione delle possibili orientazioni in cui il legame esiste.

Possiamo calcolare la funzione di partizione. Assumiamo di avere particelle con due punti appiccicosi, vogliamo calcolare Q_n

$$Q_n = \frac{1}{n!} \frac{1}{\lambda^{3n}} \int dr_1 \dots dr'_n e^{-\beta V} d\Omega_1 \dots d\Omega_n$$



Possiamo scrivere la funzione di partizione in questo modo (con un potenziale alla Kern-Frenkel).

$$Q_n = \frac{\omega_n}{n! \lambda^{3n}} V (V_b e^{\beta \epsilon})^{n-1}$$

La prima particella è libera nello spazio (ecco il motivo del V). La seconda particella deve essere nel volume V_b . Ma il volume che può occupare la terza particella rimane sempre uguale (ecco il motivo del V_b^{n-1}). Il termine ω_n tiene conto delle possibilità combinatorie di formare il cluster.

La prima particella possiamo sceglierla tra n oggetti. La seconda particella deve essere scelta tra $n-1$, e può legarsi in due posizioni, per cui occorre aggiungere un fattore 2. Anche la seconda particella può legarsi in due modi alla precedente. In questo modo c'è un fattore:

$$\omega_n = 2n \cdot 2(n-1) \cdot 2(n-2) \cdot \dots \cdot 2$$

$$\omega_n = 2^{n-1} n!$$

In realtà dobbiamo aggiungere un contributo, infatti la catena può essere letta dalla parte opposta, quindi dobbiamo dividere tutto per due (ecco il motivo dell' $n-1$ sulla potenza del 2). Il termine χ^2 è stato aggiunto direttamente al termine V_b .

$$Q_n = \frac{2^{n-1}}{\lambda^{3N}} V (V_b e^{\beta \epsilon})^{n-1}$$

Adesso possiamo definire direttamente la probabilità di osservare un cluster di dimensione n .

$$N_n = Q_n \left(\frac{N_1}{Q_1} \right)^n$$

$$N_n = (2V_b e^{\beta\varepsilon})^{n-1} \frac{V}{\lambda^{3n}} \left(\frac{N\lambda^3}{V} \right)^n$$

$$N_n = N_1 (2V_b \rho_1 e^{\beta\varepsilon})^{n-1}$$

$$N_n \propto e^{-n \ln(2V_b \rho_1 e^{\beta\varepsilon})}$$



La pendenza è data dalla temperatura (il fattore β).

Il termine $n - 1$ rappresenta il numero di legami. Cerchiamo una grandezza detta probabilità di legame p_b . Qual è la probabilità che una particella sia legata. Allora vedremo che la probabilità di trovare un cluster sarà p_b^{n-1} Inoltre dovremo avere due legami non presenti:

$$N_n = N p_b^{n-1} (1 - p_b)^2$$

Confrontando le due cose otteniamo:

$$N(1 - p_b)^2 = N_1$$

Infatti il numero di monomeri è il numero di particelle per la probabilità di avere due legami liberi! In questo modo vediamo immediatamente che:

$$N_n = N_1 p_b^{n-1}$$

Dal confronto otteniamo p_b

$$p_b = 2V_b \frac{N_1}{V} e^{\beta\varepsilon}$$

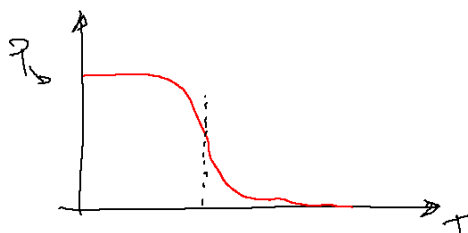
$$p_b = 2V_b \frac{N}{V} (1 - p_b)^2 e^{\beta\varepsilon}$$

$$\frac{p_b}{1 - p_b^2} = 2N \frac{V_b}{V} e^{\beta\varepsilon}$$

Abbiamo trovato un analogo tra una descrizione geometrica e probabilistica del sistema e un punto di vista termodinamico. Questo permette di calcolare quanto varia p_b al variare della temperatura.

$$p_b = 1 + \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 8\rho V_b e^{\beta\varepsilon}}}$$

Ad alte temperature p_b deve andare a zero per alte temperature, per $T \rightarrow 0$ invece va a 1:



V/N è il volume per singola particella, V_b/v è il numero di microstati associati al macrostato legato, mentre il termine $e^{\beta\varepsilon}$ è un termine energetico. Le cose si aggregano perché il termine energetico diventa dominante rispetto all'entropia persa per formare l'aggregato. Il bilanciamento tra queste due cose ci dà la forma tipica di questa curva.

Qual è la tipica dimensione di questi cluster? Possiamo definirne la dimensione media del cluster.

$$L = \frac{\sum_n n N_n}{\sum_n N_n}$$

Conoscendo l'espressione di N_n possiamo ottenerne un'espressione termodinamica:

$$L = \frac{\sum_n n p_b^{n-1}}{\sum_n p_b^{n-1}}$$

Dove i termini $N(1-p_b)^2$ è presente sia sopra che sotto. Questa somma può essere fatta considerando che il numeratore è la derivata del denominatore:

$$\begin{aligned} L &= p_b \frac{d}{dp_b} \ln \sum_n p_b^n \\ L &= p_b \frac{d}{dp_b} \ln \frac{p_b}{1-p_b} \\ L &= p_b \left[\frac{1}{p_b} + \frac{1}{1-p_b} \right] = \\ &1 + \frac{p_b}{1-p_b} = \frac{1}{1-p_b} \end{aligned}$$

Possiamo fare un'espansione della temperatura:

$$p_b(T \rightarrow 0) = 1 - \frac{e^{\frac{\beta}{2}\varepsilon}}{\sqrt{2\rho V_b}}$$

$$L \sim e^{-\frac{\beta\varepsilon}{2}} \sqrt{2\rho V_b}$$

Misurando la L dei polimeri possiamo misurare sia ε che V_b .

$$L \sim \rho^{\frac{1}{2}} \quad L \sim e^{\frac{\beta\varepsilon}{2}}$$

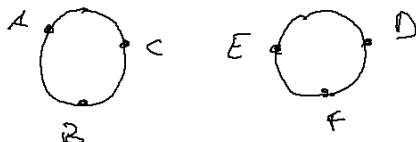
3.9 Particelle con siti attrazione

Studiamo come evolve il sistema al variare del numero di siti che interagiscono (f). Facciamo l'assunzione molto forte che i cluster non contengano nessun loop chiuso di legami. Questa assunzione è molto forte, la ragione per cui la facciamo è che i calcoli diventano enormemente più semplice, poiché ogni volta che formiamo un legame riduciamo il numero di cluster del sistema di un unità (poiché leghiamo sempre due legami). C'è quindi una corrispondenza 1 a 1 tra il numero di legami e il numero di cluster nel sistema. Questa assunzione è concettualmente equivalente all'approssimazione di campo medio.

$$Q_n = \frac{\omega_n}{n!} V [V_b e^{\beta\varepsilon}]^{\#_b}$$

Se non abbiamo loop il numero di legami è esattamente il numero di particelle nel cluster meno uno ($\#_b = n - 1$)

Supponiamo $f = 3$, e studiamo come è ω_2 :



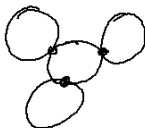
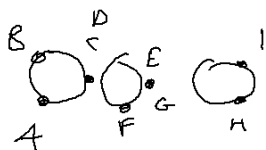
Dobbiamo considerare tutte i possibili modi di combinare le particelle, in questo caso $\omega_2 = 9$, in generale sarà:

$$\omega_2 = f^2$$

Anche i trimeri sono abbastanza semplici:

Per calcolare il numero di combinazioni sappiamo che possiamo avere 9 dimeri, e la particella aggiuntiva può agganciarsi a 4 legami, con i suoi tre legami:

$$\omega_3 = 9 \cdot 4 \cdot 3 = 162$$



Per quattro c'è un problema, abbiamo due differenti topologie:

Per la catena è molto facile: abbiamo 162 trimeri, 4 possibilità e 3 siti. Nell'altra configurazione abbiamo 162 per 3 siti per un'unica posizione in cui può legarsi per non formare la catena. Dobbiamo poi tenere conto di quante differenti configurazioni.

Al crescere di n il numero di possibili topologie aumenta e il calcolo si fa complicato, esiste un'espressione analitica:

$$\omega_n = \frac{f^n (fn - n)!}{(fn - 2n + 2)!}$$

A questo punto sappiamo la funzione di partizione, e quindi il numero di cluster che si formeranno di questa dimensione:

$$N_n = Q_n \left(\frac{N_1}{Q_1} \right)^n$$

Se mettiamo insieme tutte le potenze di n si ottiene:

$$N_n = \frac{(fn - n)!}{(fn - 2n + 2)!} \left[V_b e^{\beta \varepsilon} \frac{N_1}{V} f \right]^{n-1} N_1 f$$

Proviamo a esprimere questo termine come la probabilità di formare un legame.

Se abbiamo un cluster $n = 4$, il numero di legami $\#_b = n - 1$, il numero di legami aperti è:

$$\#_{open} = fn - (n - 1)2$$

Cioè il numero totale di legami meno il numero di legami fatti (ogni volta che leghiamo perdiamo 2 legami, uno per particella).

Quindi la probabilità di avere un cluster è pari:

$$P = p^{\#b} (1-p)^{\#open} = p^{n-1} (1-p)^{fn-(n-1)\cdot 2}$$

Dove p è la probabilità di formare un legame. C'è qualche termini combinatorio che dobbiamo mettere davanti, tuttavia la dipendenza di n della potenza.

$$p^{n-1} (1-p)^{f(n-1)-2(n-1)-f} = [p(1-p)^{f-2}]^{n-1} (1-p)^f$$

Quindi il termine che dipende da $n-1$ è stato isolato, uguagliando le due espressioni si trova:

$$p(1-p)^{f-2} = \frac{fV_b e^{\beta\varepsilon} N_1}{V} \quad N_1 = N(1-p)^f$$

Infatti N_1 è il numero di monomero, la probabilità di avere un monomero è che tutti gli f legami siano liberi.

$$\frac{p}{(1-p)^2} = \frac{fV_b N}{V} e^{\beta\varepsilon}$$

Al numeratore abbiamo il totale volume di legame, diviso il volume totale, questo termine ha un significato entropico, moltiplicato per un fattore di boltzmann, che rappresenta invece il fattore energetico.

Da questo momento possiamo riscrivere tutto in termini probabilistici:

$$N_n = N(1-p_b)^f \frac{f(fn-n)!}{n!(fn-2n+2)!} [p_b(1-p_b)^{f-2}]^{n-1}$$

L'intera dipendenza dalla temperatura e della pressione è condensata all'interno della probabilità di formare il legame p_b . Conoscere p_b equivale quindi a conoscere le proprietà del sistema. Nel diagramma di fase, punti lungo curve di livello di p_b hanno esattamente la stessa distribuzione di cluster. Andiamo a calcolare l'energia libera del sistema.

$$\beta F = N\beta\mu - \#_c \quad \beta\mu = \beta\mu_1 = \ln \rho_1$$

La densità dei monomeri ρ_1 la conosciamo:

$$\rho_1 = \frac{N_1}{V} = \frac{N(1-p_b)^f}{V} = \rho(1-p_b)$$

Inoltre:

$$\#_c = N - N_{bounds}$$

Questo lo possiamo vedere dal fatto che il numero totale di legami formabili dal sistema è pari a tutte le particelle legate:

$$\#_{max} = \frac{Nf}{2}$$

Qual è la probabilità di aver b legami?

$$p_b = \frac{\#_b}{\#_{max}}$$

$$\#_c = N \left[1 - \frac{p_b f}{2} \right]$$

$$\beta F = N \ln [\rho(1 - p_b)^f] - N \left[1 - \frac{p_b f}{2} \right]$$

Calcoliamo l'energia libera per particella:

$$\frac{\beta F}{N} = \ln \rho + \ln(1 - p_b)^f + \frac{p_b f}{2} - 1$$

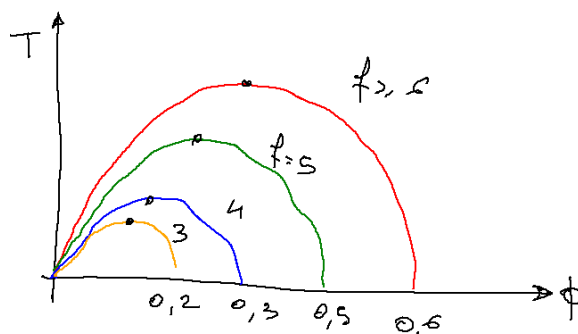
Il termine $\ln \rho - 1$ è quella del gas ideale. La parte che rimane è quella che descrive il sistema. Se infatti la temperatura va a infinito non si formano legami e i pezzi aggiuntivi vanno a zero $p_b \rightarrow 0$, e rimane l'energia libera del gas perfetto. Il termine che rimane si può chiamare come energia libera del legame:

$$\frac{\beta F}{N} = \frac{\beta F^{ig}}{N} + \beta \frac{F^{bound}}{N}$$

Per migliorare l'energia libera del sistema basta quindi cambiare il termine di energia libera per gas ideale con il termine delle sfere dure:

$$\frac{\beta F}{N} = \frac{\beta F^{C.S}}{N} + \beta \frac{F^{bound}}{N}$$

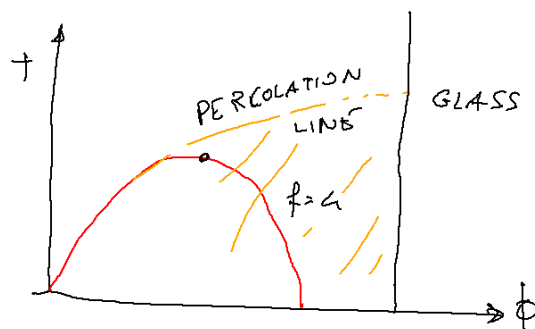
Questa teoria può essere derivata in modo formale, ed è chiamata teoria di *Wertheim Theory*. Adesso abbiamo una teoria che ci dice come un liquido emerge se aggiungiamo una attrazione. Quanti siti di interazione devo inserire per avere un liquido? Se abbiamo un potenziale bastano 12 siti per avere un potenziale sferico (centrano statisticamente 12 sfere). L'acqua ha 4 legami, e forma fase liquida, con 2 legami sappiamo che questo non avviene. Quindi la fase liquida si forma con $2 + \varepsilon$ legami. Dati due legami come aggiungiamo un sito, piccolo a piacere sulla sfera, aggiuntivo, questo sistema formerà fase liquida. Questo si fa formalmente cercando per che condizioni di f nell'espressione di p_b si creano in F due minimi che permettono la formazione dello stato liquido.



I termini con la virgola si possono inserire mettendo nel sistema alcune particelle con 2 altre con 3 legami. C'è un'interessante osservazione, nella regione con $\Phi > 0.6$ abbiamo i vetri. Questo vuol dire che non si riesce mai ad arrivare

a basse temperature con gas che formano molti legami. Se però i legami sono 4, abbiamo una regione in cui possiamo arrivare con la temperatura allo zero senza incontrare né la separazione di fase, né il vetro.

Quando abbiamo un sistema e abbassiamo la temperatura per $f < 4$ arriviamo a formare gel, mentre se andiamo verso destra otteniamo i vetri. Per fare i gel servono pochi legami (f basso). Se si fa un calcolo, quando p_b arriva al valore $1/(f - 1)$ allora la dimensione dei cluster diverge. Questo ci dice che abbiamo creato un cluster di massa infinita. Abbiamo ottenuta la percolazione del cluster, possiamo disegnare la linea di percolazione dei vari sistemi:



I fenomeni critici si trovano sempre sotto la linea di percolazione. Occorre la percolazione per avere fenomeni critici. La regione di percolazione è la regione in cui il sistema forma un gel. I gel hanno sia conducibilità che elasticità differente, poiché i cluster attraversano l'intero sistema, permettendo la trasmissione di informazione da un punto all'altro. Quindi

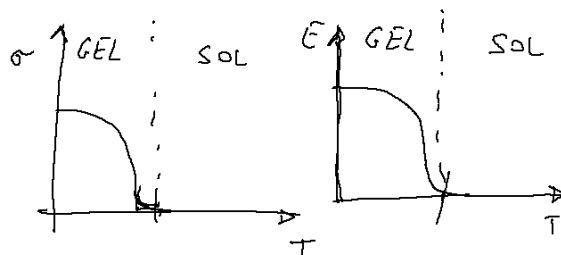


Figura 3.1: Schema di conducibilità e elasticità in questi sistemi nella condizione in cui diventano gel.

Capitolo 4

Dinamica dei fluidi

La nostra equazione del moto è data dalla fisica classica, usiamo il formalismo hamiltoniano:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} \quad \frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial \vec{r}} \quad H = K + V$$

Se abbiamo la probabilità di trovare il sistema in certo stato r, p al tempo t :

$$\int f(\vec{r}^n, \vec{p}^n, t) d\vec{r}^n d\vec{p}^n = 1$$

E la nostra probabilità sarà data dal fattore di boltzmann. Questa segue l'equazione della continuità:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\nabla [f\vec{v}]$$

Se abbiamo un certo volume nello spazio delle fasi, questo oggetto evolverà mantenendo costante il proprio volume. In altre parole Le traiettorie dello spazio delle fasi non possono incrociarsi (quidni punti che erano interni al volume devono rimanere interni, e punti esterni devono rimanere esterni). Questo è il motivo per cui possiamo scrivere l'equazione di continuità. Questo è come dire che:

$$\frac{df}{dt} = 0$$

Scriviamo un espressione formale per f :

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \left[\frac{\partial f}{\partial r_i} \dot{r}_i + \frac{\partial f}{\partial p_i} \dot{p}_i \right] = 0$$

Usando le equazioni di Hamilton si trova:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \sum_i \left(\frac{\partial f}{\partial r_i} \frac{\partial H}{\partial p_i} - \frac{\partial f}{\partial p_i} \frac{\partial H}{\partial r_i} \right) = 0$$

Riconosciamo l'espressione delle parentesi di Poisson:

$$\{A, B\} = \sum_i \frac{\partial A}{\partial \text{vecr}_i} \frac{\partial B}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial A}{\partial \vec{p}_i} \frac{\partial B}{\partial \text{vecr}_i}$$

Questo può essere riscritto come:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \{H, f\}$$

Definiamo l'operatore di Liouville :

$$\mathcal{L}A = i\{H, A\}$$

Da cui abbiamo una soluzione formale:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -i\mathcal{L}f$$

$$f = e^{-i\mathcal{L}t}f(0)$$

Abbiamo scritto in modo molto formale l'evoluzione della probabilità di trovare il sistema in una certa configurazione. Adesso vediamo come evolvono gli osservabili del nostro sistema. Gli osservabili del sistema sono funzioni che dipendono dalla posizione e dall'impulso del sistema. Cerchiamo come evolvono gli osservabili:

$$A = A(\vec{r}_n(t), \vec{p}_n(t))$$

$$\frac{dA}{dt} = \sum_i \left[\frac{\partial A}{\partial \vec{r}_i} \frac{\partial H}{\partial \vec{p}_i} - \frac{\partial A}{\partial \vec{p}_i} \frac{\partial H}{\partial \vec{r}_i} \right]$$

$$\frac{dA}{dt} = \{A, H\} = -\{H, A\}$$

$$\frac{dA}{dt} = i\mathcal{L}A$$

Abbiamo ancora una soluzione formale dell'osservabile:

$$A(t) = e^{i\mathcal{L}t}A(0)$$

La probabilità evolve con un segno meno, e gli osservabili evolvono con un segno positivo.

4.1 Funzione di correlazione

Lo studio della statica e della dinamica è sempre fatto attraverso la funzione di correlazione. Un esempio di funzione di correlazione è proprio la $g(r)$. La funzione di correlazione tra due osservabili A e B si scrive come media termodinamica:

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t')B(t'') \rangle \quad t' > t''$$

La media va fatta su tutte le possibili traiettorie pesate con la probabilità di quella traiettoria:

$$C_{AB}(t', t'') = \int A[\vec{r}_n(t'), \vec{p}_n(t')] B[\vec{r}_n(t''), \vec{p}_n(t'')] f(\vec{r}_n(t''), \vec{p}_n(t''), t'') d\vec{r}_n(t'') d\vec{p}_n(t'')$$

Si parte da un punto qualunque, si calcola la probabilità di quel punto, si calcola l'osservabile B , si evolve fino a t' e si calcola A si fa il prodotto e si integra su tutti i possibili punti di partenza.

Se siamo in equilibrio conosciamo l'espressione per $f = e^{-\beta H}/Z$. In questo caso è anche irrilevante la scelta t'' , che può essere messa a 0, e quindi il risultato sarà solo funzione della differenza tra i due punti: $t = t' - t''$. Questo è vero solo in equilibrio.

Se assumiamo di essere in equilibrio otteniamo che:

$$\langle A(t')B(t'') \rangle = \langle A(t' - t'')B(0) \rangle = \langle A(t)B(0) \rangle = \langle A(t + s)B(s) \rangle$$

Se siamo all'equilibrio possiamo calcolare la derivata rispetto a s :

$$\frac{d}{dt} \langle A(t + s)B(s) \rangle = \langle \dot{A}(t + s)B(s) \rangle + \langle A(t + s)\dot{B}(s) \rangle = \frac{d}{ds} \langle A(t)B(0) \rangle = 0$$

Quindi se ci troviamo all'equilibrio, sottraendo s dai due argomenti otteniamo:

$$\langle \dot{A}(t)B(0) \rangle = - \langle A(t)\dot{B}(0) \rangle$$

Questo ragionamento può essere ovviamente ripetuto a derivate seconde:

$$\langle \ddot{A}(t)B(0) \rangle = - \langle \dot{A}(t)\dot{B}(0) \rangle = \langle A(t)\ddot{B}(0) \rangle$$

Un'altra proprietà importante la proprietà di simmetria rispetto all'inversione temporale che è la seguente.

$$A(-t) = \varepsilon_A A(t) \quad \varepsilon_A = \pm 1$$

Se A ha questa proprietà possiamo scrivere che:

$$\langle A(t)B(0) \rangle = \langle A(t + s)B(s) \rangle = \varepsilon_a \varepsilon_b \langle A(-t - s)B(-s) \rangle = \varepsilon_A \varepsilon_B \langle A(-t)B(0) \rangle$$

Se ε_A è uguale a ε_B allora la funzione di correlazione è simmetrica nel tempo. Questo implica che quando lavoriamo con funzioni di autocorrelazione (tra due operatori uguali) è sempre pari in tempo (in equilibrio).

L'altra relazione interessante è che:

$$\langle A(t)B \rangle = \varepsilon_A \langle A(-t)B \rangle = \varepsilon_A \langle A(0)B(t) \rangle = \varepsilon_A \varepsilon_B \langle A(0)B(-t) \rangle = \varepsilon_A \varepsilon_B A(t)B(0)$$

Se A e B hanno simmetrie opposte rispetto a inversione temporali la funzione di correlazione è sempre zero.

Possiamo definire una trasformata di Fourier della funzione di correlazione:

$$C_{AB}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega t} C_{AB}(t) dt$$

E anche una trasformata di Laplace:

$$\tilde{C}_{AB}(z) = \int_0^{\infty} e^{izt} C_{AB}(t) dt$$

Le due operazioni non sono completamente indipendenti ma legate dalla seguente relazione:

$$\tilde{C}_{AB}(z) = i \int_{-\infty}^{\infty} \frac{C_{AB}(\omega)}{z - \omega} d\omega$$

Questo può essere ottenuto facilmente:

$$C_{AB}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} C_{AB}(\omega) d\omega$$

$$\tilde{C}_{AB}(z) = \int_0^{\infty} e^{izt} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} C_{AB}(\omega) d\omega dt$$

Un'altra proprietà interessante che riguarda la trasformata di Fourier è che questa è reale (se $B = A$):

$$C_{AA}^*(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} C(t) dt = C_{AA}(\omega)$$

Definiamo la grandezza:

$$A_T(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2T}} \int_{-T}^T e^{i\omega t} A(t) dt$$

$$\langle A_T^*(\omega) A_T(\omega) \rangle = \frac{1}{2T} \int_{-T}^T e^{-i\omega t} A(t) dt \int_{-T}^T e^{i\omega t'} A(t') dt'$$

$$\langle A_T^*(\omega) A_T(\omega) \rangle = \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \langle A^*(t) A(t') \rangle e^{-i\omega(t-t')} dt dt'$$

Questo oggetto è sicuramente positivo (è la norma di un oggetto). Cambiando variabile in $t - t'$:

$$= \frac{1}{2T} \int_{-T}^T \int_{-T}^T e^{i\omega(t-t')} \langle A(t-t') A(0) \rangle d(t-t') dt'$$

$$= \underbrace{\lim_{T \rightarrow \infty} \int_{-T}^T e^{i\omega s} \langle A(s) A(0) \rangle ds}_{C_{AA}(\omega)} \geq 0$$

Da cui segue che $C_{aa}(\omega)$ è sempre positiva. Dobbiamo discutere soltanto della espansione in serie di Taylor della funzione di correlazione:

$$c_{AA}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^{2n}}{2n!} c_{AA}^{2n}(0) =$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^{2n}}{2n!} \langle A^{2n}(t) A(0) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^{2n}}{2n!} (-1)^n \langle A^n(t) A^n(0) \rangle =$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{t^{2n}}{2n!} \langle A(t)A^{2n}(0) \rangle$$

Tutte le proprietà della funzione al tempo zero controlla le proprietà della funzione a qualunque tempo t . Se prendiamo la trasformata di Fourier otteniamo:

$$C_{AA}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega t} C_{AA}(\omega) d\omega$$

$$\frac{d}{dt} C_{AA}(t=0) = \int_{-\infty}^{\infty} (-i\omega) C_{AA}(\omega) d\omega$$

$$\frac{d^n C_{AA}(t=0)}{dt^n} = \int_{-\infty}^{\infty} (-i\omega)^n C_{AA}(\omega) d\omega$$

Possiamo inserire questo nell'espressione della proprietà:

$$C_{AA}(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{t^{2n}}{2n!} \langle \omega^{2n} \rangle_{AA}$$

4.2 Funzione di correlazione delle velocità

La funzione di correlazione delle velocità deve essere presa rispetto a qualche componente. Questa è la proprietà di una sola particella, detta *target*.

$$z(t) = \langle v_x(t)v_x(0) \rangle$$

Vediamo come questa quantità si collega al coefficiente di diffusione. Quando il tempo è estremamente lungo le particelle sono completamente non correlate. Si definisce il Mean Square displacement $\langle r^2 \rangle$:

$$MSD(t) = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle$$

Se le particelle si muovono a velocità costante, in un modo balistico va come t^2 :

$$\vec{r}(t) = \vec{v}_0 t + \vec{r}_0$$

$$MSD(t) \sim t^2$$

Se ammettiamo il fatto che le particelle per ogni collisione dimenticano tutto sul loro modo, allora in questo caso il processo si chiama diffusione:

$$MSD \sim t \implies r \sim \sqrt{t}$$

Per quantificare quanto le particelle si muovono si definisce il coefficiente di diffusione D :

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2(t) \rangle}{6t}$$

Il motivo per quel 6 al denominatore lo vedremo più avanti.

