Correlaciones Espacio-Temporales

1. Definiciones Generales

Definimos la variable dinámica "local" $A(\vec{r},t)$ como:

$$A(\vec{r},t)=\sum_{i=1}^{N}a_i(t)\delta[\vec{r}-\vec{r}_i(t)] \tag{1}$$

- $a_i(t)$:
  - masa
  - velocidad
  - momento dipolar

Las componentes de $A(\vec{r},t)$ en el espacio de Fouier vienen dadas por:

$$A_{\vec{k}}(t)=\int A(\vec{r},t)exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r})d\vec{r}=\sum_{i=1}^{N}a_i(t)exp[-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i(t)] \tag{2}$$

Se dice que una variable dinámica local se “conserva” cuando satisface una ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial A(\vec{r},t)}{\partial t}+\nabla\cdot\vec{j}^A(\vec{r},t)=0 \tag{3}$$

donde $\vec{j}^A$ es la “corriente” asociada a la variable A. La ecuación correspondiente en el espacio de Fourier es:

$$\frac{\partial A_{\vec{k}}(t)}{\partial t}+i\vec{k}\cdot\vec{j}^A_{\vec{k}}=0 \tag{4}$$

- Caso particular: $a_i=1\Rightarrow\rho(\vec{r},t)\equiv$ *Densidad local dependiente del tiempo:*

$$\rho(\vec{r},t)=\sum_{i=1}^{N}\delta[\vec{r}-\vec{r}_i(t)] \tag{5}$$

La corriente asociada en este caso es:

$$\vec{j}(\vec{r},t)=\sum_{i=1}^{N}\vec{v}_i(t)\delta[\vec{r}-\vec{r}_i(t)] \tag{6}$$

y sus componentes de Fourier

$$\vec{j}_{\vec{k}}(t) = \sum_{i=1}^{N} \vec{v}_i(t) exp[-i\vec{k} \cdot \vec{r}_i(t)] \quad (7)$$

Definimos la función de correlación de dos variables dinámicas locales $A(\vec{r}, t)$ y $B(\vec{r}, t)$ como:

$$C_{AB}(\vec{r}', \vec{r}''; t', t'') = \langle A(\vec{r}', t') B(\vec{r}'', t'') \rangle \quad (8)$$

miemtras que as funciones de correlación de las componentes de Fourier se definen como:

$$C_{AB}(\vec{k}', \vec{k}''; t', t'') = \langle A_{\vec{k}'}(t') B^*_{\vec{k}''}(t'') \rangle = \langle A_{\vec{k}'}(t') B_{-\vec{k}''}(t'') \rangle \quad (9)$$

- En un sistema en equilibrio, estas funciones dependerán solo de la diferencia de tiempos $t' - t''$
- Si el sistema es homogéneo, habrá invariancia traslacional. Por lo tanto:

$$C_{AB}(\vec{r}', \vec{r}''; t', t'') = C_{AB}(\vec{r}' - \vec{r}'', t' - t'') \equiv C_{AB}(\vec{r}, t) \quad (10)$$

- Ello implica que la correlación entre $A_{\vec{k}'}(t')$ y $B_{\vec{k}''}(t'')$ será distinta de cero sí y sólo sí es $\vec{k}' = \vec{k}''$, por lo tanto:

$$C_{AB}(\vec{k}', \vec{k}''; t', t'') = \langle A_{\vec{k}'}(t') B_{-\vec{k}''}(t'') \rangle \delta_{\vec{k}'} \delta_{\vec{k}''} = C_{AB}(\vec{k}', t' - t'') \quad (11)$$

Evidentemente, es:

$$C_{AB}(\vec{k}, t) = \int C_{AB}(\vec{r}, t) exp(-i\vec{k} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (12)$$

- Finalmente, si además el sistema es isótropo, será:

$$C_{AB}(\vec{r}, t) = C_{AB}(r, t); \quad C_{AB}(\vec{k}, t) = C_{AB}(k, t) \quad (13)$$

2. Función de correlación de Van Hove $G(\vec{r}, t)$

Tomamos como punto de partida la función de correlación:

$$G(\vec{r}, \vec{r}'; t) = \frac{1}{N}\langle\rho(\vec{r} + \vec{r}', t)\rho(\vec{r}', 0)\rangle \tag{14}$$

La llamada función de correlación de Van Hove $G(\vec{r}, t)$ se obtiene eliminando la dependencia en $\vec{r}'$, para ello se efectua una integración:

$$G(\vec{r}, t) = \int G(\vec{r}, \vec{r}'; t)d\vec{r}' = \frac{1}{N}\langle\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\int \delta[\vec{r} + \vec{r}' - \vec{r}_i(t)]\delta[\vec{r}' - \vec{r}_j(0)]d\vec{r}'\rangle \tag{15}$$

Hagamos la integral:

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N}\langle\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\delta[\vec{r} + \vec{r}_j(0) - \vec{r}_i(t)]\rangle \tag{16}$$

De forma natural, separaremos la parte *self* ($i = j$) de la parte *distinct* ($i \neq j$):

$$G(\vec{r}, t) = G_s(\vec{r}, t) + G_d(\vec{r}, t) \tag{17}$$

Siendo,

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{N}\langle\sum_{i=1}^{N}\delta[\vec{r} + \vec{r}_i(0) - \vec{r}_i(t)\rangle \tag{18}$$

$$G_d(\vec{r}, t) = \frac{1}{N}\langle\sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N}\delta[\vec{r} + \vec{r}_j(0) - \vec{r}_i(t)]\rangle \tag{19}$$