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle}{6t}$$

$$\vec{r}(t) - \vec{r}(0) = \int_0^t \vec{v}(t') dt'$$

$$|\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 = \int_0^t dt' v(t') \int_0^t dt'' v(t'')$$

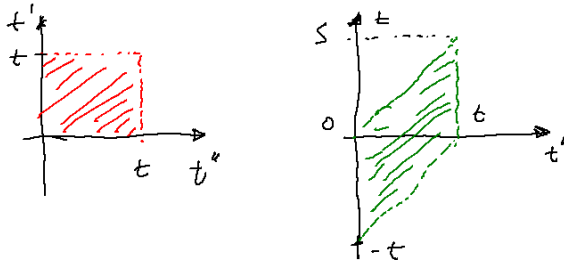
Ora è abbastanza chiara come viene fuori il collegamento tra il MSD e la funzione di correlazione delle velocità:

$$\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle = \int_0^t \int_0^t \langle \vec{v}(t'') \vec{v}(t') \rangle dt' dt''$$

Siccome siamo all'equilibrio la funzione sarà funzione solo della differenza tra i tempi, così possiamo fare un cambiamento di variabili.

$$s = t'' - t' \quad t''$$

Il dominio di integrazione cambia nel seguente modo



Per scrivere questo dominio di integrazione dobbiamo:

$$= \int_{-t}^0 ds \langle \vec{v}(s) \vec{v}(0) \rangle \int_0^{s+t} dt'' + \int_0^t ds \langle \vec{v}(s) \vec{v}(0) \rangle \int_s^t dt''$$

$$\int_{-t}^0 ds (s+t) \langle \vec{v}(s) \vec{v}(0) \rangle + \int_0^t ds (t-s) \langle \vec{v}(s) \vec{v}(0) \rangle$$

Nel primo cambiamo variabili da $s \rightarrow -s$, in questo modo sfruttando la parità della funzione di correlazione i due integrali sono proprio uguali:

$$2 \int_0^t ds (t-s) \langle \vec{v}(s) \vec{v}(0) \rangle = \langle r^2 \rangle$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle r^2 \rangle}{6t} = \frac{1}{3} \int_0^t ds \langle \vec{v}(s) \vec{v}(0) \rangle$$

Usando l'isotropia delle velocità otteniamo un fattore 3 che mi cancella il denominatore (e le velocità sono sull'asse delle x)

$$D = \int_0^\infty z(s) ds$$

La funzione di correlazione delle velocità ci da il coefficiente di diffusione. Questa relazione è molto più generale.

Proviamo a dare un espressione della $z(t)$ per piccoli valori di t :

$$z(t) = z(0) + \frac{1}{2} z''(0) t^2$$

$$z''(0) = \frac{d^2}{dt^2} \langle v_x(t) v_x(0) \rangle = \langle a_x(t) a_x(0) \rangle$$

$$z(t) \approx \underbrace{z(0)}_{\langle v_x^2 \rangle} + \frac{1}{2m^2} \langle F_x(0) F_x(0) \rangle t^2$$

Il modo il cui la funzione di correlazione si comporta a piccoli tempi è legato alla media termodinamica delle forze. Questo è legato al gradiente dell'energia potenziale.

$$\langle |F_x|^2 \rangle = \langle |\nabla_x V|^2 \rangle$$

$$\langle |F_x|^2 \rangle = \int \left(\frac{dV}{dx_1} \right)^2 \frac{e^{-\beta V} dr_1 \dots dr_n}{Z}$$

Si può usare un trucchetto e integrare questa grandezza per parti.

$$= \frac{1}{Z} \int \frac{dV}{dx_1} \frac{d}{dx_1} e^{-\beta V} \frac{1}{(-\beta)} dr_1 \dots dr_n = \underbrace{-e^{-\beta V} \frac{dV}{dx_1}}_{V \rightarrow \infty} + \int \frac{d^2 V}{dx_1^2} e^{-\beta V} dr_1 \dots dr_n$$

$$\langle |F_x|^2 \rangle = \left\langle \frac{d^2 V}{dx^2} \right\rangle$$

L'ultimo termine può essere scritto come un integrale della $g(r)$. La funzione di correlazione di velocità per tempi piccoli è data principalmente dalla media della curvatura del potenziale. Si potrebbe andare avanti in principio, ma i calcoli diventano complicati ed in genere ci si ferma a questo termine.

4.2.1 Funzione di correlazione delle velocità per le sfere dure

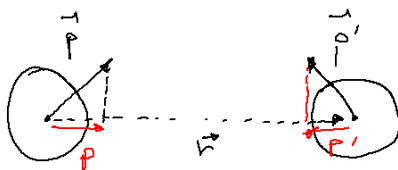
Il sistema delle sfere dure è un po' più complicato, le forze sono impulsive così la funzione avrà una discontinuità della derivata prima all'origine, e questo viene dalla discontinuità del potenziale di interazione.

$$z(t) = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle (1 - \Omega t + \dots)$$

$$\Omega = -\frac{1}{\langle v^2 \rangle} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta \vec{v} \cdot \vec{v} \rangle}{\Delta t}$$

Il limite va preso per via della discontinuità del potenziale, non possiamo fare direttamente la derivata.

Ci focalizziamo su una particella, e osserviamo quanto cambia il momento durante la collisione. Si può separare il problema in due componenti.



L'impulso scambiato è dato da solo la componente diretta lungo la congiungente dei due centri:

$$\Delta \vec{p} = (p' - p) \hat{r}$$

$$\vec{p} - \Delta \vec{p} = p(p' - p)$$

In che caso due particelle vanno a collidere? Se ci sediamo su una particella, l'altra particella ha un momento pari a $p' - p$, e questo per collidere, deve essere negativo.

Sedendo con una particella di momento \vec{p} , nel tempo Δt con quante altre particelle sto per collidere?

$$\Delta r = \left| \frac{(p' - p)}{m} \right| \Delta t$$

Tra tutte le particelle con cui si può collidere in principio collideremo sono quelle in una conchiglia di spessore Δr . Ma questo numero può essere calcolato:

$$n = 4\pi\sigma^2 \rho g(\sigma) \Delta r f_{MB}(p')$$

Questo è il numero di particelle che collideranno con la mia, di momento p' nel seguente istante Δt . Devo mediare prima su tutti i p'

Media sulla prima particella

$$\frac{\langle \Delta \vec{p} \cdot \vec{p} \rangle}{\Delta t} = \int_{-\infty}^{\infty} f_{MB}(p) dp \int_{p'-p < 0} dp' p(p'-p) \underbrace{\frac{|p'-p|}{m}}_{\Delta r} \underbrace{\frac{\Delta t f_{MB}(p') 4\pi\sigma^2 \rho g(\sigma)}{n}}_{\Delta t}$$

$$f_{MB}(p) = \frac{1}{\sqrt{2\pi mK}} e^{-\frac{p^2}{2mKT}}$$

Facciamo un cambiamento di variabili.

$$p_+ = \frac{p+p'}{\sqrt{2}} \quad p_- = \frac{p-p'}{\sqrt{2}}$$

$$p_+^2 + p_-^2 = \frac{1}{2} [2p^2 + 2p'^2] = p^2 + p'^2$$

Questo è carino perché abbiamo le distribuzioni di Boltzmann che dipendono da p^2 e da p'^2 .

$$\sqrt{2}p = p_+ + p_-$$

$$-\frac{\langle \Delta \vec{p} \cdot \vec{p} \rangle}{\Delta t} = \frac{4\pi\sigma^2\rho g(\sigma)}{\sqrt{2}m} 2 \int_{-\infty}^{\infty} dp_+ \int_0^{\infty} dp_- f_{MB}(p_+) f_{MB}(p_-) (p_+ + p_-) p_-^2$$

Speziamo l'integrale nelle due parti:

$$-\frac{\langle \Delta \vec{p} \cdot \vec{p} \rangle}{\Delta t} = \frac{8\pi}{\sqrt{2}m} \sigma^2 g(\sigma) \rho \left[\underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dp_+ f_{MB}(p_+)}_{\text{dispari:}=0} \int_0^{\infty} dp_- f_{MB}(p_-) p_-^2 + \underbrace{\int_{-\infty}^{\infty} dp_+ f_{MB}(p_+)}_{=1} \int_0^{\infty} dp_- f_{MB}(p_-) p_-^3 \right]$$

Il primo integrale è nullo perché la funzione è zero. L'altro integrale è uno perché la funzione di Boltzmann è normalizzata.

$$-\frac{\langle \Delta \vec{p} \cdot \vec{p} \rangle}{\Delta t} = \frac{8\pi}{\sqrt{2}m} \sigma^2 g(\sigma) \rho \left[\int dp_-^2 \frac{p_-^2}{2} \frac{1}{\sqrt{2\pi mKT}} e^{-\frac{p_-^2}{2mKT}} \right]$$

Con un cambiamento di variabili

$$y = \frac{p_-^2}{2mKT}$$

SI ottiene:

$$-\frac{\langle \Delta \vec{p} \cdot \vec{p} \rangle}{\Delta t} = \frac{4\pi}{\sqrt{2}m} \sigma^2 g(\sigma) \rho \frac{(2mKT)^2}{\sqrt{2\pi mKT}} \underbrace{\int_0^{\infty} dy y e^{-y}}_{1!=1}$$

Bisogna calcolare il termine Ω . Questo è definito come

$$\Omega = -\frac{1}{\langle v^2 \rangle} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta \vec{v} \cdot \vec{v} \rangle}{\Delta t} = -\frac{m}{\langle v^2 \rangle} \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\langle \Delta \vec{p} \cdot \vec{p} \rangle}{\Delta t}$$

$$\Omega = \frac{1}{\frac{3kT}{m}} \cdot \frac{4\pi}{\sqrt{2}m} \sigma^2 g(\sigma) \rho = \frac{(2mKT)^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{\pi}} = \frac{8}{3} \sigma^2 g(\sigma) \rho \sqrt{\frac{mKT\pi}{m^2}} = \Omega$$

Da cui possiamo calcolare il termine $z(t)$:

$$z(t) = \frac{\langle v^2 \rangle}{3} (1 - \Omega t + \dots) \approx \frac{\langle v \rangle^2}{3} e^{-\Omega t}$$

Ci sono buone ragioni per fare questa approssimazione, siccome non ci sono correlazioni tra le collisioni, il processo si aspetta decadere con un esponenziale. Il termine Ω è quindi proprio quello che abbiamo calcolato, (deve dare lo stesso sviluppo al primo ordine). Da questo possiamo calcolare il coefficiente di diffusione:

$$z(t) \approx \frac{v^2}{3} e^{-\Omega t} \quad D_{EDD} = \frac{KT}{m} \frac{1}{\Omega}$$

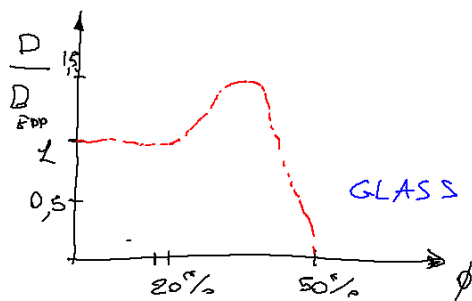
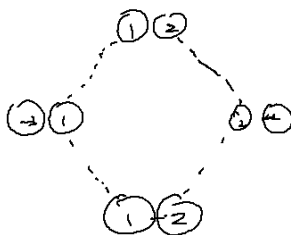


Figura 4.1: Confronto tra modello e esperimenti, sull'asse delle ascisse c'è la *packing fraction*

Qual è l'assunzione che viene rotta dalla realtà? Abbiamo assunto che non ci siano correlazioni tra le collisioni, quindi un a certa memoria viene conservata nelle collisioni. Queste correlazioni di ordine superiore non sono state considerate, e sono evidentemente via via più importanti al crescere della densità



4.2.2 Moto browniano

Il primo tentativo di descrivere il moto delle particelle in un liquido è stato il moto browniano. La prima volta fu osservata per il polline in acqua. Vediamo il moto di una particella circondata da un grande mare di altre particelle più piccole che la colpiscono casualmente intorno.

Immaginiamo la presenza di qualche forza caotica, e un termine di frizione, che tiene conto dell'attrito viscoso:

$$m\dot{\vec{v}} = \vec{R}(t) - \xi m\vec{v}(t)$$

L'ipotesi che si fa per risolvere questa equazione è che queste forze casuali non sono collegati alla posizione specifica della particella, né alla sua velocità.

$$\langle \vec{R}(t)\vec{r}(t') \rangle = 0 \quad \langle \vec{R}(t)\vec{v}(t') \rangle = 0$$

L'altra assunzione forte che facciamo è che le forze casuali sono correlate a zero:

$$\langle \vec{R}(t)\vec{R}(t') \rangle = 2\pi R_0\delta(t-t')$$

Risolviamo la soluzione omogenea dell'equazione differenziale:

$$m\dot{\vec{v}} = \xi m\vec{v}(t) = 0$$

$$\vec{v}(t) = \vec{v}(0)e^{-\xi t}$$

Per cercare una soluzione non omogenea usiamo il metodo della variazione delle costanti:

$$v(t) = u(t)e^{-\xi t}$$

$$m\dot{u}e^{-\xi t} + mu(-\xi)e^{-\xi t} = R(t) - \xi m u e^{-\xi t}$$

$$\dot{u}(t) = \frac{1}{m}R(t)e^{\xi t}$$

$$u(t) = \frac{1}{m} \int_0^t ds R(s)e^{\xi s}$$

Questa è la soluzione formale alla nostra equazione differenziale.

$$m\vec{v}(t) = m\vec{v}(0)e^{-\xi t} + e^{-\xi t} \int_0^t R(s)e^{\xi s} ds$$

Possiamo fare la media termodinamica:

$$3mz(t) = m \frac{3KT}{m} e^{-\xi t} + e^{-\xi t} \int_0^t \langle v(0)R(s) \rangle e^{\xi s} ds$$

Il secondo termine è nullo per l'ipotesi del fatto che R e v non sono correlati:

$$z(t) = \frac{KT}{m} e^{\xi t}$$

In questo modo possiamo immediatamente scrivere il coefficiente di diffusione:

$$D = \frac{kT}{m\xi}$$

Abbiamo ottenuto un altro fenomeno di diffusione, ottenuto dal fatto in cui non ci sono correlazioni tra i vari urti.

$$m\vec{v}(t) = m\vec{v}(0)e^{-\xi t} + e^{-\xi t} \int_0^t e^{\xi s} R(s) ds$$

Prendiamo il quadrato di questa espressione:

$$m^2 \langle v^2 \rangle = m^2 \langle v^2(0) \rangle e^{-2\xi t} + \langle e^{-2\xi t} \int_0^t e^{\xi s} R(s) ds \cdot \int_0^t e^{\xi s'} R(s') ds' \rangle + 2m \langle \vec{v}(0) e^{-2\xi t} \int_0^t e^{\xi s} R(s) ds \rangle$$

Il secondo integrale c'è $\langle R(s)R(s') \rangle$ che abbiamo visto che le forze sono correlate con la delta di Dirac. L'ultimo termine è la media delle forze, che sappiamo essere zero come assunzione del modello.

$$m^2 \langle v^2(t) \rangle = m^2 \langle v(0)^2 \rangle e^{-2\xi t} + 2\pi R_0 e^{-2\xi t} \int_0^t e^{2\xi s} ds = m^2 \langle v(0)^2 \rangle e^{-2\xi t} + \frac{\pi R_0}{\xi} e^{-2\xi t} (e^{2\xi t} - 1)$$

Se prendiamo il limite che va ad infinito si ottiene:

$$m^2 \langle v^2(\infty) \rangle = \frac{\pi R_0}{\xi}$$

$$\frac{3kT}{m} m^2 = \frac{\pi R_0}{\xi}$$

$$R_0 = \frac{3mKT}{\pi\xi}$$

Questa equazione è molto importante perché ci dice che il coefficiente di Dumping e le forze casuali sono strettamente collegati. L'ampiezza del rumore è esattamente l'inverso del fattore di dumping. Questa è l'unico modo per raggiungere l'equilibrio termico. Se non si ha questa corrispondenza non si raggiungerà mai l'equilibrio.

Possiamo adesso calcolare il *mean root displacement* per queste particelle browniane.

$$MRD = \langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle$$

Siccome siamo in un sistema omogeneo e isotropo, mettiamo $r(0)$ all'origine

$$\frac{dr^2}{dt} = \frac{d\vec{r} \cdot \vec{r}}{dt} = 2\vec{r} \cdot \dot{\vec{r}} \quad \frac{d^2r^2}{dt^2} = 2\frac{d\vec{r} \cdot \dot{\vec{r}}}{dt} = 2\dot{\vec{r}} \cdot \dot{\vec{r}} + 2\vec{r} \cdot \ddot{\vec{r}}$$

Da questa relazione possiamo tornare all'equazione di Langevine:

$$m\ddot{\vec{v}} = -m\xi\vec{v} + \vec{R}$$

$$\vec{r}m\ddot{\vec{v}} = -m\vec{r}\xi\dot{\vec{v}} + \vec{R} \cdot \vec{r}$$

$$m \langle \vec{r} \cdot \dot{\vec{v}} \rangle = -m\xi \langle \vec{r} \cdot \vec{v} \rangle + \langle \dot{\vec{r}} \vec{R} \rangle$$

L'ultimo termine è nullo (forze e posizioni sono completamente non correlate).

$$\frac{1}{2} \frac{d^2}{dt^2} \langle r^2 \rangle - \langle v^2 \rangle = -\xi \frac{d}{dt} \langle r^2 \rangle$$

Abbiamo nuovamente un'equazione differenziale per il MRD.

$$\langle v^2 \rangle = \frac{3KT}{m}$$

La soluzione di questa equazione è

$$\langle r^2 \rangle = \frac{6kT}{\xi m} \left[t - \frac{1}{\xi} + \frac{1}{\xi} e^{-\xi t} \right]$$

Da questa espressione vediamo che per tempi molto lunghi $\langle r^2 \rangle$ è lineare in t , che abbiamo esattamente il coefficiente di diffusione corretta. Questa ci dà anche l'espressione corretta per tempi piccoli, possiamo fare l'espressione piccola.

$$\langle r^2(t) \rangle \sim \underbrace{\frac{3kT}{m}}_{\langle v^2 \rangle} t^2$$

Un comportamento a tempo piccolo è balistico, mentre a tempi lunghi è di tipo diffusivo.



4.2.3 Moto browniano in una buca armonica

Questo modellino descrive abbastanza bene come predire il termine $\langle r^2 \rangle$ di una particella in un solido, una particella che vibra attorno a un minimo di energia. Facciamo in una dimensione

$$\frac{dx}{dt} = v$$

$$m \frac{dv}{dt} = -\xi mv + R(t) - \underbrace{m\omega^2 x}_{\text{potenziale armonico}}$$

Assumiamo che partiamo dall'origine degli assi: $\vec{r}(0) = 0$. Anche in questo caso si possono usare le relazioni:

$$\frac{dx^2}{dt} = 2x\dot{x} \quad \frac{d^2x^2}{dt^2} = 2v_x^2 + 2x\dot{v}$$

Moltiplichiamo tutto per x .

$$xm \frac{dv}{dt} = -x\xi mv + R(t)x - xm\omega^2 x$$

$$x \frac{dv}{dt} = -x\xi v + \frac{R(t)}{m} - \omega^2 x^2$$

$$\frac{d^2x^2}{dt^2} = -2v_x^2 - 2\xi v_x + \frac{xR}{m} - \omega^2 x^2$$

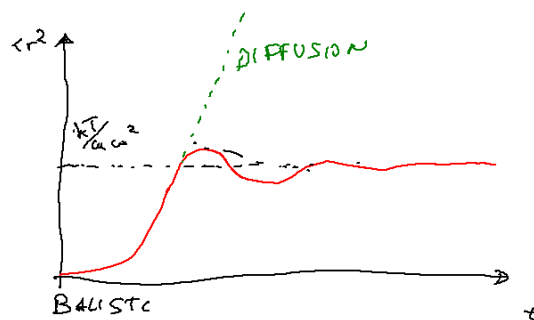
$$= -2v_x^2 + \xi \frac{dx^2}{dx} + x \frac{R}{m} - \omega^2 x^2$$

Facendo la media termica il pezzo con R si cancella. Anche questa può essere risolta, e ha come soluzione:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{kT}{m\omega^2} \left[1 - e^{-\frac{\xi}{2m}t} \left(\cos \omega_1 t + \frac{\xi}{2m\omega_1} \sin \omega_1 t \right) \right]$$

$$\omega_1 = \sqrt{\omega^2 - \frac{\xi^2}{4m^2}}$$

Se ci mettiamo per tempi piccoli troviamo nuovamente il moto balistico. Mentre per tempi molto lunghi rimane solo il termine costante, ampiezza di un oscillatore armonico.



Come si vede il moto è caratterizzato da queste oscillazioni, che sono molto importanti per avere informazioni sul tipo di potenziale bloccante.

4.2.4 Raffinamenti della funzione di autocorrelazione della velocità

Fino ad ora abbiamo trattato il caso in cui la funzione di autocorrelazione va esponenzialmente, in realtà questo è riprodotto solo per basse densità. In realtà la funzione oscilla prima di andare a zero.

Se prendiamo una particella completamente circondata, si muoverà oscillando. Vogliamo aggiungere al modello qualche informazione di non località temporale per rendere gli urti correlati ad alte densità. Possiamo scrivere la correlazione in questo modo:

$$m\dot{v} = - \int_0^t \xi(t-s)m\vec{v}(s)ds + \vec{R}(t)$$

Adesso abbiamo ancora il \vec{R} delle forze casuali, ma il termine di dumping ha una dipendenza non ovvia dal tempo. Se ξ è una delta di dirac troviamo esattamente l'equazione di prima. Se c'è memoria del passato (correlazione temporale tra gli urti) la ξ non è una delta e in questo modo si può descrivere.

Per migliorare leggermente il modello supponiamo che il sistema ha memoria solo per un tempo τ_c , ad esempio $\xi(t) = e^{-\frac{t}{\tau_c}}$.

$$\vec{v}(0)n\vec{v} = - \int_0^t \xi(t-s)\vec{v}(0)n\vec{v}(0)ds + \vec{R}(t)\vec{v}(0)$$

Se mediamo l'ultimo termine si annulla:

$$3 \frac{dz}{dt}(t) = \int_0^t \xi(t-s)z(s)ds$$

Per risolvere questa equazione occorre usare la trasformata di Laplace:

$$\tilde{z} = -\tilde{\xi}\tilde{z}$$

La trasformata di Laplace di una derivata è

$$\tilde{z} = -z(0) - iz\tilde{z}$$

z è la variabile della trasformata, \tilde{z} è la funzione di autocorrelazione trasformata di Laplace.

$$-Z(0) - iz\tilde{Z} = -\tilde{\xi}\tilde{Z}$$

$$\tilde{Z} = \frac{\overbrace{z(0)}^{kT}}{-iz + \tilde{\xi}}$$

Questa è la trasformata di Laplace per la funzione di autocorrelazione. Facciamo la nostra ipotesi per la forma di $\tilde{\xi}$. Assumiamo che:

$$\xi(t) = \xi(0)e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$\tilde{\xi}(z) = \frac{\xi(0)}{-iz + \frac{1}{\tau}}$$

$$\tilde{Z} = \frac{\frac{kT}{m}}{-iz + \frac{\xi(0)}{-iz + \frac{1}{\tau}}}$$

Possiamo calcolare esattamente il valore di $\xi(0)$.

$$\dot{z}(t) = - \int_0^t \xi(t-s)z(s)ds$$

Prendiamo la derivata:

$$\ddot{z}(t) = - \int_0^t \dot{\xi}(t-s)z(s)ds - \xi(0)z(t)$$

$$\ddot{z}(0) = -\xi(0)z(0)$$

$$\xi(0) = \Omega_0^2$$

Questa quantità è nota perché sia $z(0)$ e $\ddot{z}(0)$ sono termini noti che abbiamo già calcolato, quindi $\xi(0)$ non è un valore che possiamo cacciare a casaccio.

$$\tilde{\xi}(z) = \frac{\Omega_0^2}{-iz + \frac{1}{\tau}}$$

Se noi calcoliamo $\tilde{z}(0)$ è proprio il coefficiente di diffusione, infatti questo corrisponde all'integrale della funzione di correlazione. Da questo possiamo immediatamente calcolare il coefficiente di diffusione:

$$D = \frac{k_b T}{m \Omega_0^2 \tau}$$

Abbiamo un'espressione esatta di D quando la funzione di ξ è un'esponenziale.

In realtà possiamo dire di più, possiamo scrivere questo termine facendo la trasformata inversa di Laplace:

$$z(t) = \frac{kT}{m} \frac{1}{\alpha_+ - \alpha_-} (\alpha_+ e^{-\alpha_- t} + \alpha_- e^{-\alpha_+ t})$$

$$\alpha_{\pm} = \frac{1}{2\tau} \left[1 \mp (1 - 4\Omega_0^2 \tau^2)^{\frac{1}{2}} \right]$$

$z(t)$ è come un oscillatore armonico smorzato come soluzione, a seconda se i coefficienti α_{\pm} sono reali o complessi.

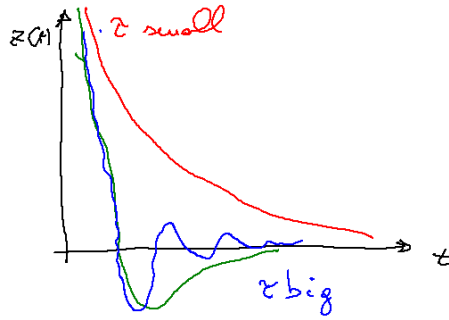
Questo ci spiega come nascono le oscillazioni nella funzione di correlazione.

4.3 Correlazione di funzioni spaziali

Un esempio di osservabili che possiamo studiare sono questi:

$$A(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N a_i(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$$

Il caso più semplice è la densità, ma ce ne sono molti altri. Possiamo farne la trasformata di Fourier:



$$A_k(t) = \sum_i a_i(t) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i(t)}$$

Questi osservabili sono collegati a quantità conservati, come la massa, o il momento.

$$\dot{A}(r, t) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}^A$$

Questo l'abbiamo già discusso correttamente per quello che riguarda la densità. Anche nello spazio di Fourier possiamo riscrivere questa relazione:

$$\dot{A}_k(t) = -i\vec{k} \cdot \vec{J}_k^A$$

$$\dot{\rho}(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}^\rho$$

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^N \vec{v}_i(t) \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t))$$

Questa può essere riscritta ancora nello spazio di Fourier:

$$\vec{J}_k = \sum \vec{v}_i(t) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i(t)}$$

Fino ad ora abbiamo sempre discusso di funzioni di correlazione nel tempo, ma possiamo anche considerarlo nella posizione. Per questi osservabili avremo sia correlazioni in spazio che correlazioni in tempo.

$$C_{AB}(\vec{r}, \vec{r}', t, t') = \langle \vec{A}(\vec{r}, t) \vec{A}(\vec{r}', t') \rangle$$

Se il sistema è isotropo e all'equilibrio, possiamo annullare il punto iniziale sia nel tempo che nello spazio.

$$C_{AB}(t - t', r - r')$$

Possiamo definire lo stesso oggetto nello spazio k :

$$C_{AB}(\vec{k}, \vec{k}', t, t') = \langle A_{\vec{k}}(t) B_{\vec{k}'}(t') \rangle$$

Se la nostra variabile è complessa possiamo generalizzare questa espressione in:

$$C_{AB}(\vec{k}, \vec{k}', t, t') = \langle A_{\vec{k}}(t) B_{\vec{k}'}^*(t') \rangle$$

Nell'equilibrio termico e per sistema isotropico abbiamo un solo vettore d'onda che controlla il sistema:

$$C_{AB} = \langle A_{\vec{k}}(t) B_{\vec{k}}^*(0) \rangle$$

In questo spazio fare il complesso conigato singifica passare da $\vec{k} \rightarrow -\vec{k}$:

$$C_{AB} = \langle A_{-\vec{k}}(t) B_{-\vec{k}}(0) \rangle$$

4.3.1 Correlazione della densità

Vediamo una funzione di correlazione nota, la densità:

$$G(r_1, r_2, t_1, t_2) = \frac{1}{N} \langle \rho(\vec{r}_1, t_1) \rho(\vec{r}_2, t_2) \rangle$$

Asumiamo di essere all'equilibrio:

$$\sum \frac{1}{N} \langle \sum_i \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_i(t_1)) \sum_j \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_j(t_2)) \rangle$$

Assumiamo di essere all'equilibrio termico:

$$\vec{r}_1 = \vec{r}_2 + \vec{r}$$

$$\sum \frac{1}{N} \langle \sum_i \delta(\vec{r}_2 + \vec{r} - \vec{r}_i(t)) \sum_j \delta(\vec{r}_2 - \vec{r}_j(0)) \rangle$$

Integriamo tutto su tutti i possibili valori di \vec{r}_2 , usando la seconda delta:

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j} \delta[\vec{r} - (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(0))] \rangle$$

Questa funzione a tempo nullo è nota:

$$G(0, t) = \frac{1}{N} \langle \sum_{i,j} \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(0) + \vec{r}_j(0)) \rangle = \delta(\vec{r}) + \frac{1}{N} \sum_{i,j \neq i} (\vec{r} - r_i(0) - \vec{r}_j(0)) = \delta(\vec{r}) + \rho g(\vec{r})$$

La delta è l'autocorrelazione della particella con se stesso, e la $g(r)$ è la probabilità di trovare una particella a distnaza r . Se si va a tempi finiti si può riscrivere questo nel segunte modo:

$$G(r, t) = \frac{1}{N} \sum_i \delta((r - r_i(t) + r_i(0)) + \frac{1}{N} \sum_{i,j \neq i} (\vec{r} - \vec{r}_i(t) + \vec{r}_j(0))$$

ANche qui abbiamo splittato in un termine di autocorrelazione e un termine di correlazione tra particelle differenti. Il primo termine rappresenta la probabilità di trovare, data una particella, la stessa particella a distanza \vec{r} dopo un tempo t . Quindi la G è una δ a tempo nullo.

Il momento secondo di questa costante è il MSD. Questo perché:

$$\langle r^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} r^2 G_{self}(r, t) dr$$

Questa funzione continene tutta l'informazione sul moto delle particelle.

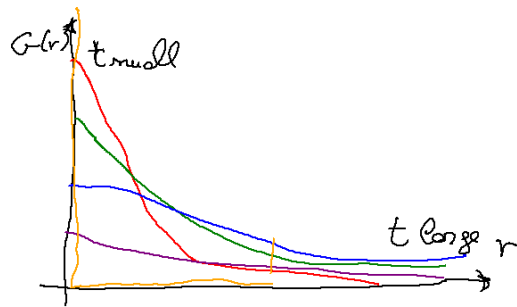


Figura 4.2: La funzione G è una delta per tempo nullo, e diventa sempre più piccola per tempi che crescono, tendendo a 0 per $t \rightarrow \infty$.

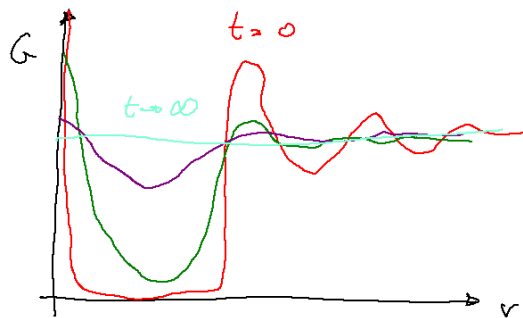


Figura 4.3: Comportamento della $g(r)$ a tempi lunghi.

Possiamo fare la stessa cosa nello spazio di Fourier:

$$F(\vec{k}, t) = \frac{1}{N} \langle \rho_k(t) \rho_k^*(0) \rangle$$

Storicamente la G è detta funzione di *Van Hoove*, la F è la sua trasformata di Fourier:

$$F(\vec{k}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t))} \rangle$$

$$F(\vec{k}, t) = \int G(\vec{r}, t) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r}$$

Possiamo definire ancora un fattore di struttura dinamico $S(\vec{k}, \omega)$:

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

$$F(\vec{k}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\vec{k}, \omega) e^{i\omega t} d\omega$$

Di solito negli esperimenti si riesce a vedere S , da cui si può ricavare F con la trasformata di Fourier.

$$\vec{J}_{\vec{k}} = \sum_i \vec{v}_i e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i(t)}$$

Questo può essere separato facilmente. Assumiamo che \vec{k} è nella direzione z :

$$\vec{J}_{\vec{k}}^z = \sum_i v_i^z e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i}$$

$$J_{\vec{k}}^{xy} = \sum_i v_i^{xy} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i}$$

Le particelle in z stanno attraversando la superficie, le altre no. Abbiamo separato il flusso in corrente longitudinale e trasversale:

$$C_l(\vec{k}, t) = \frac{k^2}{N} \langle J_{\vec{k}}^z J_{\vec{k}}^{z*} \rangle$$

$$C_t(\vec{k}, t) = \frac{k^2}{N} \langle J_{\vec{k}}^{xy} J_{\vec{k}}^{xy*} \rangle$$

Torniamo all'equazione della continuità

$$\dot{\rho}_k = -i\vec{k} \cdot \vec{J}$$

Di questi termini il J che conta è quello nella direzione di k .

$$\dot{\rho}_k = -ik J_{\vec{k}}^z$$

La prima espressione può essere riscritta come:

$$C_l(k, t) = \frac{1}{-i} \frac{1}{i} \langle \dot{\rho}_k(t) \dot{\rho}_k^*(0) \rangle = \langle \dot{\rho}_k(t) \dot{\rho}_k^*(0) \rangle$$

$$C_l(k, t) = -\frac{1}{N} \frac{d^2}{dt^2} \langle \rho_k(t) \rho_k(0)^* \rangle = -\frac{d^2}{dt^2} F(k, t)$$

La funzione a tempo nullo è data da

$$C_l(k, 0) = \langle k^2 \rangle N \langle J_k^z J_{-k}^z \rangle$$

$$\langle J_k^z J_{-k}^z \rangle = \left\langle \sum_{i,j} v_i^z v_j^z e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle$$

Poiché dobbiamo fare la media su tutte le velocità e posizione, questa media può essere fatta prima per le velocità (è indipendente dalla posizione). Gli unici termini che rimangono sono quelli quadratici (quando $i = j$), in questo modo si annulla l'esponente, e abbiamo N volte la media quadratica della velocità.

$$\langle J_k^z J_{-k}^z \rangle = N \frac{KT}{m}$$

$$C_l(k, 0) = \frac{k^2 k_b T}{\underbrace{m}_{\omega_0^2}}$$

Abbiamo ora tutti gli ingredienti per vedere come si misura questa funzione di correlazione usando lo scattering dei neutroni.

4.4 Risposte a perturbazioni esterne

Manca un pezzo qui —

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \iiint dr^n d\vec{p}^n \{A, f_0\} B(t-s) ds \Theta(s)$$

$$H = H_0 + A\Theta(t)$$

Stiamo cercando come un sistema reagisce ad una perturbazione esterna stiamo guardando cosa avviene all'osservabile B avendo una perturbazione su A all'hamiltoniana a tempi positivo. Dove:

$$f_0 = \frac{e^{-\beta H}}{Z}$$

Andiamo a valutare questa espressione.

$$\{A, f_0\} = \sum \frac{\partial A}{\partial r_i} \frac{\partial f}{\partial p_{i\alpha}} + \frac{\partial A}{\partial p_{i\alpha}} \frac{\partial f}{\partial r_{i\alpha}}$$

$$= -\beta f_0 \sum_{i\alpha} \left(\frac{\partial A}{\partial r_{i\alpha}} \frac{\partial H_0}{\partial p_{i\alpha}} + \frac{\partial A}{\partial p_{i\alpha}} \frac{\partial H_0}{\partial r_{i\alpha}} \right)$$

$$= -\beta (i\mathcal{L}_0 A) f_0 = -\beta \dot{A} f_0$$

Abbiamo connesso l'integrale iniziale con le derivate dell'operatore A e la f_0 :

$$\langle \Delta B(t) \rangle = -\beta \iiint d\vec{r}^n d\vec{p}^n \dot{A} B(t-s) f_0 ds$$

Questo integrale può essere visto come la media termica, scriviamolo come la funzione di correlazione:

$$\langle \Delta B(t) \rangle = -\beta \int ds \langle \dot{A}B(t-s) \rangle$$

Questo può essere anche scritto come:

$$\langle \Delta B(t) \rangle = +\beta \int_0^t \frac{d}{dt'} \langle AB(t') \rangle dt'$$

Questo è stato ottenuto con un cambiamento di variabili. Si possono anche portare le derivate in B , sfruttando le proprietà della funzione di correlazione.

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \beta [\langle AB(t) \rangle - \langle AB \rangle]$$

A tempo $t \rightarrow \infty$ il primo termine sparisce e si ottiene il risultato calcolato già precedentemente per tempo infinito. Questo ci dà l'intera dipendenza temporale, determinata completamente dalla funzione di correlazione tra A e B .

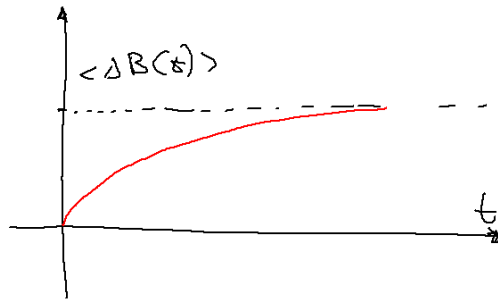


Figura 4.4: Schema della ΔB .

Per piccole perturbazione, più piccole della temperatura termica il sistema va all'equilibrio. Vediamo un'applicazione di questa teoria, vogliamo trovare un sistema liquido, applichiamo una forza su una singola particella, e vogliamo vedere qual è la mobilità della particella.

4.4.1 Caso statico

Assumiamo di avere una scatola e applichiamo un potenziale esterno che ha una data lunghezza d'onda. Ciascuna particella sentirà un diversa quantità dell'energia potenziale. L'energia potenziale totale sarà data da:

$$H = H_0 + V_0 \sum_i \cos(\vec{k} \cdot \vec{r}_i)$$

Dove il potenziale esterno che abbiamo inserito è $V = V_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r})$. Questo termine può essere scritto come:

$$H = H_0 + V_0 [\rho_k^* + \rho_k]$$

Questo è un tipico esempio di una perturbazione esterna. Vogliamo sapere cosa succede alla densità del sistema. In assenza di campo esterno di certo avremo che $\langle \rho_k \rangle = \langle \rho_k^* \rangle = 0$.

$$\langle \rho_k(t) \rangle = \beta V_0 [(\rho_k^*(t) + \rho_k(t)) \rho_k(0) - (\rho_k^*(0) + \rho_k(0)) \rho_k(0)]$$

Abbiamo quattro pezzi in tutto.

$$\langle \rho_k(t) \rangle = \beta V_0 \left[S(k, t) + \langle \rho_k(t) \rho_k(0) \rangle - S(k, 0) - \underbrace{\langle \rho_k(0) \rho_k(0) \rangle}_{\langle |\rho_k(0)|^2 e^{2i\phi}} \right]$$

$$S(k, t) = \langle \rho_k^*(t) \rho_k(0) \rangle$$

L'ultimo termine si annulla poiché quando mediamo la fase di questi termini otteniamo zero, questo fa sparire le due medie termiche.

$$\langle \rho_k(t) \rangle = \beta V_0 [S(k, t) - S(k, 0)]$$



Figura 4.5: Questa crescita ha la stessa scala delle fluttuazioni termiche.

Il fattore di struttura ci dice quando cambia la densità quando inseriamo una perturbazione a quella lunghezza d'onda. Questo è un altro significato del fattore di struttura. Quando il fattore di struttura è grande il sistema risente molto delle perturbazioni a quella data lunghezza d'onda. Se facciamo i calcoli misurando un differente vettore d'onda rispetto a quello inserito otteniamo zero come valore. Nella teoria della risposta lineare non c'è alcun accoppiamento tra diverse frequenze. Questo perché tutte le medie che dobbiamo calcolare si annullano. Questo è un modo in cui si può misurare la temperatura di alcuni vetri, misurando la $S(k, t)$ la $\rho_k(t)$ e da questo si ricava β , una temperatura interna al sistema.

4.4.2 Perturbazioni generiche

Generalizziamo il ragionamento per qualunque perturbazioni, non solo funzioni θ :

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \iint dr^n dp^n \int_{-\infty}^t ds \{A, f_0\} B(t-s) F(s) ds$$

Agiungiamo la funzione:

$$H = H_0 + AF(t)$$

Non cambia nulla rispetto alla trattazione precedente, solo che adesso l'integrale è esteso da $-\infty$ (sistema imperturbato) a t . Lo riscriviamo come:

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \int_{-\infty}^t \Phi_{BA}(t-s) F(s) ds$$

$$\Phi_{BA}(t-s) \doteq \iint dr^n d\vec{p}^n \left(-\beta \dot{A} \right) f_0 = -\beta \langle \dot{A} B(t) \rangle = \beta \langle A \dot{B}(t) \rangle$$

Questa funzione Φ è chiamata *after-effect*. Questo perché se $F(s)$ è una funzione δ allora semplicemente:

$$\langle \Delta B(t) \rangle = \Phi_{BA}(t)$$

Questa funzione è la risposta del sistema a una perturbazione impulsiva. Questo integrale

$$\int_{-\infty}^t \Phi_{BA}(t-s) F(s) ds$$

Può essere pensata come una integrale di impulsi a δ a differenti tempi, con ciascuno la sua risposta Φ .

Possiamo generalizzare questa espressione nel caso in cui la $F(t)$ è qualcosa tipo:

$$F(t) = \Re [F_0 e^{-i\omega t + \varepsilon t}]$$

Dove ε è un infinitesima quantità, un artificio matematico per accendere la perturbazione in modo adiabatico (a tempo $-\infty$ non c'è perturbazione).

$$\langle \Delta B(t) \rangle = F_0 \int_{-\infty}^t \Phi_{BA}(t-s) e^{-i\omega s + \varepsilon s} ds$$

Cambiamo variabili:

$$\langle \Delta B(t) \rangle = F_0 e^{-i\omega t + \varepsilon t} \int \Phi_{BA}(t-s) e^{-i\omega(t-s)} e^{\varepsilon(t-s)} ds$$

$$\langle \Delta B(t) \rangle = F_0 e^{-i\omega t + \varepsilon t} \int_0^\infty \Phi_{BA}(t') e^{i\omega t'} e^{\varepsilon t'} dt'$$

Questa è la trasformata di Fourier della funzione *after-effect* alla frequenza che stiamo perturbando. Prendiamo il limite per $\varepsilon \rightarrow 0$

$$\langle \Delta B(t) \rangle = F_0 e^{-i\omega t} \tilde{\Phi}_{BA}(\omega)$$

Di cui dobbiamo prendere la parte reale.

4.4.3 Mobilità

Andiamo a osservare come si evolve una particella in un fluido soggetta ad una piccola perturbazione:

$$H = H_0 - F_0 x_i \Theta(t)$$

Stiamo applicando una forza costante F_0 solo alla particella 1. Questa particella si muove in un fluido. Questa cosa si fa molto spesso nel liquido, se abbiamo ioni

in un liquido, applichiamo un campo elettrico esterno, solo gli ioni risentiranno di questa forza. Quello che si misura è la frazione tra forza che si applica e velocità che si ottiene. Questa quantità è detta mobilità, e nella teoria della risposta lineare è una costante:

$$\mu = \frac{\langle v_1 \rangle}{F}$$

L'osservabile $A = -F_0 x_1$, quello che vogliamo conoscere è la velocità della particella 1 ($B = v_1$).

$$\langle v_1(t) \rangle = -\beta \int_0^t \langle \dot{A}B(t') \rangle dt' = \beta F_0 \int_0^t \langle v_1(0)v_1(t') \rangle dt'$$

L'integrale dell'autocorrelazione della velocità ci da questo rapporto. Se andiamo a tempi infiniti otteniamo:

$$\langle v_1(\infty) \rangle = \beta F_0 D$$

La mobilità è quindi:

$$\mu = \beta D = \frac{D}{k_b T}$$

La mobilità della particella è la stessa cosa di come la particella si muverebbe senza altre forze.

4.4.4 FLUIDO CARICO

Abbiamo delle particelle cariche in un fluido e applichiamo un campo elettrico variabile.

$$H = H_0 - \sum_{i=1}^N (z_i e) \vec{r}_i E(t) \hat{x}$$

Dove l'operatore

$$A = - \sum_i (z_i e) \vec{r}_i \hat{x}$$

Vogliamo misurare la corrente che fluisce nel sistema, lungo la direzione x :

$$J_x = B$$

Calcoliamo prima il caso in cui accendiamo il campo elettrico ad un certo punto $E(t) = \varepsilon_0 \Theta(t)$ La risposta della corrente:

$$\langle J_x \rangle = \int_0^t \langle J_x(t') J_x(0) \rangle \varepsilon_0 dt'$$

Sappiamo quindi già cosa succede a tempo infinito.

$$J_x(\infty) = \sigma_0 \varepsilon_0$$

$$\sigma_0 = \int_0^\infty \langle J_x(t) J_x(0) \rangle dt$$

La conducibilità del fluido è pari all'integrale della funzione di autocorrelazione della corrente. Questo è molto simile alla mobilità.

Andiamo al caso più interessante in cui applichiamo un campo che dipende dal tempo:

$$\langle J_x(t) \rangle = \beta \varepsilon_0 e^{-i\omega t} \int_0^t \langle J_x(t') J_x(0) \rangle e^{i\omega t'} dt'$$

Questo si può generalizzare:

$$J_x(\omega) = \sigma(\omega) \varepsilon_0$$

Dove la $\sigma(\omega)$ è la trasformata di Fourier della funzione di autocorrelazione:

$$\sigma(\omega) = \int_0^\infty \langle J(t') J(0) \rangle e^{i\omega t'} dt'$$

Quindi la corrente dipenderà dalla particolare frequenza di oscillazione. La conduttività sarà significativa se il campo oscilla alle frequenze tipiche di questa funzione di autocorrelazione.

4.5 Limite idrodinamico

Andremo a calcolare le fluttuazioni di densità nel limite idrodinamico, non guardiamo alla fisica locale dell'interazione delle particelle, ma prendiamo distanze per cui la $g(r)$ è massima (grande lunghezze d'onda). Troveremo la soluzione esatta. A questo punto possiamo assumere che il sistema è nell'equilibrio termico, possiamo contare fluttuazione in densità che sono collegate in fluttuazioni in pressione e temperatura dall'equazione di stato. Nel limite di $k \rightarrow 0$ molte quantità dinamiche sono conservate. Avere leggi di conservazioni per densità, momento e energia ci permette di predire il comportamento delle fluttuazioni del sistema a grandi lunghezze d'onda.

Abbiamo 5 leggi di conservazioni (quella del momento è nelle 3 componenti). Partiamo dall'equazione più semplice:

$$\frac{\partial \rho(r, t)}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J} \quad J = \rho \vec{v}$$

La densità in un certo punto è la densità media del sistema su una scatola, grande ξ dove ξ è la larghezza per cui la $g(r)$ si stabilizza a 1 (e il limite idrodinamico è quello per cui la lunghezza d'onda è circa costante su tutta la scatola).

$$J = \rho(\vec{r}, t) v(\vec{r}, t)$$

$$\rho(\vec{r}, t) = \rho_0 + \Delta\rho(\vec{r}, t)$$

Quindi la densità è la densità media più le sue fluttuazioni. Allo stesso modo per la velocità:

$$\vec{v}(\vec{r}, t) = \langle v \rangle + \delta v(\vec{r}, t) = \delta v(\vec{r}, t)$$

La velocità media di un sistema globalmente fermo è sempre nullo.

$$J = \rho_0 \Delta v(\vec{r}, t) + \Delta\rho(r, t) \Delta v(r, t)$$

Siccome il secondo termine è piccolo possiamo trascurarlo. Questa è una teoria delle fluttuazioni al primo ordine. Il momento $\vec{p}(r, t)$

$$\vec{p}_\rho(r, t) = \frac{\vec{p}}{V} = m [\rho_0 + \Delta\rho(r, t)] v(r, t)$$

Dal momento in cui v è piccolo possiamo trascurare il termine in cui $\Delta\rho\delta v$:

$$\vec{p}_\rho(r, t) = m\rho_0 v(r, t)$$

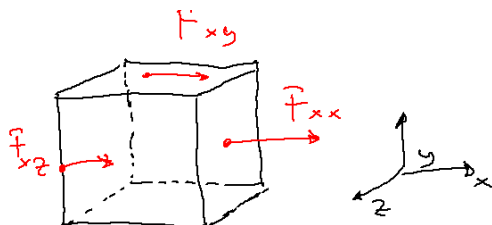
Questo oggetto è collegato direttamente a J :

$$\vec{p}_\rho(r, t) = m\vec{J}$$

Possiamo scrivere l'equazione di continuità in termini dei momenti. Adesso come si può scrivere l'evoluzione del momento:

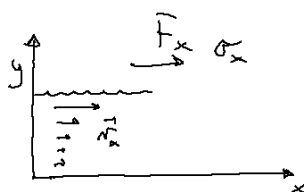
$$\frac{\partial}{\partial t}\vec{p}_\rho(\vec{r}, t) = -\vec{\nabla} \cdot \bar{\bar{\sigma}}(\vec{r}, t)$$

Dove definiamo $\bar{\bar{\sigma}}$ come il tensore degli sforzi.



Quando si applica una forza su un Layer di un fluido si crea un gradiente di velocità nel fluido dato da:

$$\frac{F_x}{S} = \eta \frac{\partial v_x}{\partial y}$$



La divergenza del tensore $\bar{\bar{\sigma}}$ è esattamente la presenza di una forza su uno dei due lati del cubo rispetto all'altra, e questo porta un gradiente nella velocità (ossia un gradiente nel momento). Studiamo l'equazione nel limite non turbolento, quando applichiamo una forza otteniamo un gradiente della velocità che lineare nella forza, e questo coefficiente è detta viscosità (questo è vero per fluidi newtoniani).

Facciamo l'assunzione che il tensore degli stressi è proporzionale al gradiente:

$$\bar{\bar{\sigma}}_{\alpha\beta} \propto \frac{\partial v_\alpha}{\partial r_\beta}$$

Questo tensore deve essere simmetrico, se così non fosse non ci sarebbe conservazione del momento angolare. Lo scriviamo in un modo che sia intrinsecamente simmetrico.

$$D = \begin{pmatrix} \partial_x v_x + \partial_x v_x & \partial_y v_x + \partial_x v_y & \partial_z v_x + \partial_x v_z \\ \partial_x v_y + \partial_y v_x & \partial_y v_y + \partial_y v_y & \partial_z v_y + \partial_y v_z \\ \partial_x v_z + \partial_z v_x & \partial_y v_z + \partial_z v_y & \partial_z v_z + \partial_z v_z \end{pmatrix}$$

Abbiamo semplicemente decomposto la matrice nella sua parte simmetrica, adesso la dividiamo in un oggetto a traccia nulla + una matrice identità.

$$D = D_{\text{sim}} + D_I$$

$$\text{trace} = 0$$

Dove quindi definiamo le due matrici come:

$$D_{\text{sim}} = D - \frac{2(\vec{\nabla} \cdot \vec{v})}{3} I$$

$$\text{trace} = 0$$

$$D_I = \frac{2(\vec{\nabla} \cdot \vec{v})}{3} I$$

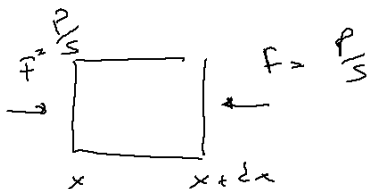
Ciascuna matrice può essere scritta come la somma di parte simmetrica e anti-simmetrica a traccia nulla più una matrice identità. Il motivo per cui si fa questo è perché la matrice identità è collegato a compressione isotropiche.

Definiamo quindi:

$$\bar{\bar{\sigma}} = \eta D_{\text{sim}} + \xi' D_I$$

$$\text{trace} = 0$$

Li abbiamo scritti in questo modo perché descrivono due differenti processi. In realtà η e ξ' non sono uguali, anche se nella trattazione che abbiamo fatto sarebbero gli stessi. Sono due coefficienti di viscosità (ξ è la viscosità di bulk).



$$\bar{\sigma} = P(\vec{r}, t)I - \xi'(\vec{\nabla} \cdot \vec{v})I - \eta D_{sym}$$

$$\vec{\sigma} = P(\vec{r}, t)I - \xi'(\vec{\nabla} \cdot \vec{v})I - \eta \left[D - \frac{2}{3}(\vec{\nabla} \vec{v})I \right]$$

Mettiamo insieme tutti i termini con la densità:

$$\vec{\sigma} = \left\{ P(\vec{r}, t) - \left[\xi' - \frac{2}{3}\eta \right] (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) \right\} I - \eta D$$

Dobbiamo prendere la divergenza di questo termine, calcoliamo la divergenza del termine D .

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}_x = \frac{\partial}{\partial x} (\partial_x v_x + \partial_x v_x) + \partial_y (\partial_y v_x + \partial_x v_y) + \partial_z (\partial_z v_x + \partial_x v_z)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}_x = \partial_x^2 v_x + \partial_y^2 v_x + \partial_{xy}^2 v_y + \partial_z^2 v_x + \partial_{xz}^2 v_z$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}_x = (\partial_x^2 + \partial_y^2 + \partial_z^2) v_x + \partial_x (\partial_x v_x + \partial_y v_y + \partial_z v_z)$$

Da cui:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \nabla^2 \vec{v} + \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{v})$$

Da cui otteniamo l'espressione della divergenza di $\vec{\sigma}$ (l'ultimo termine cancella il 2 nella frazione):

$$\vec{\nabla} \vec{\sigma} = \left[\vec{\nabla} P - \eta \nabla^2 \vec{v} - \left(\frac{1}{3}\eta + \xi \right) \vec{\nabla} \vec{\nabla} \vec{v} \right]$$

4.5.1 Conservazione dell'energia

Abbiamo studiato il comportamento di un fluido in una scala molto più lunga della distanza stessa, e scritto equazioni che riflettono la conservazione del momento, energia e equazione di continuità. Queste leggi di conservazione permettono di scrivere un limite in cui sappiamo come si comporta il sistema, e possiamo espandere il comportamento a partire da questa assunzione.

La conservazione della massa e del momento, e introduciamo dal momento che il sistema è fluido, abbiamo lavorato nell'approssimazione più semplice, in cui il tensore degli stress è proporzionale al gradiente della velocità. E scrisse una relazione tra stress e matrice velocità separate in due componenti la parte simmetrica e la parte identica. Scriviamo l'ultima equazione, della conservazione dell'energia, trovando alla fine l'evoluzione in tempo e spazio della dinamica del sistema.

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{p} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} = \vec{\nabla} p - \eta \nabla^2 \vec{v} - \left(\frac{1}{3}\eta + \xi \right) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{v})$$

$$m \partial_t \vec{J} + \vec{\nabla} p - \eta \nabla^2 \vec{v} - \left(\frac{1}{3}\eta + \xi \right) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) = 0$$

Conosciamo l'equazione dello stato per legare questi sistemi. Espandiamo in termini della fluttuazioni della pressione, e attraverso l'equazione di stato colleghiamo queste fluttuazioni in temperatura e pressione:

$$\delta \vec{p}(\vec{r}, t) = \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \delta p + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho \delta T$$

Sostituendo nella equazione precedente abbiamo legato queste equazioni. Useremo le informazioni termodinamiche per legare le fluttuazioni tra pressione, densità e temperatura. Ora faremo lo stesso per l'energia. Scriviamo l'energia. Formalmente possiamo scrivere la variazione temporale dell'energia come la divergenza di un qualche tipo di corrente:

$$\partial_t e = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_e$$

Dobbiamo scrivere \vec{J}_e in modo sensato. La spezziamo in due pezzi, uno cinetico, che rappresenta un flusso di energia, più un secondo termine che tiene conto delle variazioni termiche:

$$\vec{J}_e = h_0 \vec{v} - \lambda \vec{\nabla} T(\vec{r}, t)$$

Dove λ è la conduttività termica. Anche se non c'è un flusso di particelle c'è comunque in principio un flusso di calore dovuto alla conducibilità termica. Per ora i coefficienti sono solo fattori di proporzionalità che devono essere determinati sperimentalmente, vedremo poi che significato macroscopico assumono. Anche la costante h è una quantità dipendente:

$$h(r, t) = h_0 + \delta h(r, t)$$

Poiché però v è una quantità piccola, anche in questo caso la fluttuazione per la velocità è un termine del secondo ordine che trascuriamo nella teoria della risposta lineare.

$$\partial_t e = -\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_e = -\vec{\nabla} \cdot [h_0 \vec{v}(r, t) - \lambda \nabla T]$$

Il primo termine rappresenta la conservazione della massa:

$$\partial_t e = -h_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{v} + \lambda \nabla^2 T$$

Ricordiamo la conservazione della massa:

$$\partial_t \rho = -\rho_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{v}$$

Da cui sostituendo:

$$\begin{aligned} \partial_t e &= \frac{h_0}{\rho_0} \partial_t \rho + \lambda \nabla^2 T \\ \partial_t \left[e - \frac{h_0}{\rho_0} \rho \right] &= \lambda \nabla^2 T \end{aligned}$$

La quantità che si trova all'interno delle parentesi può essere capita meglio:

$$dQ = dU + PdV = d(eV) + PdV = Vde + edV + PdV = Vde + (e + P)dV$$

Moltiplichiamo e dividiamo per V :

$$\begin{aligned} dQ &= Vde + (e + P) \frac{dV}{V} V = Vde - (e + P) \frac{d\rho}{\rho} V & \frac{d\rho}{\rho} &= -\frac{dV}{V} \\ dq &= \frac{dQ}{V} = de - \frac{e + P}{\rho} d\rho \end{aligned}$$

Questa quantità è la densità di calore del sistema.

$$dq = \frac{TdS}{V} = de - \frac{e + P}{\rho} d\rho$$

La densità di entalpia è proprio la densità di energia più la pressione:

$$dq = \frac{TdS}{V} = d\left(e - \frac{h_0}{\rho_0}\rho\right)$$

Questo termine è quello che appare nell'equazione differenziale; questa equazione differenziale che abbiamo scritto è un altro modo di scrivere la propagazione del calore.

$$\delta q = \left(\frac{\partial q}{\partial \rho}\right)_T \delta \rho + \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_\rho \delta T$$

Cerchiamo di capire quali coefficienti sono:

$$\delta \rho = \frac{T}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial \rho}\right)_T \delta \rho + \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_\rho \delta T$$

Scriviamo direttamente il calore specifico del sistema:

$$C_v = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = T \left(\frac{dS}{dT}\right)_V = T \left(\frac{dS}{dT}\right)_\rho$$

$$c_v = \frac{C_v}{N}$$

$$c_v \rho = \rho \frac{T}{N} \left(\frac{dS}{dT}\right)_V = \frac{T}{V} \left(\frac{dS}{dT}\right)_V$$

Utilizzeremo qualche equazione di Maxwell per cambiare variabili termodinamiche:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \\ -\frac{\rho}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial \rho}\right)_T &= -\frac{N}{V^2} \left(\frac{\partial S}{\partial \rho}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \end{aligned}$$

Il segno meno viene da $d\rho/\rho = -dV/V$

$$\frac{T}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial \rho}\right)_T = -\frac{T}{V} \frac{V^2}{N} \frac{\partial P}{T} = -\frac{T}{\rho} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

Usando queste relazioni possiamo riscrivere il sistema come:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_\rho &= \frac{T}{V} \left(\frac{dS}{dT}\right)_\rho \\ \delta q &= -\frac{T}{\rho} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \delta \rho + \frac{T}{N} \left(\frac{dS}{dT}\right)_V \delta T \end{aligned}$$

orniamo all'equazione che controlla l'evoluzione temporale delle fluttuazioni di calore:

$$-\frac{T}{\rho} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \frac{\partial}{\partial t} \delta \rho + \rho c_v \frac{\partial}{\partial t} \delta T - \lambda \nabla^2 T = 0$$

Dividiamo tutto per ρc_v

4.6 Dinamica a basse lunghezze d'onda

$$-\frac{T}{\rho^2 c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \frac{\partial}{\partial t} \delta \rho + \frac{\partial}{\partial t} \delta T - \frac{\lambda}{\rho c_v} \nabla^2 T = 0 \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial \delta \rho}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = 0 \quad (4.2)$$

$$m \frac{\partial \vec{J}}{\partial t} - \frac{\eta}{\rho_0} \nabla^2 \vec{J} - \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{1}{3} \eta - \xi \right) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{J} + \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \vec{\nabla} \delta \rho + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) \vec{\nabla} \delta T) = 0 \quad (4.3)$$

Questo è un sistema di 5 equazioni accoppiato, nelle variabili \vec{J} $\delta \rho$ δT .

Fortunatamente queste sono essenzialmente equazioni lineari, quindi si può fare con la trasformata di Fourier nello spazio, e di Laplace nel tempo, alla fine otteniamo un sistema lineare nelle trasformate lineari, e quindi faremo la trasformata inversa temporale. La trasformata di Laplace:

$$\tilde{f}(z) = \int_0^\infty e^{izt} f(t) dt$$

La trasformata di Laplace della derivata temporale è molto facile:

$$LT \left[\frac{d}{dt} f(t) \right] = -f(0) - iz \tilde{f}(z)$$

Usando questa espressione possiamo trasformare la seconda:

$$-iz \delta \tilde{\rho}(z) + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \delta \rho(t=0)$$

Anche lo stesso per l'ultima

$$m \left[-iz \tilde{J}(z) \right] - \frac{\eta}{\rho_0} \nabla^2 \vec{J} - \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{1}{3} \eta - \xi \right) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{J} + \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \vec{\nabla} \delta \rho + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) \vec{\nabla} \delta T) = m J(t=0)$$

E per la prima. Possiamo prendere l'espressione dalla seconda e si ottiene un termine che cancella il termine finale

$$-\frac{T}{\rho^2 c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V (-iz \delta \tilde{\rho}(z)) + (-iz \delta \tilde{T}(z)) - \frac{\lambda}{\rho c_v} \nabla^2 \tilde{T} = -\frac{T}{\rho^2 c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \delta \rho(t=0) + \delta \tilde{T}(t=0)$$

Possiamo prendere l'espressione dalla seconda e si ottiene un termine che cancella il termine finale

$$-\frac{T}{\rho^2 c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V (-\vec{\nabla} \cdot \vec{J}) + \text{left}(-iz \delta \tilde{T}(z)) - \frac{\lambda}{\rho c_v} \nabla^2 \tilde{T} = \delta \tilde{T}(t=0)$$

Abbiamo completato la trasformata di Laplace, e adesso andiamo ad applicare per la trasformata di Fourier.

$$f_k = \int e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} f(\vec{r}) d\vec{r}$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{F} \rightarrow i\vec{k} \cdot \vec{F}_k$$

$$\vec{\nabla} \cdot f \rightarrow i\vec{k} \cdot \tilde{f}$$

$$\vec{\nabla} \vec{\nabla} \vec{F} = i\vec{k}(i\vec{k} \cdot \vec{F}_k)$$

Partiamo sempre dalla seconda

$$-iz\delta\tilde{\rho}(z) + \vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \delta\rho(t=0)$$

Che diventa

$$-iz\delta\tilde{\rho}_{\vec{k}}(z) + i\vec{k} \cdot \vec{J}_{\vec{k}} = \delta\rho_{\vec{k}}(t=0)$$

Andiamo alla terza:

$$m \left[-iz\tilde{J}(z) \right] - \frac{\eta}{\rho_0} \nabla^2 \vec{J} - \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{1}{3}\eta + \xi \right) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{J} + \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \vec{\nabla} \delta\rho + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) \vec{\nabla} \delta T = mJ(t=0)$$

Che diventa:

$$m \left[-iz\tilde{J}_{\vec{k}}(z) \right] + \frac{\eta}{\rho_0} k^2 \tilde{J}_{\vec{k}} - \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{1}{3}\eta + \xi \right) i\vec{k} (i\vec{k} \cdot \tilde{J}_{\vec{k}} + \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T i\vec{k} \delta\rho + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) i\vec{k} \delta T = m\tilde{J}_{\vec{k}}(t=0)$$

E la prima

$$-\frac{T}{\rho^2 c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(-\vec{\nabla} \cdot \vec{J} \right) + left(-iz\delta\tilde{T}(z)) - \frac{\lambda}{\rho c_v} \nabla^2 \tilde{T} = \delta\tilde{T}(t=0)$$

Che diventa:

$$-\frac{T}{\rho^2 c_v} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(-i\vec{k} \cdot \tilde{J}_{\vec{k}} \right) + left(-iz\delta\tilde{T}(z)) + \frac{\lambda}{\rho c_v} k^2 \tilde{T} = \delta\tilde{T}_k(t=0)$$

Possiamo dividere queste equazioni nelle componenti parallele e perpendicolari a \vec{k} . Chiamiamo l'asse z la direzione del vettore k , e separiamo le equazioni in componenti. L'ultima equazione diventa: Occhio che nella parentesi c'è sempre un più ($1/3 + xi$)

$$-iz\tilde{J}_k^z + \frac{\eta}{\rho_0 m} k^2 \tilde{J}_k^z + \frac{1}{m\rho_0} \left(\frac{1}{3} + \xi \right) k^2 \tilde{J}_k^z + \frac{ik}{m} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T \delta\tilde{\rho}_k + \frac{ik}{m} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) \delta T_k = \tilde{J}_k^z(t=0)$$

Se invece guardiamo pezzi perpedicolari a \vec{k} parecchi pezzi spariscono, uno perché c'è il prodotto scalare con \vec{k} e l'altro termine è diretto lungo \vec{k} .

$$-iz\tilde{J}_k^\alpha + \frac{\eta k^2}{m\rho_0} \tilde{J}_k^\alpha = J_k^\alpha(t=0)$$

Con $\alpha = x, y$ Adesso abbiamo diviso le nostre cinque equazioni, che possiamo risolvere.

Questo sistema può essere scritto in forma matriciale:

$$\begin{pmatrix} -iz & 0 & ik & 0 & 0 \\ 0 & -iz + \frac{\lambda}{\rho c_v} k^2 & ik \frac{T}{c_v \rho^2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) & 0 & 0 \\ \frac{ik}{m} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T & \frac{ik}{m} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho & -iz + \frac{(\frac{4}{3}\eta + \xi)}{m\rho_0} k^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -iz + \frac{\eta k^2}{m\rho_0} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -iz + \frac{etak^2}{m\rho_0} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{\rho}_k(z) \\ \tilde{T}_k(z) \\ \tilde{J}_k^z(z) \\ \tilde{J}_k^x(z) \\ \tilde{J}_k^y(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \rho_k(t=0) \\ T_k(t=0) \\ J_k^z(t=0) \\ J_k^x(t=0) \\ J_k^y(t=0) \end{pmatrix}$$

Dobbiamo trovare la matrice inversa della matrice dei coefficienti, per farlo dobbiamo calcolare tutti i minori, per fortuna questa matrice è diagonale a coppie, quindi non c'è alcun accoppiamento tra le prime tre e le ultime due. Questo ci dice che la $\tilde{\rho}_k(z)$ e la $\tilde{T}_k(z)$ non sono accoppiate con le componenti trasverse della corrente. Facciamo un po di approssimazioni termodinamiche per semplificarlo. Intanto definiamo i coefficienti.

$$\begin{pmatrix} -iz & 0 & ik \\ 0 & -iz + ak^2 & ik \frac{T}{c_v \rho^2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) \\ \frac{ik}{m} \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T & \frac{ik}{m} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho & -iz + bk^2 \end{pmatrix}$$

$$b = \frac{\left(\frac{4}{3}\eta + \xi \right)}{m\rho_0} \quad a = \frac{\lambda}{\rho c_v} \quad \nu = \frac{\eta a}{m\rho_0}$$

$$\frac{\rho}{m} \frac{ik}{m} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_T = -\frac{ik}{m} \frac{V}{\rho} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

$$k_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

$$\frac{ik}{m} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_T = \frac{ik}{m} \frac{1}{\rho k_T}$$

$$\begin{pmatrix} -iz & 0 & ik \\ 0 & -iz + ak^2 & ik \frac{T}{c_v \rho^2} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) \\ \frac{ik}{m} \frac{1}{\rho k_T} & \frac{ik}{m} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho & -iz + bk^2 \end{pmatrix}$$

Se abbiamo una funzione pari a zero $f(x, y, z) = 0$ allora vale la seguente regola:

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y$$

Applicato al nostro caso diventa:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\rho = - \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_T$$

Definiamo il coefficiente di espansione termica:

$$\alpha_P = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P =$$

Con questo termine possiamo (trasformando in ρ):

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_P = -\frac{\partial \rho}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\rho \alpha_P$$

Da cui

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_\rho = \rho \alpha_p \frac{1}{\rho k_T} = \frac{\alpha_p}{k_t}$$

$$\begin{pmatrix} -iz & 0 & ik \\ 0 & -iz + ak^2 & ik \frac{T}{c_v \rho^2} \frac{\alpha_p}{k_T} \\ \frac{ik}{m} \frac{1}{\rho k_T} & \frac{ik}{m} \frac{\alpha_p}{k_T} & -iz + bk^2 \end{pmatrix}$$

L'ultima relazione è:

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{k_t}{k_s} = \gamma$$

$$\begin{pmatrix} -iz & 0 & ik & 0 & 0 \\ 0 & -iz + ak^2 & ik \frac{T}{c_v \rho^2} \frac{\alpha_p}{k_T} & 0 & 0 \\ \frac{ik}{m} \frac{1}{\rho k_T} & \frac{ik}{m} \frac{\alpha_p}{k_T} & -iz + bk^2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -iz + \nu k^2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -iz + \nu k^2 \end{pmatrix}$$

Cerchiamo prima il determinate della matrice 3x3 dentro:

$$\det \begin{pmatrix} -iz & 0 & ik \\ 0 & -iz + ak^2 & ik \frac{T}{c_v \rho^2} \frac{\alpha_p}{k_T} \\ \frac{ik}{m} \frac{1}{\rho k_T} & \frac{ik}{m} \frac{\alpha_p}{k_T} & -iz + bk^2 \end{pmatrix} = -iz \left[(-iz + ak^2)(-iz + bk^2) + \frac{k^2 T}{c_v \rho^2 m} \frac{\alpha_p^2}{k_T^2} \right] - ik \left[\frac{ik}{m} \frac{1}{\rho k_T} (-iz + ak^2) \right]$$

Dobbiamo imporre questo determinate pari a zero, questa è un equazione in z .
Si può mostrare che:

$$\alpha_p^2 = \frac{k_t}{TV} (c_p - c_v) N$$

Questa relazione è dimostrata in pagina 26 dello Stanley. Usiamo questa relazione in questo modo:

$$\frac{T}{c_v \rho^2} \frac{1}{m} \frac{\alpha_p^2}{k_T^2} = \frac{T}{c_v \rho^2} \frac{1}{m} \frac{N(c_p - c_v)}{VTk_T} = \frac{1}{\rho} \frac{1}{m} \frac{\gamma - 1}{KT}$$

Possiamo usare un'altra relazione termodinamica sulla velocità del suono:

$$c_s^2 = \frac{\gamma}{m \rho k T}$$

$$\frac{T}{c_v \rho^2} \frac{1}{m} \frac{\alpha_p^2}{k_T^2} = \frac{\gamma - 1}{\gamma} c_s^2$$

Questo semplifica un po' i conti:

$$\det(\dots) = -iz \left[(-iz + ak^2)(-iz + bk^2) + k^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma} c_s^2 \right] - ik \left[\frac{ik}{m} \frac{1}{\rho k_T} (-iz + ak^2) \right] = 0$$

Possiamo semplificare anche l'ultimo termine.

$$\det(\dots) = -iz \left[(-iz + ak^2)(-iz + bk^2) + k^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma} c_s^2 \right] + \left[\frac{k^2}{m} \frac{1}{\rho k_T} (-iz + ak^2) \right] = 0$$

Possiamo usare la stessa relazione adesso:

$$\frac{1}{m \rho k T} = \frac{c_s^2}{\gamma}$$

$$\det(\dots) = -iz \left[(-iz + ak^2)(-iz + bk^2) + k^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma} c_s^2 \right] + \left[k^2 \frac{c_s^2}{\gamma} (-iz + ak^2) \right] = 0$$

I termini che moltiplicano c_s possono essere sommati tra di loro:

$$-iz \left[(-iz + ak^2)(-iz + bk^2) + k^2 c_s^2 \right] + \frac{k^4 c_s^2}{\gamma} a = 0$$

Dobbiamo trovare il valore di z per cui questo è vero.

$$-iz \left[-z^2 - izbk^2 - izak^2 + abk^4 + k^2 c_s^2 \right] + \frac{k^4 c_s^2}{\gamma} a = 0$$

$$iz \left[-z^2 - izbk^2 - izak^2 + abk^4 + k^2 c_s^2 \right] - \frac{k^4 c_s^2}{\gamma} a = 0$$

$$-iz^3 + z^2 k^2 (a + b) + iz(abk^4 + k^2 c_s^2) - \frac{k^4 c_s^2}{\gamma} a = 0$$

Andiamo a studiare questo nel limite per $k \rightarrow 0$, trascuriamo il termine k^4 nella prima parentesi. Le soluzioni di questa equazioni sono:

$$z_0 = -iD_t k^2 \quad z_{\pm} = \pm c_s k - i\Gamma k^2$$

Se le sostituiamo all'interno dell'equazione possiamo verificarlo.

$$z_0^3 = iD_t^3 k^6 \quad z_0^2 = -D_t k^4$$

$$-D_t^3 k^6 - D_t k^6 (a + b) + D_t k^4 c_s^2 + ak^4 \frac{c_s^2}{\gamma}$$

Nel limite termodinamico possiamo trascurare i termini in k^6 :

$$D_t k^4 c_s^2 + ak^4 \frac{c_s^2}{\gamma} = 0$$

$$D_t = \frac{a}{\gamma} = \frac{\lambda}{\gamma \rho c_v}$$

Questo si può dimostrare anche per l'altro termine:

$$z_{\pm}^2 = c_s^2 k^2 - \Gamma^2 k^4 \mp 2i\Gamma c_s k^3$$

$$z_{\pm}^3 = \pm c_s^3 k^3 - 3ikc_s^2 k^4 \Gamma + O(k^5)$$

Dove abbiamo trascurato tutto quello che di ordine k^5 .

Possiamo sostituire anche in questo caso:

$$c_s^2 k^4 \left[3\Gamma - (a + b) - \Gamma + \frac{a}{\gamma} \right] = 0$$

$$\Gamma = \frac{1}{2} \left(a + b - \frac{a}{\gamma} \right)$$

Abbiamo trovato le soluzioni che mi annullano il determinante.

$$\begin{pmatrix} \delta \tilde{\rho}_k(z) \\ \delta \tilde{T}_k(z) \\ \tilde{J}_k^z(z) \end{pmatrix} = \frac{1}{\det |M|} \begin{pmatrix} M_{11}^m n & M_{12}^{mn} & M_{13} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta \rho_k(0) & \delta T_k(0) \\ J_k(0) \end{pmatrix}$$

Se vogliamo trovare la funzione di autocorrelazione della densità dobbiamo risolvere questa equazione:

$$\delta\rho_k(z)\frac{1}{\det|M|} [M_{11}\delta\rho_k(0) - M_{12}\delta T_k(0) + M_{13}J_k(0)]$$

Alla fine possiamo calcolare $F(k, t)$. Per calcolarlo dobbiamo calcolare le medie terminche con $\delta\rho(0)$ di tutto:

$$\langle\delta\rho_k(0)\delta T_k(0)\rangle \quad \langle\delta\rho_k(0)\delta J_k(0)\rangle$$

A tempi uguali queste medie termodinamiche sono completamente non correlate, possiamo quindi buttare via i termini in $T_k(0)$ e $J_k(0)$. Quindi occorre trovare:

$$\frac{M_{11}}{|M|}\delta\rho_k(0)$$

Abbiamo scritto precedntemente il determinante di M :

$$\det M = i(z - z_0)(z - z_+)(z - z_-)$$

Dobbiamo calcolare solo il minore M_{11} . Questo termine è il determinante della sottomatrice dei coefficienti, di cui escludiamo la prima riga e la prima colonna.

$$\begin{pmatrix} -iz & 0 & ik \\ 0 - iz + ak^2 & ik\frac{T}{c_v\rho^2}\frac{\alpha_p}{k_t} & \\ i\frac{k}{m}\frac{1}{\rho k_t} & \frac{ik\alpha_p}{mk_t} & -iz + bk^2 \end{pmatrix}$$

Il minore che ci interessa è:

$$M_{11} = \left[(-iz + ak^2)(-iz + bk^2) + k^2 \frac{T}{c_v\rho^2} \frac{\alpha_p}{k_t} \frac{\alpha_p}{k_t m} \right]$$

Utilizziamo le stesse relazioni termodinamiche:

$$\frac{T\alpha_p^2}{k_t\rho} = c_p - c_v \quad m\rho k_t = \frac{\gamma}{c_s^2}$$

$$M_{11} = (-iz + ak^2)(-iz + bk^2) + k^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma} c_s^2$$

Possiamo scrivere il rapporto come:

$$\frac{M_{11}}{\det M} = \frac{A}{z - z_0} + \frac{B}{z - z_+} + \frac{C}{z - z_-}$$

Possiamo ricostruire i coefficienti A B e C imponendo che il minimo comune multiplo ricostruisca M_{11} . Fortunatamente z_{\pm} sono simmetriche:

$$z_{\pm} = \pm c_s k - i\Gamma k^2$$

Questo termine sembra il propagarsi delle onde sonore, infatti c_s è la velocità del suono, moltiplicata per il vettore d'onda k , rappresentano le onde che vanno

avanti e indietro. Questo ci garantisce che $B = C$ (onda che precede e recede devono avere la stessa fisica).

$$\frac{M_{11}}{\det M} = \frac{A}{z - z_0} + \frac{B}{z - z_+} + \frac{B}{z - z_-} = \frac{A(z - z_+)(z - z_-) + B(z - z_0)(z - z_+) + B(z - z_0)(z - z_-)}{(z - z_0)(z - z_-)(z - z_+)}$$

Possiamo unire i due termini finali:

$$\frac{M_{11}}{\det |M|} = \frac{A(z - z_+)(z - z_-) + B(z - z_0)[(z - z_+) + (z - z_-)]}{(z - z_0)(z - z_-)(z - z_+)}$$

Possiamo identificare i coefficienti del polinomio in z al numeratore e imporre che siano pari a quello al denominatore:

$$M_{11} = -z^2 - iz(bk^2 + ak^2) + abk^4 + k^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma} c_s^2$$

$$\frac{M_{11}}{\det |A|} = \frac{A(z^2 - zz_- - z_+ + z_-z_+) + B(2z^2 + z(-z_- - z_+) + z_0(z_+ + z_-) - 2zz_0)}{(z - z_0)(z - z_-)(z - z_+)}$$

Adesso possiamo identificare il coefficiente di z^2 :

$$A + 2B = i$$

Il motivo per cui abbiamo i è dovuto al fatto che manca una i al denominatore in questo modo di scrivere (che portata al numeratore diventa $-i$) Possiamo trascurare il termine noto in k^4 , e rimane il termine noto uguale:

$$Az_+z_- + Bz_0(z_+ + z_-) = -ik^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma} c_s^2$$

Queste due relazioni ci permettono di trovare A e B . Dobbiamo sostituire le soluzioni trovate per z_+ , z_- e z_0 :

$$z_+z_- = -\Gamma^2 k^4 - c_s^2 k^2$$

$$z_+ + z_- = -2i\Gamma k^2$$

$$z_0(z_+ + z_-) = -2\Gamma D k^4$$

Possiamo al solito buttare il termine in k^4 in z_+z_- , anche il termine $z_0(z_+ + z_-)$ è di ordine k^4 e possiamo buttarlo.

$$-c_s^2 k^2 A = -ik^2 \frac{\gamma - 1}{\gamma} c_s^2$$

$$A = i \frac{\gamma - 1}{\gamma}$$

Ora possiamo trovare facilmente B :

$$B = \frac{i}{2\gamma}$$

La soluzione nel limite idrodinamico è molto semplice. L'evoluzione delle fluttuazioni di densità è:

$$\tilde{\rho}_k(z) = \rho_k(t=0) \left[\frac{\gamma - 1}{\gamma} \frac{1}{-iz + iz_0} + \frac{1}{2\gamma} \frac{1}{-iz + iz_+} + \frac{1}{2\gamma} \frac{1}{-iz + iz_-} \right]$$

Questa è come la trasformata di Laplace delle fluttuazioni di densità. Fortunatamente scritte in questo modo sono tutte del tipo sono del tipo:

$$\frac{1}{1-z}$$

Che ha la trasformata inversa di Laplace gli esponenziali:

$$\rho_k(t) = \rho_k(t=0) \left[\frac{\gamma-1}{\gamma} e^{-D_t k^2 t} + \frac{1}{\gamma} e^{-\Gamma k^2 t} \cos(c_s k t) \right]$$

Il coseno è uscito fuori dal fatto che i due esponenziali in z_{\pm} hanno una parte reale e una immaginaria, quella immaginaria può essere unita in un coseno che cancella il fattore due.

Il primo termine descrive la propagazione diffusiva delle fluttuazione, mentre il secondo termine è un onda che si propaga attraverso un modo coerente, Questo termine è smorzato dal fattore gamma. Se facciamo un plot della funzione di correlazione abbiamo un termine del tipo:

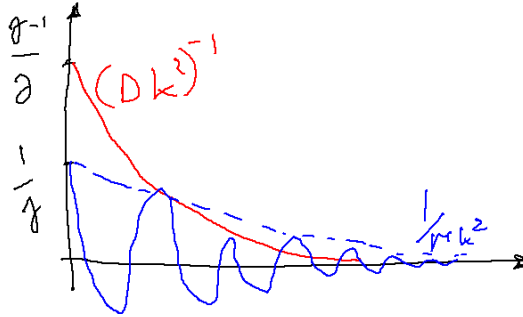


Figura 4.6: Evoluzione delle funzioni densità

Se si fa una simulazione si possono vedere la somma di questi due termini. La lunghezza d'onda cambia con il vettore d'onda, con un coefficiente proporzionale alla velocità. In un solido il termine di dumping non è presente, e anche il termine diffusivo è quasi nullo. Andiamo a vedere nello spazio di Fourier, questo dovrà essere fatto con scattering della luce, poiché siamo interessati a lunghezze d'onda molto più grandi. Quello che andremo a vedere sono gli effetti.

$$S(k, \omega) = \langle \rho(0) \rho_k(t) \rangle = \langle \rho_k(t=0)^2 \rangle \left[\frac{\gamma-1}{\gamma} \frac{2D_t k^2}{\omega^2 + (D_T k^2)^2} + \frac{1}{2\gamma} \left[\frac{2\Gamma k^2}{(\omega + c_s k)^2 + (\Gamma k^2)^2} + \frac{2\Gamma k^2}{(\omega - c_s k)^2 + (\Gamma k^2)^2} \right] \right]$$

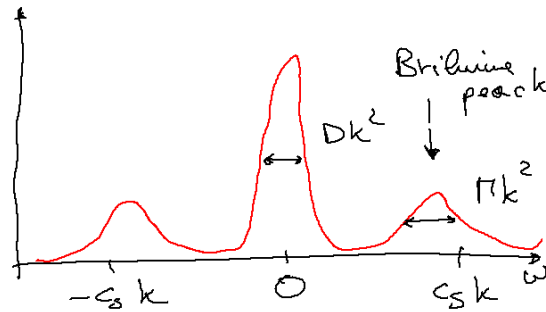
Quindi possiamo fare un plot vedremo tre lorenziane:

Se si integra sulle frequenze il rapporto tra le aree permette di misurare γ :

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{2A}{\omega^2 + A^2} d\omega = 2\pi$$

Poiché quindi le aree dei picchi sono fissate misurando i rapporti tra i picchi laterali (aree) e quello centrale si può calcolare il rapporto tra i coefficienti delle Lorenziane (che dipendono solo da γ).

Cosa succede quando k diventa più piccolo? Ci sono alcune equazioni, la idrodinamica generalizzata, che possono comparati con gli esperimenti, ci sono ancora onde di propagazione, la forma non è più lorenziana.



4.6.1 Dinamica della corrente trasversa

Non studieremo la fluttuazione della correnti, perché sappiamo connessioni tra la densità e la corrente longitudinale. ma ci occuperemo dei modi trasversi Vediamo di risolvere l'altra parte del sistema disaccoppiato dalla densità:

$$\begin{pmatrix} -iz + \nu k^2 & 0 \\ 0 & -iz + \nu k^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{J}_k^x(z) \\ \tilde{J}_k^y(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} J_k^x(t=0) \\ J_k^y(t=0) \end{pmatrix}$$

L'inversa di questo sistema è molto più facile:

$$\begin{pmatrix} \tilde{J}_k^x(z) \\ \tilde{J}_k^y(z) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{-iz + \nu k^2} & 0 \\ 0 & \frac{1}{-iz + \nu k^2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_k^x(t=0) \\ j_k^y(t=0) \end{pmatrix}$$

Da cui si ottiene:

$$\tilde{J}_k^x(z) = \frac{1}{-iz + \nu k^2} J_k^x(0)$$

Possiamo da qui trovare la funzione di correlazione, antitrasformando il Laplace diventa:

$$J_k^x(t) = J_k^x(0) e^{-\nu k^2 t}$$

$$\langle J_k^x(0) J_k^x(t) \rangle = \langle J_k^x(0) J_k^x(0) \rangle e^{-\nu k^2 t}$$



Figura 4.7: Autocorrelazione della corrente trasversa.

Questo ci fa vedere che in un moto trasverso non sono possibili onde trasversali. Questo vale nel limite termodinamico, se ci si mette a lunghezze d'onda della distanza delle molecole allora il liquido diventa simile ad un solido e si può avere propagazione di onde trasverse anche nel liquido.

Andiamo a chiarire meglio il significato del coefficiente ν :

$$C_t(k, t) = C_t(k, 0)e^{-\nu k^2 t} = \frac{k^2 k_b T}{m} e^{-\nu k^2 t} = \omega_0^2 e^{-\nu k^2 t}$$

Dove la correlazione della corrente trasversa a tempo nullo l'abbiamo già ricavata nelle sezioni precedenti. Scriviamo qualche relazione tra lo stress e la velocità.

$$\tilde{C}_t(\omega, z) = \frac{\omega_0^2}{-iz + \nu k^2}$$

$$C_t(k, \omega) = \frac{\omega^2}{2\pi} \frac{2\nu k^2}{\omega^2 + (\nu k^2)^2}$$

Possiamo prendere il limite idrodinamico:

$$\lim_{k \rightarrow 0} C_t(k, \omega) = \frac{\omega_0^2}{2\pi} \frac{2\nu k^2}{\omega^2} = \frac{k^2 k_b T}{2m\pi} \frac{2\eta k^2}{m\rho\omega^2}$$

Dove $\eta/(m\rho) = \nu$.

$$\eta = \lim_{k \rightarrow 0} \pi m^2 \beta \rho \frac{\omega^2}{k^4} C_t(k, \omega)$$

In questo modo abbiamo un modo per misurare direttamente la viscosità del mezzo.

Definiamo la trasformata di Laplace di questa funzione di autocorrelazione:

$$\int_0^\infty \frac{k^2}{N} \langle j_k^x(t) j_{-k}^x(0) \rangle e^{i\omega t} dt$$

$$- \int_0^\infty \frac{d^2}{dt^2} \frac{k^2}{N} \langle \vec{J}_k^x(t) J_k^x(0) \rangle e^{i\omega t} dt = - \int_0^\infty \underbrace{\frac{d^2}{dt^2} C_t(k, t)}_{\partial_t \dot{C}_k} e^{i\omega t} dt$$

Possiamo integrare per parti:

$$- dt C_t e^{-i\omega t} \Big|_0^\infty - \int (i\omega) \dot{C}_t(k, t) e^{i\omega t} dt$$

Il primo termine si annulla perché si annulla \dot{C} a tempo nullo e a tempo infinito. Sfruttiamo le proprietà della trasformata di Laplace, ricordando che la trasformata di una derivata è il termine calcolato agli estremi meno la trasformata della primitiva (volendo un'altra integrazione per parti)

$$[i\omega C_t(k, t) e^{i\omega t}]_0^\infty - \int_0^\infty (i\omega)^2 C_k(k, t) e^{i\omega t} dt = -i\omega C_k(k, 0) + \omega^2 \int_0^\infty C_k(k, t) e^{i\omega t} dt$$

$$\lim_{k \rightarrow 0} \omega^2 C_t(k, \omega) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{\omega^2}{T} \tilde{C}(z, \omega) = \frac{1}{\pi} \lim_{\omega \rightarrow 0} \int_0^\infty \frac{k^2}{N} \langle j \cdot j \rangle e^{i\omega t}$$

Adesso possiamo tornare alla definizione di viscosità:

$$\eta = \lim_{k \rightarrow 0} \lim_{\omega \rightarrow 0} m^2 \rho \beta \int_0^\infty \frac{k^2}{N} \langle \dot{J}_t(t) \dot{J}_t(0) \rangle e^{i\omega t} dt$$

E adesso questa quantità può essere collegata alla divergenza del tensore degli stress.

$$\dot{J}_k = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}_k$$

Prendendo la componente che ci interessa si ottiene (k ha solo componente su z):

$$\dot{J}_k^x = -k \sigma_k^{xz}$$

Abbiamo collegato la funzione di correlazione della corrente con la funzione di correlazione dello stress.

$$\eta = \lim_{k \rightarrow 0} \lim_{\omega \rightarrow 0} \beta \rho m^2 \int_0^\infty \langle \sigma^{xz}(t) \sigma^{xz}(0) \rangle e^{i\omega t} dt$$

Dall'equazione del momento possiamo ricavare l'equazione della corrente.

$$\partial_t \vec{P} = -\vec{\nabla} \cdot \sigma$$

$$m \partial_t \vec{v} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}$$

$$m \partial_t \left[\sum \vec{v}_i \delta(r - r_i) \right] \frac{1}{V} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}$$

$$m \partial_t \left(\sum v_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \right) \frac{1}{V} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}$$

Dobbiamo mettere un extra k :

$$k \vec{J} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma}$$

Questo è il motivo per cui abbiamo assorbito il fattore k^2 nell'integrale.

Adesso abbiamo ottenuto che la viscosità è la funzione di autocorrelazione del tensore degli stress:

$$\eta = \beta \rho m^2 \int_0^\infty \langle \sigma_0^{xz}(t) \sigma_0^{xz}(0) \rangle dt$$

Abbiamo trovato un modo per calcolare correttamente la viscosità di un sistema, anche nelle simulazione. La viscosità è grande se lo stress impiega tanto tempo per scilgiarsi. La viscosità è una misura del tempo di rilassamento dello stress.

In un vetro $\eta \rightarrow \infty$ ci dice che la σ rimane per molto tempo.

4.7 Modello macroscopico dello stress

Come si calcola lo stress se abbiamo le coordinate delle particelle in un fluido? Partiamo dalla relazione trovata:

$$\dot{J}_k = i\vec{k} \cdot \vec{\sigma}$$

$$J_k = m \sum_i \vec{v}_i e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i}$$

$$\dot{J}_k^\alpha = -ik\sigma_k^{\alpha\beta}$$

Dove β è la direzione di k :

$$\vec{k} \cdot \vec{r} = kr_\beta$$

$$\dot{J}_k^\alpha = m \sum_i \dot{v}_i^\alpha e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} - m \sum_i v_\alpha ikv_\beta e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i}$$

Il primo termine ha una massa per l'accelerazione sulla particella i sulla componente α :

$$m\dot{v}_i^\alpha = \frac{d}{dr_i^\alpha} \left(\sum_{i \neq j} v_{ij} (|\vec{r}_i - \vec{r}_j|) \right) = - \sum_{i \neq j} v'(r_{ij}) \frac{r_i^\alpha - r_j^\alpha}{r_{ij}}$$

Sostituendo:

$$m \sum_i \dot{v}_i^\alpha e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} v'(r_{ij}) \frac{r_i^\alpha - r_j^\alpha}{r_{ij}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} - \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} v'(r_{ij}) \frac{r_j^\alpha - r_i^\alpha}{r_{ij}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i}$$

Adesso flippiamo i due indici muti nella seconda sommatoria:

$$m \sum_i \dot{v}_i^\alpha e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} v'(r_{ij}) \frac{r_i^\alpha - r_j^\alpha}{r_{ij}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} - \frac{1}{2} \sum_j \sum_{j \neq i} v'(r_{ij}) \frac{r_j^\alpha - r_i^\alpha}{r_{ij}} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j}$$

$$m \sum_i \dot{v}_i^\alpha e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} = -\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} v'(r_{ij}) \frac{r_i^\alpha - r_j^\alpha}{r_{ij}} \left[e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} - e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} \right]$$

Manipoliamo moltiplicando e dividendo per lo stesso oggetto.

$$m \sum_i \dot{v}_i^\alpha e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} = - \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{ik(r_i^\beta - r_j^\beta)}{2} v'(r_{ij}) \frac{r_i^\alpha - r_j^\alpha}{r_{ij}} \frac{1 - e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}}{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i}$$

$$m \sum_i \dot{v}_i^\alpha e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} = -\frac{i}{2} k^\beta \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{(r_i^\beta - r_j^\beta)(r_i^\alpha - r_j^\alpha)}{r_{ij}} \frac{1 - e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)}}{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i}$$

Aggiungendo l'altro pezzo che mancava si ottiene ($ik\sigma$):

$$\sigma^{\alpha\beta} = \sum_i m v_i^\alpha v_i^\beta - \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} v'(r_{ij}) \frac{(r_i^\beta - r_j^\beta)(r_i^\alpha - r_j^\alpha)}{r_{ij}} \frac{e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} - 1}{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

Se una particella si muove nella direzione α e shifta verso β questo rappresenta la variazione dello stress. La prima parte c'è anche nel gas perfetto. La seconda parte è la correzione dovuta alla presenza del potenziale.

La viscosità è il limite per k che va a zero e tutti i termini con gli esponenziali danno 1 semplificando parecchie cose.

Il termine aggiunto è qualcosa che ha una forza $v'(r_{ij})$ per la distanza (il viriale). La funzione di autocorrelazione sarà un termine tra termini di autocorrelazione del termine cinetico, del termine di potenziale, e un termine di cross-correlazione. Nei sistemi molto viscosi il termine con il potenziale è dominante.

Capitolo 5

Teoria di Mori-Zwanzig

5.1 Evoluzione delle funzione di correlazione

Discuteremo una teoria che ci da la ricetta per scrivere l'evoluzione temporale delle funzioni di correlazione.

Iniziamo con il ricordare cosa è la funzione di correlazione tra due osservabili A e B :

$$\phi_{AB}(t) = \int d\vec{r}^n d\vec{p}^n [e^{i\mathcal{L}t} A(0)] B^*(0) P(\vec{r} \cdot \vec{p})$$

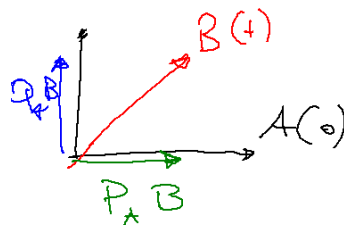
Possiamo considerare questo oggetto come un prodotto scalare tra un operatore B a tempo nullo e un operatore $e^{i\mathcal{L}t} A(0)$ che evolve nel tempo. Si può dire quindi che la correlazione è la proiezione dell'operatore $A(t)$ nella direzione di B . Possiamo definire un operatore di proiezione che proietta un operatore in una direzione:

$$P_A B(t) = \frac{\langle B(t) A(0) \rangle}{\langle A(0) A(0) \rangle} A(0)$$

Cioè la proiezione di $B(t)$ proiettata nella direzione di A . Si può anche definire un altro operatore che proietta nella direzione perpendicolare alla direzione A :

$$Q_A = 1 - P_A$$

L'autocorrelazione può essere scritta come



$$P_A A = \frac{\langle A(t)A(0) \rangle}{\langle A(0)A(0) \rangle} A(0) = Y_{AA}(t)A(0)$$

Dove questo oggetto è normalizzato per $t = 0$. Possiamo anche definire un sottoinsieme di osservabili e proiettare nel sottospazio che questi spaziano. Possiamo definire l'operatore di proiezione:

$$PB(t) = \sum_i \frac{\langle A_i(0)B(t) \rangle}{\langle A_i(0)A_i(0) \rangle} A_i(0)$$

Questo sembra molto astratto, ma con qualche esempio diventerà più chiaro.

Torniamo al caso delle particelle browniane. Vogliamo perdere tutte le informazioni sul solvente e mantenere solo informazioni sulle particelle browniane. Possiamo creare un sottoinsieme che descrive le particelle browniane, e l'azione del solvente sarà proiettata su questo sottospazio, riducendo le informazioni, selezionando solo gli osservabili che sono rilevanti.

Siamo interessati solo alle parti degli osservabili che hanno una proiezione non nulla nel nostro sottoinsieme. Definiamo allo stesso modo Q :

$$Q = 1 - P$$

Essendo operatori di proiezione valgono le seguenti relazioni:

$$PP = P \quad QQ = Q \quad PQ = QP = 0$$

Useremo la trasformata di Laplace definita come:

$$\tilde{A}(z) = \int_0^\infty e^{izt} A(t) dt$$

Scriviamo l'evoluzione dell'operatore A :

$$A(t) = e^{i\mathcal{L}t} A(0)$$

Facciamo la trasformata di Laplace:

$$-iz\tilde{A}(z) = i\mathcal{L}\tilde{A}(z) + A(0)$$

$$(z + \mathcal{L})\tilde{A}(z) = iA(0)$$

Questa equazione descrive l'operatore A e la proiettiamo nei due sottospazi:

$$P(z + \mathcal{L})\tilde{A}(z) = iPA(0)$$

$$Q(z + \mathcal{L})\tilde{A}(z) = iQA(0)$$

P applicato a $A(0)$ è l'identità mentre Q applicato ad $A(0)$ ci da zero.

$$P(z + \mathcal{L})\tilde{A}(z) = iA(0)$$

$$Q(z + \mathcal{L})\tilde{A}(z) = 0$$

$$P(z + \mathcal{L}(P + Q))\tilde{A}(z) = iA(0)$$

$$Q(z + \mathcal{L}(P + Q))\tilde{A}(z) = 0$$

$$zP\tilde{A}(z) + P\mathcal{L}P\tilde{A}(z) + P\mathcal{L}Q\tilde{A}(z) = iA(0) \quad (5.1)$$

$$zQ\tilde{A}(z) + Q\mathcal{L}P\tilde{A}(z) + Q\mathcal{L}Q\tilde{A}(z) = 0 \quad (5.2)$$

Queste sono le due equazioni che consideriamo. Riscriviamo la 5.2

$$[z + Q\mathcal{L}Q]Q\tilde{A}(z) + Q\mathcal{L}P\tilde{A}(z) = 0$$

Dove abbiamo sfruttato $QQ = Q$.

$$A\tilde{A}(z) = -[z + Q\mathcal{L}Q]^{-1} Q\mathcal{L}P\tilde{A}(z)$$

Torniamo all'equazione (5.1) facendo un prodotto scalare con $A(0)$:

$$z\langle A(0)|P\tilde{A}(z)\rangle + \langle A(0)|P\mathcal{L}P\tilde{A}(z)\rangle + \langle A(0)|P\mathcal{L}Q\tilde{A}(z)\rangle = i\langle A(0)|A(0)\rangle$$

P e Q possono agire sia a destra che a sinistra, sfruttando questa proprietà si ottiene:

$$z\langle A(0)\tilde{A}(z)\rangle + \langle A(0)\mathcal{L}P\tilde{A}(z)\rangle + \langle A(0)\mathcal{L}Q\tilde{A}(0z)\rangle = i\langle A(0)A(0)\rangle$$

Possiamo prendere la soluzione che abbiamo trovato per l'equazione 5.2:

$$z\langle A(0)\tilde{A}(z)\rangle + \langle A(0)\mathcal{L}P\tilde{A}(z)\rangle - \langle A(0)\mathcal{L}Q[z + Q\mathcal{L}Q]^{-1} Q\mathcal{L}P\tilde{A}(z)\rangle = i\langle A(0)A(0)\rangle \quad (5.3)$$

Questa equazione con questi quattro termini. Prendiamo il primo:

$$z\langle A(0)\int_0^\infty e^{izt} A(t)dt\rangle = z\int_0^\infty e^{izt} \langle A(0)A(t)\rangle dt = z\int_0^\infty e^{izt} \frac{\langle A(0)A(t)\rangle}{\langle A(0)A(0)\rangle} dt \langle A(0)A(0)\rangle = z\tilde{Y}(z) \langle A(0)A(0)\rangle$$

Il secondo termine della 5.3:

$$\langle A(0)\mathcal{L}P\int_0^\infty e^{izt} A(t)dt\rangle$$

Applichiamo l'operatore P alla $A(t)$:

$$\langle A(0)\mathcal{L}P\int_0^\infty e^{izt} A(t)dt\rangle = \langle A(0)\mathcal{L}\int_0^\infty e^{izt} PA(t)dt\rangle$$

$$PA(t) = \frac{\langle A(t)A(0)\rangle}{\langle A(0)A(0)\rangle} A(0) = Y(t)A(0)$$

$$\langle A(0)\mathcal{L}\int_0^\infty e^{izt} PA(t)dt\rangle = \langle A(0)\mathcal{L}\int_0^\infty e^{izt} Y(t)A(0)\rangle = \langle A(0)\mathcal{L}\tilde{Y}(z)A(0)\rangle = \tilde{Y}(z) \langle A(0)\mathcal{L}A(0)\rangle$$

La funzione $\tilde{Y}(z)$ non è un operatore ma uno scalare che può essere portata fuori da tutto.

$$\dot{A} = i\mathcal{L}A$$

Da cui

$$\tilde{Y}(z) \langle A(0)\mathcal{L}A(0)\rangle = -i\tilde{Y}(z) \langle A(0)\dot{A}(0)\rangle$$

Definiamo la quantità Ω :

$$i\Omega = \frac{\langle A(0)\dot{A}(0)\rangle}{\langle A(0)A(0)\rangle}$$

Da cui il secondo termine è diventato semplicemente:

$$\langle A(0)\mathcal{L}P \int_0^\infty e^{izt} A(t)dt \rangle = \tilde{Y}(z)\Omega \langle A(0)A(0) \rangle$$

Definiamo un po' di nuove quantità utili in seguito:

$$K = Q\dot{A} \quad (5.4)$$

Possiamo scrivere il terzo termine della 5.3

$$-i \langle \dot{A}(0)Q [z + Q\mathcal{L}Q]^{-1} Q\mathcal{L}P\tilde{A}(z) \rangle = -i \langle \dot{A}(0)Q [z + Q\mathcal{L}Q]^{-1} (-i)\tilde{Y}(z)Q\dot{A}(0) \rangle$$

Per fare questo passaggio abbiamo usato la relazione ricavata precedentemente:

$$\langle A(0)\mathcal{L}P\tilde{A}(z) \rangle = -i\tilde{Y}(z) \langle A(0)\dot{A}(0) \rangle$$

Possiamo sfruttare la definizione di K :

$$- \langle K(0) [z + Q\mathcal{L}Q]^{-1} \tilde{Y}(z)K(0) \rangle$$

Adesso possiamo riscrivere l'equazione 5.3

$$z\tilde{Y}(z) \langle A(0)A(0) \rangle + \tilde{Y}(z)\Omega \langle A(0)A(0) \rangle - \langle K(0) [z + Q\mathcal{L}Q]^{-1} \tilde{Y}(z)K(0) \rangle = i \langle A(0)A(0) \rangle$$

$$z\tilde{Y}(z) + \tilde{Y}(z)\Omega - \frac{\langle K(0) [z + Q\mathcal{L}Q]^{-1} \tilde{Y}(z)K(0) \rangle}{\langle A(0)A(0) \rangle} = i$$

$$(-iz - i\Omega) \tilde{Y}(z) + i \frac{\langle K(0) [z + Q\mathcal{L}Q]^{-1} \tilde{Y}(z)K(0) \rangle}{\langle A(0)A(0) \rangle} = 1 \quad (5.5)$$

Il terzo termine è la trasformata di laplace di un esponenziale. Potremo definire una funzione che chiamiamo $R(t)$:

$$R(t) = e^{iQ\mathcal{L}Qt} K(0)$$

Questa R al tempo zero è proprio la $K(0)$, e la sua trasformata di laplace è:

$$\tilde{R}(z) = [z + Q\mathcal{L}Q]^{-1} K(0)$$

Possiamo definire la funzione di memoria:

$$M(t) = \frac{\langle R(0)R(t) \rangle}{\langle A(0)A(0) \rangle}$$

E questo è proprio il termine che appare in 5.5.

$$\left[-iz - i\Omega + \tilde{M}(z) \right] \tilde{Y}(z) = 1$$

Se torniamo indietro (trasformata di laplace inversa) otteniamo una equazione carina:

$$\dot{Y}(t) - i\Omega M(t) + \int_0^t M(t-s)Y(s)ds = 0 \quad (5.6)$$

Abbiamo un'equazione che ci da l'evoluzione temporale della funzione di correlazione. la M è in qualche modo una funzione che conserva la memoria dei

valori che la $Y(t)$ ha assunto fino al tempo t . Abbiamo in questa equazione due quantità definite molto bene. Guardiamo alla funzione di memoria.

$$R(t) = e^{iQ\mathcal{L}Qt}K(0)$$

Questo oggetto è sempre ortogonale alla direzione dell'osservabile A , perché sviluppata in potenza avremo sempre potenze della Q . Questo oggetto è non correlato con il nostro osservabile. Questo lavoro l'abbiamo fatto per un solo operatore. Possiamo ripeterla per un sottoinsieme di operatore, e ottenere:

$$[-izI - i\Omega + M(z)]\tilde{Y}(z) = 1$$

Dove Ω , M e \tilde{Y} sono matrici.

Guardiamo ora soltanto un osservabile. Abbiamo che

$$\Omega = \langle A\dot{A} \rangle = 0$$

E l'equazione è:

$$\dot{Y}(t) + \int_0^t M(t-s)Y(s)ds = 0$$

Questa è simile al moto browniano. Il primo caso è se la funzione di memoria è una funzione a δ :

$$\dot{Y}(t) + M(0)Y(t) = 0$$

Che significa che l'evoluzione in tempo della Y è un esponenziale:

$$Y(t) = Y(0)e^{-M(0)t}$$

In questo caso l'esponenziale decade esponenzialmente. Questo è un processo di Markov. Questo è un caso molto semplice. Possiamo dire che M è a sua volta una funzione di correlazione che risolve un'equazione simile a quella della Y , in principio possiamo iterare questo oggetto. Nell'approssimazione più semplice M sarà un esponenziale:

$$M = M_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$$

$$\dot{Y} + M_0 \int_0^t e^{-\frac{t-s}{\tau}} Y(s) ds = 0$$

$$\dot{Y}(t) + M_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^t e^{\frac{s}{\tau}} Y(s) ds = 0$$

Deriviamo

$$\ddot{Y}(t) - \frac{1}{\tau} M_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \int_0^t e^{\frac{s}{\tau}} Y(s) ds + M_0 Y(t) = 0$$

$$\ddot{Y}(t) + \frac{1}{\tau} Y(t) + M_0 Y(t) = 0$$

Questa soluzione è la soluzione dell'oscillatore armonico smorzato. Abbiamo un decadimento esponenziale se M è molto breve in tempo, se è un po' più lungo possono formarsi delle oscillazioni:

La densità ha una scala di tempo che ne controlla il decadimento. Per descrivere la densità si può usare solo la densità (in cui la funzione di memoria può essere molto complicata), altrimenti possiamo esplicitare altri osservabili

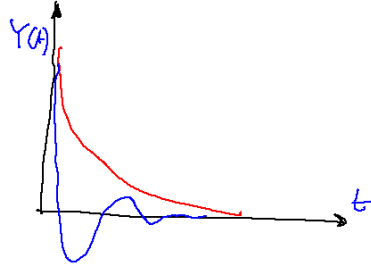


Figura 5.1: Esempi della autocorrelazione.

a cui la densità è collegata, e quello che rimane è davvero casuale e quindi la funzione M diventa a delta.

Proviamo adesso a usare due osservabili e vedere che le oscillazioni vengono fuori dall'assunzione che la M sia a delta.

I due osservabili che sono molto correlati questi possono essere A e \dot{A} . In questo modo eliminiamo dalle forze casuali la correlazione tra A e \dot{A} , e alle forze casuali rimane solo ciò che è ortogonale a entrambi A e \dot{A} .

$$Y(0) = \begin{pmatrix} \langle AA \rangle & \langle A\dot{A} \rangle \\ \langle \dot{A}A \rangle & \langle \dot{A}\dot{A} \rangle \end{pmatrix}$$

$$\Omega = \begin{pmatrix} \langle A\dot{A} \rangle & \langle A\ddot{A} \rangle \\ \langle \dot{A}\dot{A} \rangle & \langle \dot{A}\ddot{A} \rangle \end{pmatrix}$$

$$M_{ij} = \langle Q\dot{A}_i | (z + Q\mathcal{L}Q)^{-1} | A\dot{A}_j \rangle$$

$$M_{ij} = \begin{pmatrix} Q\dot{A}(\dots)Q\dot{A} & Q\dot{A}(\dots)Q\ddot{A} \\ Q\ddot{A}(\dots)Q\dot{A} & Q\ddot{A}(\dots)Q\ddot{A} \end{pmatrix}$$

Tutti i termini sono nulli tranne l'ultimo perché $Q\dot{A} = 0$ e Q proietta nello spazio ortogonale ad A e \dot{A} . Allo stesso modo sono nulli gli elementi in diagonale di Ω e fuori diagonali di $Y(0)$. Possiamo cercare solo il primo termine di Y che è quello che effettivamente ci interessa.

$$\ddot{Y}_{AA}(t) + \omega_0^2 Y_{AA}(t) + \int_0^t M_{22}(t-s)\dot{Y}(s)ds = 0$$

Questo oggetto è esattamente la stessa espressione ottenuta precedentemente nell'assunzione che M sia una δ . Il fatto che la M fosse prima un esponenziale decadente questo era dovuto ad aver messo \dot{A} tra le forze casuali.

Quindi il modo in cui si opera normalmente è quello di prendere tutti gli osservabili che variano nel tempo. Spesso si parte direttamente da questa equazione.

5.2 Evoluzione densità e corrente

Applichiamo il sistema precedentemente nel caso in cui $A = \rho$ e $B = \vec{J}$. Questo perché il modo in cui ρ e \vec{J} evolvono in tempo è molto collegato quindi è importante considerare entrambe queste variabili.

$$\rho_k = \sum_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i}$$

$$\vec{J}_k = \sum_i \vec{v}_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i}$$

Questi sono osservabili infiniti.

$$\langle \rho_{\vec{k}} | \rho_{\vec{j}} \rangle = NS(\vec{k}) \delta_{\vec{k}\vec{j}}$$

$$\langle J_k^\alpha | J_j^\beta \rangle = \left\langle \sum_i \sum_l v_i^\alpha v_l^\beta e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i + i\vec{j}\cdot\vec{r}_l} \right\rangle$$

$$\langle J_k^\alpha | J_j^\beta \rangle = \delta_{\alpha\beta} \sum_i \langle v_i^{\alpha 2} \rangle \delta_{kj} = N \langle v^2 \rangle \delta_{\alpha\beta} \delta_{kj}$$

$$\langle J_k^\alpha | J_j^\beta \rangle = \frac{N}{\beta m} \delta_{\alpha\beta} \delta_{kj}$$

Mancano i termini incrociati:

$$\dot{\rho}_k = \sum_i -i\vec{k} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} = -i\vec{k} \vec{J}_k$$

$$\dot{\vec{J}}_k = \sum_i \dot{\vec{v}}_i e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} + \sum_i \vec{v}_i (-i\vec{k} \cdot \vec{v}_i) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i}$$

$$\langle \dot{\rho}_k | J_j^\beta \rangle = -i\vec{k} \langle J_k | J_j^\beta \rangle = -i\vec{k} \frac{N}{\beta m} \delta_{\vec{k},\beta} \delta_{\vec{k}\vec{j}}$$

$$\langle \rho_{\vec{k}} | \dot{\vec{J}}_j^\beta \rangle = -i \langle \dot{\rho}_k | J_j^\beta \rangle = i\vec{k} \frac{N}{\beta m} \delta_{k,\beta} \delta_{\vec{k}\vec{j}}$$

La comodità di questo è che ciascun vettore d'onda k è indipendente, e non si accoppiano. Abbiamo un sistema fatto da una matrice enorme diagonale a blocchi due per due grazie al fatto che i vettori d'onda non si accoppiano nelle equazioni. Adesso con tutte queste informazioni possiamo scrivere l'evoluzione della densità, sull'assunzione che i due osservabili principali siano densità e corrente.

$$\langle A | A \rangle = \begin{pmatrix} \langle \rho_k | \rho_k \rangle & \langle \rho_k | J_k \rangle \\ \langle J_k | \rho_k \rangle & \langle J_k | J_k \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} NS(k) & 0 \\ 0 & \frac{N}{\beta m} \end{pmatrix}$$

L'inverso di questa matrice:

$$\langle A | A \rangle^{-1} = \begin{pmatrix} [NS(k)]^{-1} & 0 \\ 0 & \frac{\beta m}{N} \end{pmatrix}$$

L'altra matrice importante è:

$$\langle A | \dot{A} \rangle = \begin{pmatrix} 0 & i\vec{k} \frac{N}{\beta m} \\ i\vec{k} \frac{N}{\beta m} & 0 \end{pmatrix}$$

Questo perché $\dot{\rho}$ e ρ sono ortogonali, stesso discorso per la corrente. Calcoliamo la matrice Ω :

$$\Omega = \frac{\langle A|\dot{A} \rangle}{\langle A|A \rangle} = \begin{pmatrix} 0 & ik\frac{N}{\beta m} \\ ik\frac{N}{\beta m} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} [NS(k)]^{-1} & 0 \\ 0 & \frac{\beta m}{N} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & ik \\ ik\frac{1}{S(k)\beta m} & 0 \end{pmatrix}$$

La matrice di memoria è facile da calcolare:

$$Q\dot{A} = Q\dot{\rho}_k \propto QJ = 0$$

Perché J è nello spazio che prendiamo in considerazione

$$\begin{pmatrix} \langle Q\dot{\rho}||Q\dot{\rho} \rangle & \langle Q\dot{\rho}|(\dots)|Q\dot{J} \rangle \\ \langle Q\dot{J}|(\dots)|Q\dot{\rho} \rangle & \langle Q\dot{J}|(\dots)|Q\dot{J} \rangle \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \text{braket}Q\dot{J}|(\dots)|Q\dot{J} \end{pmatrix}$$

$$M_{22}(z) = i \frac{\langle Q\dot{J}_k|(z + Q\mathcal{L}Q)^{-1}|Q\dot{J} \rangle}{\frac{N}{\beta m}}$$

$$[-izI - i\Omega + \tilde{M}(z)] \tilde{Y}(z) = 0$$

La soluzione in forma matriciale è

$$\tilde{Y}(z) = \begin{pmatrix} -iz & ik \\ \frac{ik}{S(k)\beta m} & -iz + M_{22}(z) \end{pmatrix}^{-1}$$

Questa è la matrice della funzione correlazione:

$$Y(t) = \begin{pmatrix} \langle \rho(t)\rho(0) \rangle & \langle \rho(t)J(0) \rangle \\ \langle J(t)\rho(0) \rangle & \langle J(t)J(0) \rangle \end{pmatrix}$$

Siamo interessati solo alla funzione di autocorrelazione della densità basta calcolare l'inverso della matrice del primo elemento:

$$\tilde{Y}_{11}(z) = \frac{-iz + M_{22}(z)}{-iz[-iz + M_{22}(z)] + \frac{k^2}{S(k)\beta m}} = \frac{1}{-iz + \frac{\Omega_0^2}{-iz + M_{22}(z)}}$$

$$\Omega_0^2 = \frac{k^2}{S(k)\beta m}$$

Questo è il primo momento della funzione di autocorrelazione di densità. Possiamo fare la trasformata inversa di Laplace:

$$\ddot{\phi}(k, t) + \Omega_0^2 \phi(k, t) + \int_0^t M_{22}(t-t') \dot{\phi}(k, t') = 0$$

Dove ϕ ha come normalizzazione:

$$\phi = \frac{F(k, t)}{F(k, 0)} = \frac{F(k, t)}{S(k)}$$

Facciamo la trasformata di Laplace, che è molto semplice da fare.

$$\text{LT} [\ddot{\phi}(t)] = -\dot{\phi}(0) - iz \text{LT}[\dot{\phi}] = -iz [-\phi(0) - iz\tilde{\phi}(z)] = -iz [-1 - iz\tilde{\phi}(z)]$$

$\dot{\phi}(0) = 0$ perché l'autocorrelazione è pari nel tempo. Facciamo la trasformata di Laplace di tutta l'espressione:

$$\begin{aligned}
-iz \left[-1 - iz\tilde{\phi}(z) \right] + \Omega_0^2 \tilde{\phi}(z) + \tilde{M}_{22}(z) \left[-1 - iz\tilde{\phi}(z) \right] &= 0 \\
[-1 - iz\tilde{\phi}(z)][-iz + \tilde{M}_{22}(z)] + \Omega_0^2 \tilde{\phi}(z) &= 0 \\
-1 - iz\tilde{\phi}(z) + \Omega_0^2 \frac{\tilde{\phi}(z)}{-iz + \tilde{M}_{22}(z)} &= 0 \\
\tilde{\phi}(z) \left[-iz + \frac{\Omega_0^2}{-iz + \tilde{M}_{22}(z)} \right] &= 1 \\
\tilde{\phi}(z) &= \frac{1}{-iz + \frac{\Omega_0^2}{-iz + \tilde{M}_{22}(z)}}
\end{aligned}$$

Se adesso consideriamo M come una funzione a δ abbiamo un'equazione di un oscillatore armonico smorzato. Se vogliamo essere un po' più corretti possiamo assumere che anche M_{22} abbia una sua scala temporale:

$$M_{22}(t) = M(0)e^{-\frac{t}{\tau(k)}}$$

Se vogliamo essere ancora più accurati è quella di tentare di calcolare la M . Sfortunatamente questi conti sono approssimati e devono essere verificati a posteriori. Possiamo inserire anche lo Stress in questa espressione, l'equazione differenziale in ϕ diventa ancora più complicata ma la dinamica che esce fuori è ancora più corretta. Già i liquidi lontano dalla transizione a vetro sono ben spiegati dal modello con la M esponenziale. In questo caso abbiamo trascurato le fluttuazioni di densità, quindi non vedremo il picco di Rayleigh, ma vedremo quello di Brilluine.

5.3 Transizione vetrosa

Parliamo del problema della transizione a vetro. Prendiamo un fluido, e raffreddiamolo lentamente con un certo rate γ :

$$\gamma = \frac{dT}{dt}$$

Questo γ in può essere preso nell'ordine di 100 K s^{-1} o molto più lentamente. Si può misurare il volume in funzione della temperatura. Quello che si trova (apparte per l'acqua) il volume decresce:

Tutti gli osservabili hanno questa espressione (Figura 5.2) anche l'entalpia. È una particolare transizione, non ci sono dei salti diretti negli osservabili, ma la discontinuità è nelle derivate. E queste transizioni dipendono su γ , in genere vale che:

$$T_g \sim \ln \gamma$$

La quantità che è spesso usata è la viscosità come funzione della temperatura, perché ha cambiamenti vicino a T_g veramente enorme (Figura 5.4)

C'è una conversione, quando $\eta = 10^{13} P$ si ha la transizione di fase, e queste due definizioni coincidono praticamente.

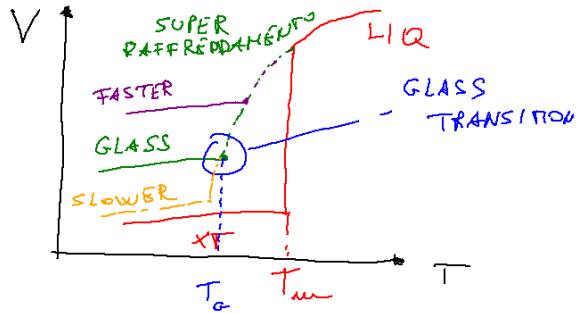


Figura 5.2: Il vetro si forma dopo che si entra nella regione di super-raffreddamento. A seconda della velocità del rate si hanno diversi vetri.



Figura 5.3: Schema della autocorrelazione di densità nel vetro. Non si annulla mai, quindi il sistema è bloccato e forma un vetro, la cui correlazione avviene a tempi maggiori del tempo di misura sperimentale.



Figura 5.4: Pochi fenomeni in fisica manifestano tale variazione di grandezza come la viscosità di un vetro.

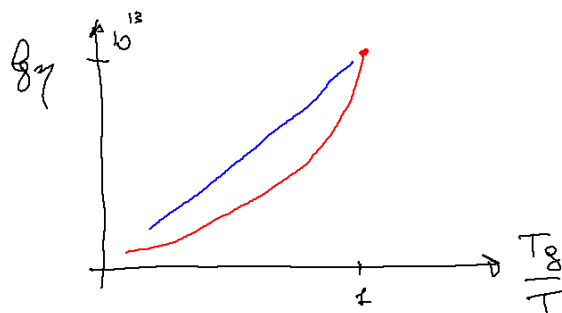


Figura 5.5: In questo grafico in cui riscaldiamo le temperature tutti i liquidi si ordinano in due categorie, quelli che seguono la linea dritta, e quelli che si adagiano sulla linea curva.

I due andamenti possibili osservati nella viscosità sono (Figura 5.5):

$$\eta = Ae^{-\frac{B}{T-T_k}} \quad \eta Ae^{-\frac{\Delta E}{T}}$$

Il valore di T_k è ovviamente minore di T_g . Il fatto che tantissimi liquidi seguono la legge VTF (la prima come equazione, nel grafico la linea curva), in punto di vista dinamico c'è una transizione di fase. C'è una temperatura finita in cui il tempo di vita di tutte le eccitazioni diverge. Questo è il motivo per cui è molto interessante studiare questo genere di fenomeni.

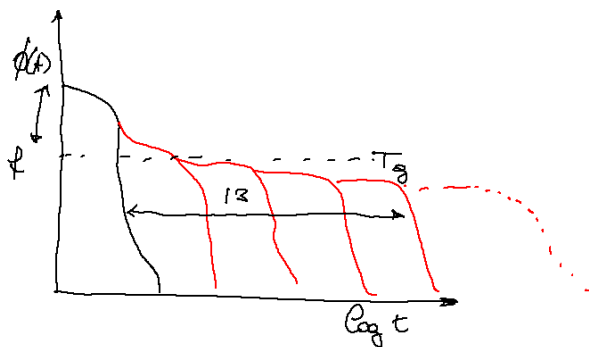


Figura 5.6: Comportamento della funzione di autocorrelazione. C'è sempre una perdita iniziale di informazione, questo termine è detto non ergodicity factor.

La scala di tempo per esplorare lo spazio delle fasi diventa non ergotica, nel senso che non si riesce più ad esplorare lo spazio delle fasi. L'altra interessante cosa è la forma di queste funzioni, che può essere ben descritta dalla formula:

$$fe^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad \beta < 1$$

Da un punto di vista qualitativo questo vuol dire che ci sono una serie molte diversi fenomeni con differenti scale temporali. Può essere dimostrato che questa forma funzionale fitta bene questo tipo di fenomeno. Tutte queste funzioni possono essere riscaldati se plottiamo su t/τ



Figura 5.7: Comportamento di un solido.

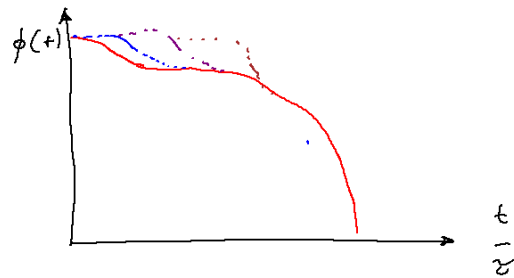


Figura 5.8: Autocorrelazione riscalata, TTS (time temperature superposition). Tutte le curve si riscaldano contemporaneamente.

Quello che succede alla termodinamica del sistema quando si raggiunge una transizione di fase. Il calore specifico del liquido è molto spesso più largo del calore specifico del cristallo. Il cambiamento di entropia tra liquido e solido. Questo può essere scritto come.

$$\Delta S(T) = \Delta S_{melt} + \int_{T_m}^T \frac{C_p^{liq} - C_p^{xt}}{T} dT$$

Siccome $C_p^{xt} > C_p^{liq}$ potrebbe esistere una temperatura T per cui $\Delta S(T) = 0$:

$$\int_{T_k}^{T_m} \frac{C_p^{liq} - C_p^{xt}}{T} dT = \Delta S(T_m)$$

Un liquido deve avere anche lui una entropia di vibrazione, se assumiamo che l'entropia vibrazionale di liquidi e solidi sono simili, questo ci suggerisce che le due entropie sono identiche, questo $\Delta S = 0$ ci suggerisce che anche il liquido ha raggiunto una configurazione in cui si è bloccato. A questo punto

$$S_{conf} = K \ln N_{conf} = 0$$

Questo implica che il liquido ha una sola configurazione, proprio come un solido (il resto è entropia vibrazionale).

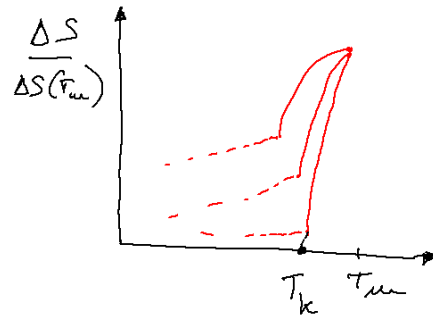


Figura 5.9: Se riuscissimo a raffreddare un liquido fino ad arrivare al valore di 1, si arriverebbe a questa configurazione.

Fortunatamente con le simulazione abbiamo verificato che è possibile calcolare l'entropia vibrazionale liquido e solido. In principio il punto estrapolato in questa retta fino a ottenere $S_{conf} = 0$ questa è una vera transizione di fase, in cui il sistema diventa realmente bloccato. Ci sono modelli che predicono questa possibilità, anche se fino ad adesso non ci si è mai arrivati sperimentalmente (il sistema diventa vetroso).

5.4 Correlazione di densità per transizioni vetrosi

Dal momento che abbiamo l'equazione della densità:

$$\ddot{\phi}(t) + \Omega_0 \phi + \int_0^L M(t-t') \dot{\phi}(t') dt' = 0$$

Possiamo chiederci che forma deve avere M per avere un sistema che ha correlazioni per $t \rightarrow \infty$ (Figura 5.10)?

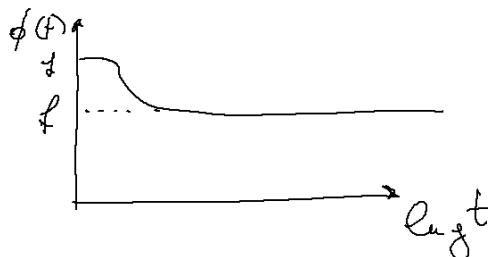


Figura 5.10: Grafico dell'autocorrelazione della densità.

A tempo infinito l'equazione diventa:

$$\Omega_0^2 \phi + \int_0^\infty M(\infty - t') \dot{\phi}(t') dt'$$

La derivata della ϕ è non nulla solo in un piccolo intervallo, a tempi molto corti (Figura 5.10). In questa regione di tempo la M ha sempre come argomento $M(\infty)$:

$$\Omega_0^2 \phi + M(\infty) \int_0^\infty \dot{\phi}(t') dt' = 0$$

E questa equazione può essere risolta

$$\Omega_0^2 \phi + M(\infty)(1 - f) = 0$$

$$M(\infty) = \Omega^2 \frac{f}{1 - f}$$

Se la funzione di correlazione non va a zero, allora il sistema manterrà memoria anche a tempo infinito. Questo implica che nella parte ortogonale di quello che abbiamo trascurato c'è qualcosa di talmente fondamentale che la M è addirittura infinitamente duratura. Perché non sviluppiamo M come una funzione di ϕ ?

$$M(t) = a\phi(t)$$

Non può esserci nessuna costante perchè se $\phi(\infty) = f = 0$ anche $M(\infty) = 0$, questo implica che non può esserci nessuna costante in questa espressione.

Con questa ipotesi, possiamo riscrivere la nostra equazione.

$$\Omega^2 f + a f(f - 1) = 0$$

$$f - 1 = -\frac{\Omega^2}{a}$$

$$f = 1 - \frac{\Omega^2}{a}$$



Figura 5.11: Schema di f

Questa a contiene le variabile interessante come temperatura e pressione. Se a questo termine non ha una soluzione fisica. Quando $a = \Omega^2$ la soluzione diventa fisica e poi cresce:

Questo non è un buon modello per i vetri, perché questo prevede un plateau che aumenta all'aumentare della temperatura, nei vetri si ha una transizione a gradino tra zero e un valore ben definito. Facciamo un altro modello:

$$M(t) = b\phi^2(t)$$

Da cui:

$$bf^2 = \Omega^2 \frac{f}{1-f}$$

$$bf^2 - bf + \Omega^2 = 0$$

$$f = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4\Omega^2/b}}{2}$$

Facciamo la stessa assunzione che $b(T)$ è funzione della temperatura. C'è un valore critico in cui:

$$b = 4\Omega^2$$

In cui la soluzione diventa reale, e parte con il valore 1/2. Questo è esattamente quello che succede nei vetri. Questo ci suggerisce come modellizzare la $M(t)$ per tempi molto lunghi.

5.5 Modello per la funzione di memoria

Calcoliamo una forma funzionale analitica per la funzione di memoria. Dobbiamo fare delle approssimazioni, che purtroppo non possiamo dire analiticamente che cosa stiamo realmente trascurando, e la loro affidabilità deve essere valutata a posteriori in comparazione con gli esperimenti.

Se pensiamo a cosa sia l'evoluzione temporale della densità si può vedere che questa è dovuta al prodotto delle coppie di densità. I modi di densità possono quindi essere inclusi insieme alla corrente.

Scriviamo l'equazione di Newton per la densità dei modi:

$$\rho_{\vec{k}}$$

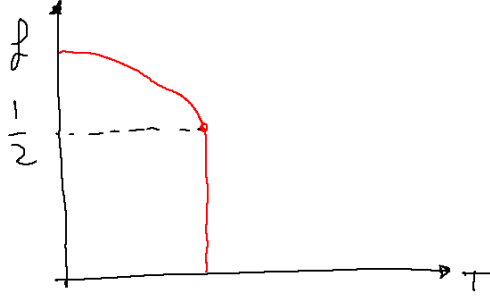


Figura 5.12: Comportamento predetto dalla correlazione $M(t) = b\phi(t)^2$.

$$\ddot{r}_j = -\frac{1}{m} \frac{\partial \phi}{\partial \vec{r}_j}$$

Assumiamo che il potenziale sia additivo a coppie:

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{ij} v(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$$

$$\vec{r}ho_k = \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j}$$

Si può ottenere qualcosa come:

$$\dot{\rho}_k(t) = \sum_j i(\vec{k} \cdot \vec{r}_j) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j}$$

$$\ddot{\rho}_k(t) = \sum_j \left[i(\vec{k} \cdot \vec{r}_j) - (\vec{k} \cdot \vec{r}_j)^2 \right] e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j}$$

Questa è la derivata seconda della densità. Proviamo a fare la trasformata di Fourier del potenziale, questo è impossibile se il potenziale è fatto a sfere dure, quindi stiamo in teoria considerando liquidi non duri.

$$\Phi = \frac{1}{2V} \sum_{mm'} \sum_{k'} v_{k'} e^{-i\vec{k}' \cdot (\vec{r}_m - \vec{r}_{m'})}$$

$$\Phi = \frac{1}{2V} \sum_{k'} v_{k'} (\rho_{k'}^* \rho_{k'} - N \delta_{k'0})$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial r_j} = \frac{1}{2V} \sum_{k'} v_{k'} \left(\frac{\partial \rho_{k'}^*}{\partial k'} \rho_{k'} + \rho_{k'}^* \frac{\partial \rho_{k'}}{\partial k'} \right)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial r_j} = \frac{1}{2V} \sum_m \sum_{k'} v_{k'} \left[-ik' e^{-ik'(\vec{r}_j - \vec{r}_m)} + cc \right]$$

$$\ddot{\rho}(t) = - \sum_j (\vec{k} \cdot \vec{r}_j)^2 e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j} - \frac{1}{mV} \sum_{jm} \sum_{k'} v'_k(\vec{k} \cdot \vec{k}') e^{-ik'(\vec{r}_j - \vec{r}_m)} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_j}$$

$$\ddot{\rho}_k(t) = - \sum_j (k\dot{r}_j)^2 e^{ikr_j} - \frac{1}{mV} \sum_{k'} v_{k'} (\vec{k} \cdot \vec{k}') \rho_{\vec{k}-\vec{k}'} \rho_{\vec{k}'}$$

Il prodotto di coppie dei modi di densità influenzano, attraverso la trasformata di Fourier del potenziale, il moto del singolo modo. Ci sarà una significativa dipendenza della memoria dell'osservabile $\rho_{\vec{k}-\vec{k}'} \rho_{\vec{k}'}$. Supponiamo che adesso la

$$M_{22} = A\delta(t) + M_{22}^{pairs}$$

La M_{22}^{pairs} è quella data dal prodotto di coppia dei modi della densità, è quella che cercheremo di calcolare. Supponiamo che l'altra parte invece sia realmente una δ di Dirac.

Questa teoria è detta *mode-coupling theory*, perché accoppia modi a differenze frequenze nella densità.

$$M_{22} = \langle QJ_q | e^{iQLQt} | QJ_q \rangle \frac{\text{betam}}{N}$$

Calcoliamo solo la parte della funzione di memoria controllata solo dalle coppie di densità. Definiamo un nuovo operatore di proiezione:

$$P^M = \sum_{k,k',p,p'} |kp\rangle g_{kk'pp'} \langle k'p'|$$

Dove g è il termine di normalizzazione. Bisogna fare attenzione perché potrebbe esserci qualche overlap tra i vari operatori perché in questo modo gli stati specificati non sono ortogonali.

Applichiamo questo oggetto ad una coppia:

$$P^M |lm\rangle = |lm\rangle$$

Usiamo questa relazione:

$$P^m |lm\rangle = \sum_{kk'pp'} |kp\rangle g_{kp k'p'} \langle k'p'lm\rangle = \sum_{kp} |kp\rangle \sum_{k'p'} g_{kp k'p'} \langle k'p'lm\rangle = |lm\rangle$$

Per soddisfare l'ultima uguaglianza dobbiamo imporre la seguente relazione:

$$\sum_{k'p'} g_{kp k'p'} \langle k'p'lm\rangle = \delta_{kl} \delta_{pm}$$

Adesso dobbiamo fare l'approssimazione. Ogni volta che abbiamo un osservabile teniamo soltanto il termine proiettato nel nostro sottospazio:

$$F \rightarrow P^M F$$

Ogni volta che abbiamo qualcosa che evolve come:

$$e^{iQLQt} \rightarrow e^{i\mathcal{L}t}$$

Ad esempio supponiamo di avere:

$$\langle kp | e^{iQLQt} | k'p' \rangle \rightarrow \langle k | e^{i\mathcal{L}t} | k' \rangle \langle p | e^{i\mathcal{L}t} | p' \rangle$$

Questa è soltanto una assunzione matematica. Non c'è modo per capire questa approssimazione. Si sta trascurando il fatto che si sta sullo spazio ortogonale. Questo però consente di svolgere i calcoli, e quindi possiamo verificare a posteriori la bontà di questa assunzione.

$$\langle kp|k'p' \rangle = \langle k|k' \rangle \langle p|p' \rangle$$

Questo oggetto è il fattore di struttura:

$$\begin{aligned} \langle kp|k'p' \rangle &= NS(k)NS(p)\delta_{kk'}\delta_{pp'} \\ \sum_{lm} g_{lmk'p'} S(l)S(m)\delta_{lk}\delta_{mp} &= \delta_{kk'}\delta_{pp'} \\ g_{kp k'p'} N^2 S(k)S(p) &= \delta_{kk'}\delta_{pp'} \end{aligned}$$

Abbiamo trovato sotto le due approssimazione il valore per g :

$$g_{kp k'p'} = \frac{\delta_{kk'}\delta_{pp'}}{N^2 S(k)S(p)}$$

Possiamo passare a calcolare i fattori $Q\dot{J}$ che sono i vettori su cui si media la funzione M_{22}

$$Q\dot{J}_q$$

Prendiamo solo la parte sul sottospazio della coppia di densità

$$|P^M Q\dot{J}_q \rangle = \sum_{kk'pp'} |kp \rangle g_{kk'pp'} \langle k'p'|Q\dot{J}_q \rangle$$

Usiamo l'espressione trovata:

$$\sum_{kp} |kp \rangle \frac{1}{N^2 S(k)S(p)} \langle kp|Q\dot{J}_q \rangle$$

Ora possiamo calcolare M_{22} :

$$M_{22} = \frac{\beta m}{N} \left\{ \sum_{lm} \langle lm| \frac{1}{N^2 S(l)S(m)} \langle Q\dot{J}_q|lm \rangle \right\} e^{iQ\mathcal{L}Qt} \left\{ \sum_{kp} |kp \rangle \frac{1}{N^2 S(k)S(p)} \langle kp|Q\dot{J}_q \rangle \right\}$$

$$\langle lm|e^{iQ\mathcal{L}Qt}|kp \rangle = \langle l|e^{i\mathcal{L}t}|k \rangle \langle m|e^{i\mathcal{L}t}|p \rangle$$

$$\langle lm|e^{iQ\mathcal{L}Qt}|kp \rangle \approx \rho_l(0)\rho_k^*(t)\rho_m(0)\rho_p^*(t) = N^2 S(l)S(m)\phi_l(t)\phi_m(t)\delta_{lk}\delta_{mp}$$

Dove la ϕ è la funzione di autocorrelazione normalizzata a tempo nullo.

$$\phi(t) = \frac{\langle \rho(t)|\rho(0) \rangle}{\langle \rho(0)|\rho(0) \rangle}$$

Grazie alle due funzioni δ le sommatorie diventano:

$$M_{22}(t) = \frac{\beta m}{N} \sum_{kp} \langle Q\dot{J}_q|kp \rangle \frac{1}{N^2 S(k)S(p)} \langle kp|Q\dot{J}_q \rangle \phi_k(t)\phi_p(t)$$

Questa è la nostra funzione di memoria, dobbiamo calcolare i due prodotti scalari e poi abbiamo finito.

$$\langle Q\dot{J}_q|kp\rangle = \langle (1-P)\dot{J}_q|kp\rangle = \langle \dot{J}_q|kp\rangle - \langle P\dot{J}_q|kp\rangle$$

Dove P è la proiezione sulla corrente e sulla densità. Il primo termine è facile da calcolare:

$$\begin{aligned}\langle \dot{J}_q|kp\rangle &= -\langle J_q|\dot{k}p\rangle - \langle J_q|k\dot{p}\rangle \\ \langle J_q|\dot{k}p\rangle &= \left\langle \sum_l \vec{v}_l e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}_l} \left| \sum_m \frac{d}{dt} \left(e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_m} \right) \sum_n e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}_m} \right\rangle \\ \langle J_q|k\dot{p}\rangle &= \sum_{mln} \vec{v}_l (i\vec{k}\cdot\vec{v}_m) e^{-i\vec{q}\vec{r}_l + i\vec{k}\vec{r}_m + i\vec{p}\vec{r}_n}\end{aligned}$$

Dal momento in cui le velocità sono indipendenti questo oggetto sarà non nullo solo se le due velocità sono uguali:

$$\langle J_q|\dot{k}p\rangle = \left\langle \sum_{mn} \vec{v}_m (i\vec{k}\cdot\vec{v}_m) e^{-i\vec{q}\vec{r}_m + i\vec{k}\vec{r}_m + i\vec{p}\vec{r}_n} \right\rangle$$

Questo è il prodotto di due differenti modi. Quando facciamo la media termina sulle velocità il termine v^2 si può esplicitare:

$$\langle J_q|\dot{k}p\rangle = \langle i\vec{k} \frac{1}{\beta m} \rho_{\vec{q}-\vec{k}} \rho_{\vec{p}}^* \rangle$$

La media termica di questo oggetto è nulla a meno che i due ρ non siano lo stesso modo:

$$\langle J_q|\dot{k}p\rangle = i\vec{k}N \frac{1}{\beta m} S(p) \delta_{\vec{p}, \vec{q}-\vec{k}}$$

Anche il secondo termine è uguale:

$$\langle J_q|k\dot{p}\rangle = i\vec{p}N \frac{1}{\beta m} S(k) \delta_{\vec{k}, \vec{q}-\vec{p}}$$

Rimane da calcolare

$$\begin{aligned}\langle P\dot{J}_q|kp\rangle \\ \left\langle \left(\frac{|\rho_q\rangle\langle\rho_q|}{NS(q)} + \frac{|J_q\rangle\langle J_q|}{\frac{N}{\beta m}} \right) \dot{J}_q|kp\rangle\end{aligned}$$

Per fortuna J e \dot{J} sono ortogonali quindi il secondo termine del proiettore non contribuisce.

$$|P\rangle \dot{J}_q = \frac{1}{NS(q)} |\rho_q\rangle \langle\rho_q|\dot{J}_q\rangle$$

Dobbiamo applicare questo termine al vettore $|k\rangle p$:

$$\langle P\dot{J}_q|kp\rangle = \frac{1}{NS(q)} \langle\rho_q|kp\rangle \langle\rho_q|\dot{J}_q\rangle$$

L'ultimo pezzo è lo stesso che abbiamo calcolato precedentemente perché possiamo spostare la derivata da J a ρ ($\dot{\rho} \propto J$). Dobbiamo ancora calcolare il termine

$$\langle\rho_q|kp\rangle = \langle\rho_q^* \rho_k \rho_p\rangle$$

Questo oggetto può essere calcolato nell'approssimazione gaussiana, e diventa:

$$\langle \rho_q^* \rho_k \rho_p \rangle \approx \delta_{\vec{q}, \vec{k} + \vec{p}} N^2 S(q) S(k) S(p)$$

Questa approssimazione non è necessaria, esistono anche altre approssimazioni migliori di questo termine, tuttavia poiché funziona molto bene la teniamo. Mettendo tutti i pezzi insieme otteniamo quello che manca:

$$\langle P \dot{J}_q | kp \rangle = -i \vec{q} \frac{N}{\beta m} S(k) S(p) \delta_{\vec{q}, \vec{k} + \vec{p}}$$

$$\langle \dot{J}_q | kp \rangle = -i \frac{N}{\beta m} \delta_{\vec{q}, \vec{k} + \vec{p}} \left[\vec{k} S(p) + \vec{p} S(k) \right]$$

Chiamiamo:

$$S(k)^{-1} = 1 - mc(k)$$

Dove c è la diretta funzione di autocorrelazione, in questo modo diventa un po' più semplice.

$$\langle Q \dot{J}_q | kp \rangle = -\frac{iN}{\beta m} \delta_{\vec{q}, \vec{k} + \vec{p}} S(k) S(p) \left[\vec{k}(1 + mc(k)) + \vec{p}(1 + mc(p)) \right]$$

Dobbiamo moltiplicare questo nella direzione in cui siamo interessati. Quindi prendiamo la direzione che ci interessa (\hat{q})

Possiamo arrivare alla espressione finale che è la seguente.

$$M_{22}(t) = \frac{\beta m}{N} \sum_{\vec{k} + \vec{p} = \vec{q}} \frac{1}{N^2 S(k) S(p)} \phi_k(t) \phi_p(t) \frac{N}{\beta m} S(k) S(p) \left[n \hat{q} \cdot \vec{k} c(k) + n \hat{q} \vec{p} c(p) \right]^2$$

Abbiamo un'espressione finale per la funzione di memoria. Spesso si trova scritta come un integrale:

$$\sum_k = \frac{V}{(2\pi)^3} \int dk_x dk_y dk_z$$

$$M_{22} = \Omega_0^2 \frac{n}{2(2\pi)^3 q^2} \int d\vec{k} S(k) S(|q-k|) \phi_k(t) \phi_{|q-k|}(t) \left[\hat{q} \cdot \vec{k} c(k) + (q - \hat{q} \cdot \vec{k}) c(|q-k|) \right]^2$$

La funzione di memoria è associata al prodotto delle funzioni di correlazione di densità.

$$\ddot{\phi}_q + \Omega_0^2 \phi_q + \int M_{22}(t-t') \dot{\phi}_q(t') dt' = 0$$

Tutti i modi sono accoppiati, l'evoluzione di ciascun modo q è legato a tutti gli altri modi dalla funzione di memoria.

$$\ddot{\phi}_q + \Omega_0^2 \phi_q + \int [V(q) \phi_k(t) \phi_{q-k}(t)] \dot{\phi}_q(t') dt' = 0$$

La M è collegata alla densità (si può aumentare sia la sensibilità che il fattore di struttura). Incrementando questi termini. (ovviamente che tutto il resto è una delta function):

$$\ddot{\phi}_q + \gamma \dot{\phi}_q + \Omega_0^2 \phi_q + \int M_{22}^{pairs}(t-t') \dot{\phi}_q(t') dt' = 0$$

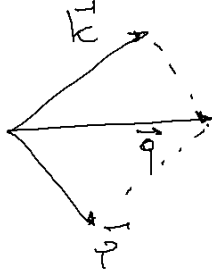


Figura 5.13: La somma di k e p deve essere q .

Il primo termine è un oscillatore armonico smorzato. Quando questa teoria è stata sviluppata non esisteva nessun computer in grado di effettuare questo integrale.

Si può fare l'approssimazione del tipo:

$$S(k) = A\delta(k - k_0)$$

In questo si ottiene un fattore correttivo del tipo ϕ^2 (che prevede abbastanza bene la transizione vetrosa). Siamo riusciti a calcolare questo usando i risultati della $S(k)$ dei vari potenziali che si risolve. Se si prende questa espressione e si prova a risolvere numericamente otteniamo grafici del tipo:

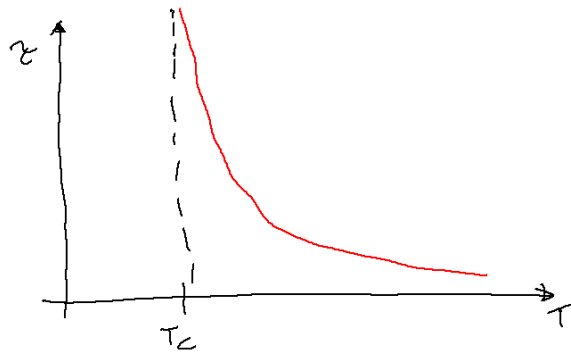


Questa teoria prevede effettivamente una divergenza:

$$\tau = |T - T_c|^{-\gamma}$$

Questo non è consistente con gli esperimenti. Questa teoria ha qualche deficienza. Tuttavia se guardiamo solo alla piccola regione fino a che $\tau < ms$ allora la teoria predice veramente bene.

Qualcosa ancora manca nella teoria importa a temperature superraffreddate. La teoria predice analiticamente un rilassamento a due step, e il plateau è predetto molto bene dalla teoria. La teoria predice anche che la parte vicina al plateau della ϕ e la partenza questa funzione è universale. In particolare questo



comportamento è del tipo:

$$\left(\frac{t}{\tau}\right)^{-a} \quad \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-b}$$

$$\gamma = \frac{1}{2a} + \frac{1}{2b}$$

Questa predizione è molto forte poiché consente un check sperimentale. Se si trova la soluzione numerica la decrescita finale per tempi lunghi è un esponenziale:

$$e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta} \quad \lim_{q \rightarrow \infty} \beta = b$$

Questa è un'altra previsione della teoria. Questo implica che a tempi lunghi anche a differenti temperature e pressioni queste curve sono uguali.

5.6 Confronto con i dati sperimentali

La dinamica è completamente determinata dal fattore di struttura, la funzione di memoria è un'espressione complessa:

$$M_{22} = \Omega_0 \frac{n}{2(2\pi)^3 q^2} \int \left[dk S(k) S(|q-k|) \hat{q} \cdot \vec{k} c(k) + \hat{q} (\vec{q} - \hat{q}k) c(\vec{q} - \vec{k}) \right] \phi_k(t) \phi_{|q-k|}(t)$$

E l'equazione che deve soddisfare la funzione di correlazione di densità

$$\ddot{\phi} + \Omega_q^2 \phi + \gamma \dot{\phi} + \int M_{22}(t-t') \dot{\phi}(t') dt = 0$$

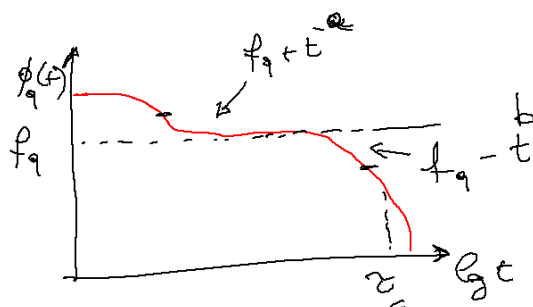
La dipendenza di M_{22} dal quadrato della funzione di correlazione di densità è ingrediente fondamentale che dà la transizione non ergotica.

$$f_q = \frac{M(\infty)}{1 + M(\infty)}$$

Quindi la teoria predice un comportamento di $f_q(q)$ un'altra predizione teorica è come la teoria si appropria al plateau e parte dal plateau. Questo può essere risolto analiticamente

La teoria prevede che

$$\tau = |T - T_c|^{-\gamma}$$



QUindi la teoria prevede effettivamente una divergenza del tempo, quindi una vera e propria transizione di fase, e la relazione tra γ , a e b :

$$\gamma = \frac{1}{2a} + \frac{1}{2b}$$

Le soluzioni che possono essere calcolate per via numerica sono la $f_q(q)$ e altri andamenti che si ottengono attraverso la risoluzione numerica di questi integrali.



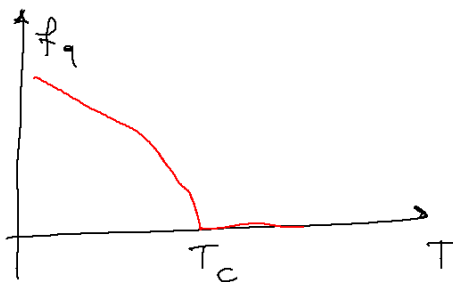
Un altro obiettivo può essere ottenuto.



Fisicamente avere un plateau significa che la particella è bloccata in una gabbia fatta dai suoi vicini. L'accordo con la teoria è molto buono se si compara alla

stessa distanza dal punto critico, non alla stessa temperatura. La teoria fallisce nel predire esattamente i tempi critici e la temperatura critica, ma come ci si avvicina a questa temperatura critica è descritto bene. Quindi riscaldando le quantità rispetto ai valori critici si ottiene una buona descrizione sperimentale. La teoria predice per $f_q(q)$ oscillazioni in fase con $S(q)$. Queste oscillazioni si osservano relativamente bene anche se l'andamento non è esattamente fatto.

Se andiamo dentro il vetro. Quindi $f_q(T)$ si comporta in questo modo.



Nelle simulazioni non si forma mai un vetro, ma sempre un cristallo. Il trucco per studiare il sistema di vetro è fatto usando particelle con differenti diametri. In questo modo si riescono a riprodurre molto bene i risultati. Se si ripetono gli stessi calcoli per la funzione newtoniana se si assume che le particelle soffrono le forze casuali se si ripetono questi calcoli si ottiene la stessa funzione di memoria.

Seconda la teoria da qualunque vettore d'onda si fa l'esperimento vicino alla temperatura critica si avrà sempre lo stesso valore di γ . Quindi in un grafico log log dovrebbe avere tutte le pendenze uguali. In realtà le pendenze sono leggermente differenti. Quando ci si avvicina molto alla temperatura i risultati sperimentali divergono dai risultati sperimentali. Questo perché seguono la legge di Arrhenius vicino alla temperatura critica, che non è affatto una legge di potenza.

Le leggi di approccio al plateau sono effettivamente verificate sperimentalmente. Anche il tempo di rilassamento finale:

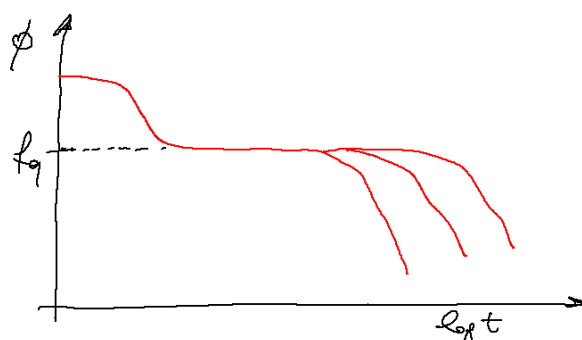
$$e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\beta}$$

È ben confermato per temperature non eccessivamente elevate.

In questa teoria descriviamo molto bene f_q quindi in qualche modo la teoria descrive molto bene la gabbia di particelle. Questa teoria descrive molto bene anche la β correlazione (l'approccio e la partenza delle curve dal plateau). La teoria funziona molto bene a tempi brevi. A tempi molto lunghi la teoria sembra suggerire che ci sia una divergenza in cui il sistema si blocca, mentre gli esperimenti sembrano suggerire che ci sarà sempre un tempo di rilassamento.

La spiegazione che si dà per questo è che qualche possibile canale di decadimento è dato da i modi che abbiamo trascurato, come ad esempio i prodotti tra le autocorrelazioni della corrente.

La teoria termo-coupling può essere generalizzata alle molecole. Si può usare il centro di massa della molecola come variabile e il le armoniche sferiche.



5.6.1 Vetri per interazione e volume escluso

La teoria può predire qualcosa di mai visto prima. Se si mettono piccoli polimeri una interazione appiccicosa (interazione a cortissimo raggio $\Delta \ll \sigma$). Ad alta temperatura le particelle si comportano come sfere dure. Quando si diminuisce la temperatura le particelle cercano di formare dei legami. Nella teoria dei vetri, lo spostamento quadratico medio è circa dell'ordine di 0.1σ la mode-coupling predice correttamente questa come distanza della transizione vetrosa. Se facciamo un potenziale molto più corto del 10In questo sistema sono possibili due tipici arresti, uno dato dal volume escluso, l'altro è dato dal potenziale di interazione. Come va il sistema da vetro in cui le particelle sono al 0.1σ ad alte temperatura (vetro per volume escluso) alla distanza $\Delta \ll \sigma$ per basse temperatura. Deve esserci una transizione tra questi due tipi di vetro.

Questo può essere predetto dalla teoria mode-coupling. Una cosa strana è che se Δ è molto piccolo si può avere situazioni con un vetro sia riscaldando che raffreddando.

Ad un certo punto la teoria sembra predire singolarità di ordine maggiore. Quando Δ è molto piccolo allora esistono due differenti vetri. Esistono punti in cui si hanno transizione tra i due tipi di vetro.

Questo non è così folle, Se chiediamo al sistema di formare dei legami libera molto spazio, e questo consente al sistema di liquefare (con dei cluster al posto delle particelle iniziali). Se la packing fraction è molto elevata questo sistema non si scioglierà in un liquido ma formerà un altro tipo di vetro direttamente.

Questi due vetri hanno comportamenti molto differenti. La prima cosa che si può fare è una simulazione per verificare questi risultati. La forma rientrante c'è:

Su questo sono stati fatti anche gli esperimenti che sembrano effettivamente avere gli stessi risultati. Questo si può anche vedere attraverso esperimenti di scattering. È stato verificato con simulazioni anche i comportamenti delle curve nelle vicinanze delle transizioni di ordine superiore predette dalla mode-coupling.

5.7 Entropia configurazionale

In questa sezione riaffrontiamo il problema della transizione vetrosa usando soltanto considerazioni termodinamiche per vedere se esiste una discontinuità nelle variabili termodinamiche, questa teoria fu sviluppata da *Stillinger*.



Figura 5.14: Schema della formazione dei due liquidi differenti in curve isodiffusive.

La funzione di correlazione mostra un andamento diviso in due parte. Vediamo due differenti tempi di rilassamento microscopico e macroscopico. Il primo termine è il processo di movimento all'interno delle gabbie formate dalle altre molecole, il secondo è la ristrutturizzazione delle gabbie. Questo dovrebbe separarsi in due parti, un processo legato al rilassamento veloce e l'altro sul rilassamento lento.

Introduciamo una funzione potenziale

$$V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n)$$

È molto difficile immaginare la forma di questa funzione, possiamo graficare il potenziale in una sola dimensione:



Questa funzione ha molti minimi differenti. E differenti basi (regioni in cui andando sempre a scendere cadiamo sullo stesso minimo). Tra tutti i minimi deve esserci uno che corrisponde alla fase cristallina (che è molto più bassa del solito). Tutti gli altri minimi sono stati metastabili di fluidi. Il sistema ad alte temperatura si può muovere tra tutti i minimi perché l'energia totale è molto maggiore. Iniziamo ad abbassare la temperatura e iniziamo ad essere intrappolati in alcune delle regione dello spazio delle fasi. Per andare da un minimo all'altro è molto difficile, ulteriormente abbassando la temperatura si blocca in un minimo.

L'esplorazione del minimo locale è esattamente il primo tempo di rilassamento, il salto tra due minimi vicini è il secondo tempo di rilassamento. Quindi il rilassamento a tempi lunghi dipende dal salto tra un minimo e il successivo. I vetri sono dei solidi con degli eventi casuali catastrofici che possono cambiarne la struttura a tempi lunghi (passaggi tra due minimi vicini). Questa teoria è la *basins in Pel* (potential energy landscape).

Per identificare i basins si usa la loro energia e_{is} (Inherent Structure) del minimo più profondo. Si identificano tutti i punti $\{\vec{r}^n\}$ alla stessa e_{is} . Questo insieme di punti rappresenta il volume del *basins*. Rappresentano tutti i punti per cui partendo da quei punti e andando a diminuire nell'energia.

Scriviamo la funzione di partizione:

$$Z(V, T) = \frac{1}{N!} \lambda^{3N} \int_V e^{-\beta V(\vec{r}^n)} d\vec{r}^n$$

Invece di integrare sul volume intero dividiamo l'integrale nei differenti *basins* dello spazio delle configurazioni.

$$Q(V, T) = \sum_{\text{all basins not crystal}} Q_i(T, V)$$

Dove Q_i è l'integrale della funzione di Boltzmann sul volume identificato dal *basins* i -esimo.

Possiamo scrivere l'energia potenziale come:

$$V(\vec{r}) = e_{is}^i + \Delta V(\vec{r})$$

$$Q_i = e^{-\beta e_{is}^i} \int_{V_i} e^{-\beta \Delta V(r_i)} dr_i$$

Adesso raggruppiamo insieme tutti i *basins* della stessa lunghezza.

$$Q(e_{is}, T, V) = \sum_i Q_i \frac{\delta(e_{is}^i - e_{is})}{\sum \delta(e_{is}^i - e_{is})}$$

Questa è una tipica funzione di partizione con una certa profondità. Definiamo:

$$\Omega(e_{is}) = \sum \delta(e_{is}^i - e_{is})$$

Numero di basins che hanno profondità e_{is} . In questo modo la Q diventa:

$$Q(V, T) = \sum_{e_{is}} Q(e_{is}, T, V) \Omega(e_{is})$$

La funzione di partizione dipende quindi dal numero di basins con una data profondità per una tipica funzione di partizione sommato su tutte le possibili profondità. La $Q(e_{is})$ rappresenta l'energia tipica di un sistema intrappolato in una *basins* di energia e_{is} . Questo si può mostrare facilmente se immaginiamo il sistema formato da un unico minimo. L'energia libera è:

$$\beta f_{basin}(e_{is}, T, V) = \ln \frac{Q(e_{is}, T, V)}{\lambda^{3n}}$$

Questa è l'energia libera di un sistema con una profondità di energia potenziale e_{is} :

$$\beta f_{basin}(e_{is}, T, V) = -\beta e_{is} + \ln \frac{\int e^{-\beta \Delta V} d\vec{r}^n}{\lambda^3}$$

La nostra funzione di partizione la scriviamo come:

$$Z(V, T) = \sum_{e_{is}} \Omega(e_{is}) e^{\beta f_{basin}(e_{is}, T)}$$

$$Z(V, T) = \sum_{e_{is}} e^{-\beta T S_{conf}(e_{is})} e^{\beta f_{basin}(e_{is}, T)}$$

Dove definiamo l'entropia configurazionale come:

$$S_{conf}(e_{is}) = k_b \log \Omega(e_{is})$$

$$Z = \sum_{e_{is}} e^{-\beta [-T S_{conf}(e_{is}) + f_{basin}(e_{is})]}$$

Se andiamo nel limite di sistemi larghi possiamo approssimare questa somma con il contributo dominante, che è quello che massimizza l'argomento dell'esponenziale. Cerchiamo di calcolarlo:

$$T \partial_{e_{is}} S_{conf} - \partial_{e_{is}} f_{basin} = 0$$

La soluzione a questa equazione è e_{is}^* . Da cui approssimiamo:

$$Z = e^{-\beta [-T S_{conf}(e_{is}^*) + f_{basin}(e_{is}^*)]}$$

e_{is}^* dipende dalla temperatura. Estrahendo l'energia libera di Helmholtz dalla funzione di partizione otteniamo:

$$F(V, T) = f_{basin}(e_{is}^*) - T S_{conf}(e_{is}^*)$$

Ogni temperatura il sistema macroscopico si adagia solo sul basin che massimizza l'esponenziale. Ad ogni temperatura c'è un particolare valore della profondità dei basins che si esplora. La transizione vetrosa avviene quando il sistema arriva al basins più basso. La condizione è quindi quella per cui $S_{conf} \rightarrow 0$.

$$e_{is}^* = e_{is}^{minimo}$$

Se avviene questa condizione ogni successivo raffreddamento del sistema blocca il sistema nella configurazione di vetro ideale.

Prendiamo un esempio

$$V(x) = \cos x$$

Proviamo a calcolare la funzione di partizione

$$Z = \int_0^L e^{-\beta V(x)} dx = \sum_i \int_{basin} e^{-\beta V(x)} dx$$

Prendiamo un $n = 4$ basins totali:

$$\int_{i \frac{L}{n}}^{(i+1) \frac{L}{n}} e^{-\beta V(x)} dx = n \int_0^{\frac{L}{n}} e^{-\beta V(x)} dx = n Z_{basin}$$

Se calcoliamo l'energia libera di questo sistema si ottiene:

$$F = \underbrace{-kT \log n}_{TS_{conf}} - \overbrace{kT \log Z_{basin}}^{f_{basin}}$$

Andiamo in una rappresentazione astratta, dal più profondo al più largo, ad ogni temperatura il sistema esplora ogni tipico valore. Abbassare la temperatura



Figura 5.15: Il sistema ad ogni temperatura esplora un livello differente, ciascuno dei quali ha associata una dinamica vibrazionale e una degenerazione data da $\Omega(e_{is})$. Abbassando la temperatura si scende in energia fino al minimo valore possibile.



Si può studiare questo in una simulazione computazionale. Si calcola l'energia in funzione del tempo (o step montecarlo) all'equilibrio. Poi si prendono centinaia di configurazione di queste configurazione istantanea e per ogni punto si trova il più vicino minimo locale. Questo è il valore e_{is} . Per ogni configurazione si prendono le configurazione, si media sul valore che si ottiene:

$$\langle e_{is}^i \rangle = e_{is}^*$$

E si può studiare l'andamento di e_{is}^* in funzione della temperatura.

L'energia libera può essere calcolata con una integrazione termodinamica, la f può essere calcolata con qualche approssimazione. L'approssimazione più

semplice è quella di dire che il basin è una buca armonica.

$$f_{basin} = e_{is} + \beta \log \sum_i \hbar \omega_i \beta$$

Per ogni modo abbiamo un oscillatore armonico indipendente che ha energia $\hbar\omega$. Possiamo calcolare ω_i usando sistemi computazionali come ad esempio la matrice hessiana. Nelle simulazione computazionale quindi abbiamo un modo per stimare S_{conf} conoscendo F e f_{basin} .

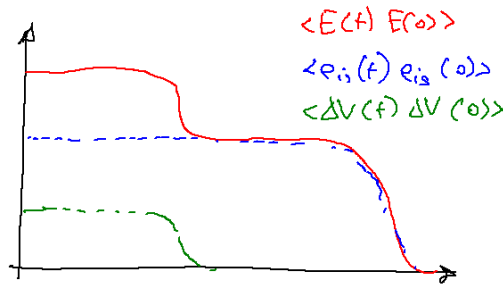
L'energia è data da:

$$E = e_{is} + \Delta V$$

Possiamo calcolare l'autocorrelazione dell'energia:

$$\langle E(t)E(0) \rangle = \langle e_{is}(t)e_{is}(0) \rangle + \langle e_{is}(t)\Delta V(0) \rangle + \langle \Delta V(t)e_{is}(0) \rangle + \langle \Delta V(t)\Delta V(0) \rangle$$

I terminimi accoppiati vanno a zero perché e e ΔV sono indipendenti. La funzione totale mostra il comportamento di rilassamento a due step.



5.7.1 Random energy model

Facciamo un ipotesi su questa distribuzioni di livelli. Assumiamo che questa distribuzione sia una distribuzione gaussiana.

$$\Omega(e_{is}) = e^{\alpha N} \frac{e^{-\frac{(e_{is}-E_0)^2}{2\sigma^2}}}{\sqrt{2\pi\sigma^2}}$$

Dove $e^{\alpha N}$ è il numero totale di basins di un sistema. C'è un valore medio E_0 , con una fluttuazione σ data da una distribuzione gaussiana. Questo ci dice che l'entropia configurazionale è una parabola:

Il valore α è stato calcolato per Lennar-Jons ($\alpha \approx 0.8$). Questo implica che il numero di basins è circa pari al numero di particelle. Non abbiamo modo di studiare tutti i possibili basin. Questo può essere fatto solo per sistemi piccolissimi (100 particelle). Per sistemi più grandi non abbiamo speranza di visitarli tutti.

Possiamo scrivere l'energia libera

$$-\beta f_{basin} = -\beta e_{is} + b e_{is} \quad \sum \log \hbar \omega_i \beta \approx a + b e_{is}$$

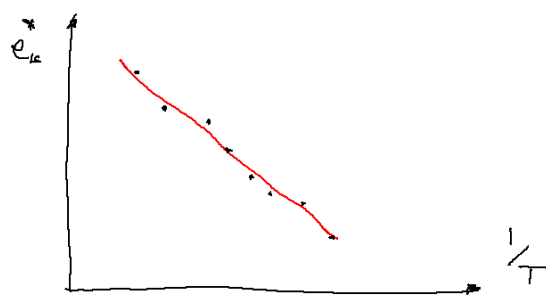
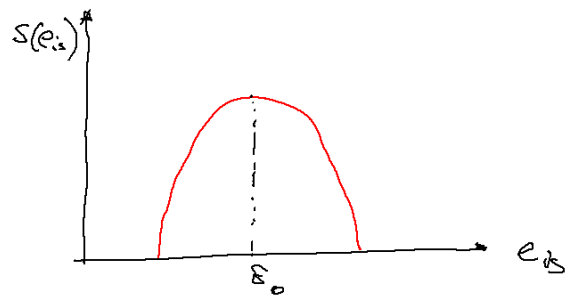


Figura 5.16: Dipendenza dell'energia massima della struttura interna dalla temperatura.

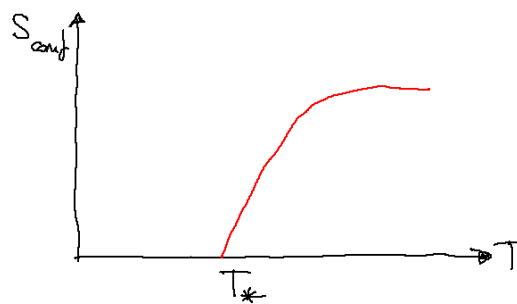


Figura 5.17: Andamento della funzione di S_{conf} per il modello casuale.

$$\langle e_{is}(T)^* \rangle = E_0 + (b - \beta) \sigma^2$$

La sola dipendenza in temperatura è data da β .

Questo modello (A potenziale casuale) predice una transizione di stato a temperatura finita e questo andamento della e_{is}^* in funzione della temperatura. Possiamo pensare come l'energia della struttura interna di N sistemi:

$$E_{is}(N) = \sum e_{is}^*$$

$$E_0 = N \langle e_1 \rangle \quad \sigma_n^2 = N \sigma_1^2$$

Dal teorema del limite centrale ci dice la statistica del sistema totale converge ad una gaussiana con questi valori. Se crediamo che c'è una tipica lunghezza di correlazione che ci permette di dividere il sistema grande in N sottosistemi indipendenti allora possiamo sicuramente verificare questo ragionamento.

La forte assunzione di questo modello (random energy) è che c'è una lunghezza di correlazione finita. Se c'è qualche processo fisico che fa divergere la lunghezza di correlazione allora l'ipotesi che abbiamo fatto salta.

5.8 Invecchiamento

Come possiamo capire il processo dell'invecchiamento? (*aging*) Un vetro è un liquido congelato, e in qualche modo ricorda la temperatura in cui ha perso l'equilibrio.

Per ogni livello del basin nello spazio delle configurazioni è associata una degenerazione $\Omega(e_{is})$ e un'energia libera:

$$f_{basin}(e_{is}, T) = e_{is} + f_{vib}(e_{is}, T)$$

Dove abbiamo una componente della profondità del basin, e una componente vibrazionale, associata all'esplorazione del volume libero. Se il *basin* ha stessa profondità ma maggiore larghezza il contributo vibrazionale.

Normalmente i basin più profondi sono più stretti e quelli meno profondi sono più piatti. Se assumiamo che tutti i basin sono identici allora la componente vibrazionale è funzione solo della temperatura:

$$Z = \sum_{e_{is}} \Omega e_{is} e^{-\beta e_{is}} e^{-\beta f_{vib}(T)}$$

Si usa l'approssimazione del punto di sella, in cui conta solo il valore più grosso della somma.

$$Z = \sum_{e_{is}} e^{-\beta[e_{is} - T \log \Omega(e_{is})]}$$

$$\frac{\partial}{\partial e_{is}} \{-\beta[e_{is} - T \log \Omega(e_{is})]\} = 1 - k_B T \frac{\partial}{\partial e_{is}} \log \Omega(e_{is}) = 0$$

$$k_B T = \frac{1}{\frac{\partial}{\partial e_{is}} \log \Omega(e_{is})}$$

Così la temperatura ci darà il basin.

Abbiamo discusso anche il modello della random energy, che ipotizza che gli stati hanno una distribuzione gaussiana

$$\Omega(e_{is}) e^{-\alpha N} e^{-\frac{(e_{is}-E)^2}{2\sigma^2}} \sqrt{2\pi\sigma^2}$$

$$k_B T = \frac{1}{\frac{\partial}{\partial e_{is}} \log \Omega(e_{is})} = \frac{\sigma^2}{-(e_{is}^* - E_0)}$$

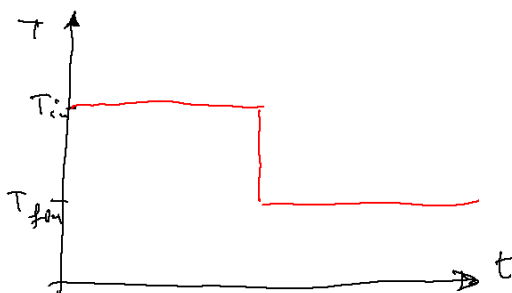
La cui soluzione è

$$e_{is}^* = E_0 - \frac{\sigma^2}{k_b T}$$

L'energia del basin che si esplora va come $\frac{1}{T}$. Il modello ha tre parametri, α , E_0 e σ , α è il numero di basins, E_0 e σ sono valor medio dell'energia dei basins e la varianza.

Se i basins non sono identici avremo dovuto tenere conto di come l'entropia vibrazione varia al variare della profondità.

Il caso che discuteremo è la temperatura di rilassamento tra un tempo iniziale e finale.



Quello che vogliamo sapere è cosa accade al sistema cosa accade al sistema dopo aver introdotto questa perturbazione al sistema. Cambiare rapidamente la temperatura vuol dire che il termostato scambia molta energia col sistema. Questo implica cambiare l'energia cinetica del sistema molto rapidamente. Se il sistema però è in una dinamica lenta questa dinamica non cambia stato del sistema. La parte vibrazionale si equilibra subito, mentre la parte configurazionale è fuori e lontano dall'equilibrio. In altre parole il sistema rimane in un basin che non è quello che avrebbe se avessimo raffreddato lentamente il sistema. Non siamo in grado di uscire dal minimo locale. Il sistema ha una energia cinetica associata alla temperatura finale, mentre dal punto di vista configurazionale si trova fortemente fuori dall'equilibrio.

L'invecchiamento è nientaltro che il processo lento di passaggio tra il basin fuori equilibrio a quello in equilibrio. Questo processo avviene attraverso il passaggio intermedio di tutte le energie in mezzo.

Questo può essere visto con le simulazioni.

Quello che ci piacerebbe dire è che il sistema in invecchiamento si comporta come se fosse ad una temperatura effettiva differente (che identifica il basin che sta in quel momento attraversando) da quella dell'energia. L'energia cinetica è data dalla temperatura reale del sistema, però vogliamo aggiungere un nuovo

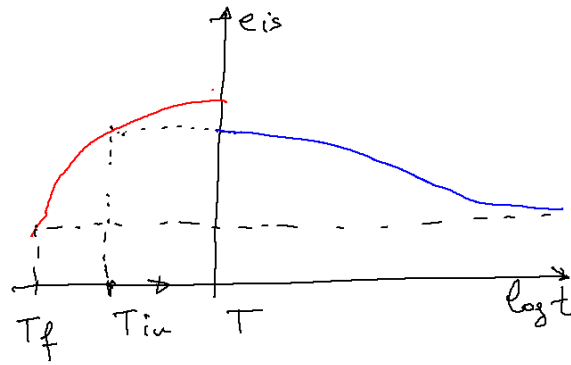


Figura 5.18: Il sistema esplora tutti i possibili configurazioni.

parametro nella descrizione T_f , una temperatura effettiva relativa allo spazio delle configurazioni.

Abbiamo un sistema di livelli a cui associamo una profondità, un energia libera vibrazionale e una degenerazione. Sappiamo la temperatura del sistema, e attraverso la termodinamica prediciamo e_{is}^* . Ora siamo in una condizione differente, Adesso sappiamo T_{bath} , la temperatura vibrazionale, sappiamo la profondita del basin in cui siamo $e_{is}(t)$ e vorremo trovare la temperatura di fit T_{fit}

$$Z(T_{bath}, T_f, V) = \sum_{e_{is}} \Omega(e_{is}) e^{-\beta f_{vib}(e_{is}, T_{bath})} e^{-\beta f_{vib}(T_{bath})}$$

Adesso quello che diciamo è che il valore di valore di β è incerto, è deciso dal sistema (non equilibrio).

$$1 + k_b T \log \Omega_{e_s} + \frac{\partial f_{vib}}{\partial e_{is}} = 0$$

Sapendo e_{is} possiamo trovare la temperatura fittizia del sistema, che deve soddisfare questa relazione:

$$T_f = \frac{1}{\left[\frac{\partial \Omega_{e_{is}}}{\partial e_{is}} \right]_{e_{is}(t)}}$$

Questa derivata la conosciamo dall'equilibrio:

$$k_b T_{eq} = \frac{1}{\frac{\partial \log \Omega}{\partial \log e_{is}}}$$

Da cui si ricava:

$$k_b T_f = k_B T_{eq}(e_{is}(t))$$

Differenti velocità di raffreddamento portano alla formazioni di diversi vetri. La storia passata di un vetro conta, perché è il modo in cui si viene bloccati in una configurazione da cui il sistema non riesce più a muoversi. Come posso

pensare con un esperimento di misurare questi elementi. L'energia libera dei sistemi come:

$$F(T, T_f, V) = -T_f S_{conf}(e_{is}) + e_{is} + f_{vib}(T_{bath}, e_{is})$$

Le due temperatura T_f e T_{bath} portano qualche guaio. Come facciamo a sapere se da un punto di vista sperimentale se questo modello è corretto? Possiamo usare la relazione tra la risposta e le fluttuazioni. Se facciamo una piccola perturbazione, la risposta del sistema è legata alle correlazioni fatte dall'equilibrio tra la perturbazione e la risposta.

$$H = H_0 - V_0 B(r^n) \theta(t - t_w)$$

$$\langle A \rangle(\tau) = -\frac{V_0}{kT} [\langle A(t)B(0) \rangle - \langle A(0)B(0) \rangle] \quad (5.7)$$

L'idea è di prendere la funzione di correlazione all'equilibrio:

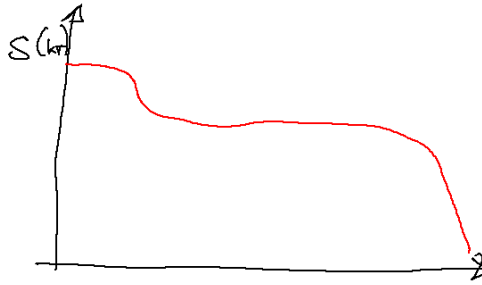


Figura 5.19: La prima è la decorrelazione associata alla riequilibrio vibrazionale (moto dentro la stessa buca di potenziale), mentre la seconda decorrelazione è legata allo spostamento da un basin all'altro. Il primo termine è controllato da T_{bath} mentre il secondo è controllato alla temperatura fittizia.

Se estendiamo la teoria della risposta dovremo tener conto delle due differenti temperature per i due differenti processi di rilassamento. Come osservabili si possono usare:

$$B = \rho_k + \rho_k^*$$

Con un potenziale esterno cosinusoidale. E l'altro osservabile.

$$A = \rho_k$$

In principio l'esperimento può essere pensato in questo modo:

Si fanno due esperimenti nel secondo

La grossa assunzione del modello che abbiamo fatto è che non c'è nessuna prova che il sistema esplora gli stessi basin che esplorerebbe all'equilibrio. Non c'è nessuna ragione per credere che i punti che esploriamo sono rilevanti configurazioni all'equilibrio. In principio se non fosse così potremo fare altre previsioni. Facciamo l'esperimento di raffreddamento, cambiamo la temperatura e guardiamo la pressione nel tempo. In principio dovremmo essere in grado di riprodurre

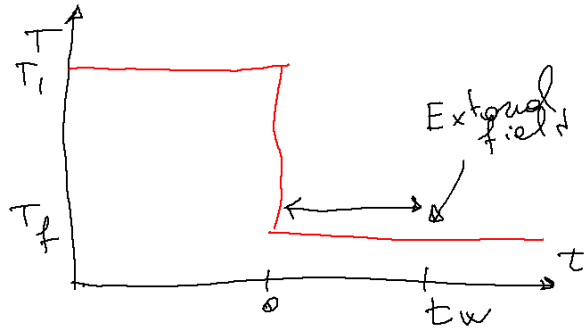
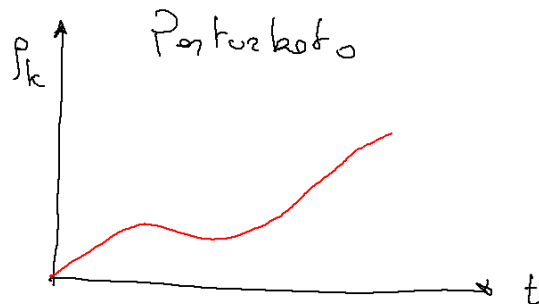


Figura 5.20: Si fanno due esperimenti in parallelo. Si misura $S(k)$ in presenza e in assenza del potenziale, a differenti valori di t_w . t_w è il tempo dopo il quale accendiamo la perturbazione. La misura dei due pezzi dell'equazione 5.7 permette di valutare la pendenza del grafico che mi da il fattore V_0/kT da cui stimo la temperatura che interviene nel sistema.



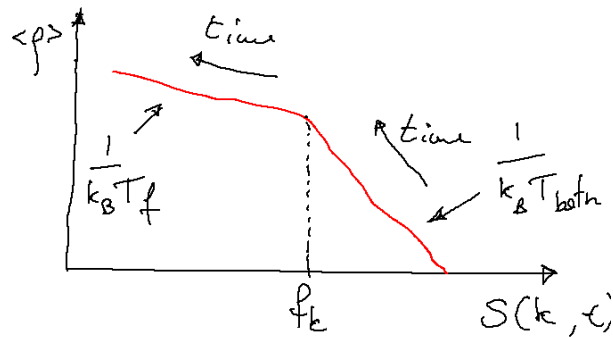
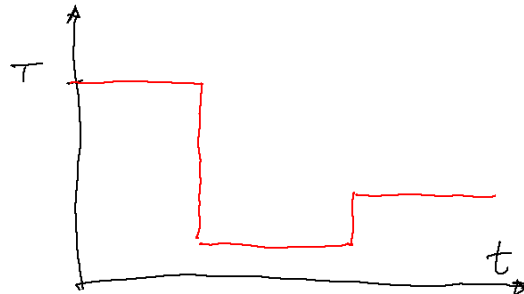


Figura 5.21: Il decadimento a tempi corti è determinato dalla temperatura ambientale, mentre per lunghi tempi il decadimento avviene con la temperatura T_f . Questi sono risultati sperimentali che confermano quanto abbiamo visto.

la stessa curva perché sappiamo tutti i parametri T_{bath}, T_f, V . Quindi in teoria siamo in grado di predire l'equazione di stato:

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V} = -\frac{\partial}{\partial V} [-T_f S_{conf} + e_{is} + f_{vib}]$$

Questo funziona abbastanza bene, tuttavia Kovac ha dimostrato che un solo parametro fittizio non è sufficiente a descrivere lo stato. La sua prova è stata:



La prova di Kovac è stata riprodotta sul computer, e si è capito da cosa dipende questo problema, durante l'invecchiamento la tipologia dei basins che si esplorano dipendono da quencing che stiamo facendo. Quando si fanno quencing profondi differenti parti del sistema si raffreddano a differenti velocità quindi è come se il sistema si dividesse in sottosistema che evolvono in differenti velocità. Questo segnala trall'altro la fine del modello della random energy perché ciascun sottodominio ha proprietà termodinamiche e dinamiche differenti.

5.8.1 Entropia fuori equilibrio

Mettiamoci nell'ipotesi che tutti i basin sono identici. Diminuiamo l'energia:

$$e_{is} \rightarrow e_{is} - de_{is}$$



Figura 5.22: Questo risultato è molto strano. Perché si ottengono due punti con stesso volume, stessa pressione, stessa temperatura e quindi stessa T_{fin} . Tuttavia i due stati non possono essere uguali perché la pendenza del volume è differente in questi due stati. Questo implica che l'evoluzione termodinamica è differente e due sistemi non possono essere uguali. Quindi questi parametri non bastano per descrivere la termodinamica del sistema.

L'entropia configurazionale va da:

$$S_{conf}(e_{is}) - S_{conf}(e_{is} - de_{is}) = S_{conf}(e_{is}) - \frac{\partial S_{conf}}{\partial e_{is}} de_{is}$$

La derivata di S_{conf} è legata alla temperatura T_f :

$$dS_{conf} = -\frac{de_{is}}{T_f}$$

$$dS_{res} = -\frac{de_{is}}{T_{bath}}$$

Il cambiamento totale di entropia è dato da:

$$\Delta S = -de_{is} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{bath}} \right) > 0$$

Quindi l'entropia continua a crescere.