Para $t = 0$ es

$$G_s(\vec{r}, 0) = \delta(\vec{r}) \tag{20}$$

$$G_d(\vec{r}, 0) = \rho g(\vec{r}) \tag{21}$$

- Interpretación física de la función de correlación de van Hove:

$G(\vec{r}, t)d\vec{r} \sim$ probabilidad que una partícula i se encuentre en un $d\vec{r}$ alrededor de $\vec{r}$ en el instante t,
si en t=0 había una partícula j en el origen $\vec{0}$

- En cuanto a las normalizaciones, es:

$$\int G_s(\vec{r},t)d\vec{r} = 1 \tag{22}$$

$$\int G_d(\vec{r},t)d\vec{r} = N - 1 \simeq N \tag{23}$$

- A partir de éllas deducimos cual será el comportamiento asintótico:

$$\lim_{\vec{r}\to\infty} G_s(\vec{r},t) = \lim_{t\to\infty} G_s(\vec{r},t) = \frac{1}{V} \simeq 0 \tag{24}$$

$$\lim_{\vec{r}\to\infty} G_d(\vec{r},t) = \lim_{t\to\infty} G_d(\vec{r},t) = \frac{N}{V} = \rho \tag{25}$$

3. Función de scattering intermedio $F(\vec{k},t)$

Se define como la función de autocorrelaión de $\rho_{\vec{k}}$:

$$F(\vec{k},t) = \frac{1}{N}\langle \rho_{\vec{k}}(t)\rho_{-\vec{k}}(0)\rangle = \int G(\vec{r},t)exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r})d\vec{r} \tag{26}$$

Su espectro de frecuencias $S(\vec{k},\omega)$ es el *factor de estructura dinámico*

$$S(\vec{k},w) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} F(\vec{k},t)exp(i\omega t)dt \tag{27}$$

que está relacionado con el factor de estructura estático $S(\vec{k})$ de la siguiente forma:

$$\int_{-\infty}^{\infty} S(\vec{k},w)d\omega = F(\vec{k},0) = S(\vec{k}) \tag{28}$$

4. Scattering inelástico de neutrones

Tiene lugar cuando se produce un intercambio de energía entre los neutrones y la muestra, por lo tanto es $k_1 \neq k_2$.

Energia y momento transferidos al neutrón:

$$\hbar\omega = E_2 - E_1 \equiv \hbar\omega_{12} \tag{29}$$

$$\hbar\vec{k} = \hbar\vec{k}_2 - \hbar\vec{k}_1 \tag{30}$$

La llamada *regla de oro de Fermi* nos da la probabilidad por unidad de tiempo de que tenga lugar la transición $|1, \vec{k}_1\rangle \to |2, \vec{k}_2\rangle$,($|1\rangle, |2\rangle$ estados inicial y final de la muestra):

$$W_{12} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle 2, \vec{k}_2|\hat{V}|1, \vec{k}_1\rangle|^2\delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{12}) \tag{31}$$

$\hat{V}$: Interacción entre el neutrón y los núcleos de la muestra

La llamada *sección eficaz diferencial* de scattering se calcula a partir de W_{12} promediando sobre todos los estados iniciales $|1\rangle$ con su peso estadístico

$$P_1 \propto exp(-\beta E_1) \tag{32}$$

sumando sobre todos los estados finales compatibles $|2\rangle$ compatibles con la conservación de la energía, multiplicando por la densidad final de estados del neutrón:

$$\mathrm{d}\vec{k}_2/(2\pi)^3 = k_2^2\mathrm{d}k_2\mathrm{d}\Omega/(2\pi)^3 = (m/\hbar^2)\hbar k_2\mathrm{d}\omega\mathrm{d}\Omega/(2\pi)^3 \tag{33}$$

y dividiendo por el flujo incidente de neutrones $\hbar k_1/m$, con el resultado final:

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\omega} = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)\frac{m}{2\pi\hbar^2}\sum_{\{1\}}\sum_{\{2\}}P_1|\langle 2, \vec{k}_2|\hat{V}|1, \vec{k}_1\rangle|^2\delta(\omega - \omega_{12}) \tag{34}$$

Por lo tanto, es $\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\omega} \sim$ probabilidad que el neutrón salga dispersado con un ángulo sólido $\mathrm{d}\Omega$ y con una transferencia de energía $\hbar\mathrm{d}\omega$

La sección eficaz correspondiente al scattering elástico se obtendría integrando sobre la trasnferencia de energía:

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}\Omega} = \int \frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\omega}\mathrm{d}\omega \tag{35}$$

Como en el caso del scaterring elástico, tomaremos:

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m}\sum_{i=1}^{N} b_i\delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \tag{36}$$

I tomaremos ondas planas para el estado inicial y final del neutrón. Entonces el elemento de matriz es:

$$\langle 2, \vec{k}_2|\hat{V}|1, \vec{k}_1\rangle = \frac{2\pi\hbar^2}{m}\langle 2|\sum_{i=1}^{N} b_i exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}_i)|1\rangle \tag{37}$$

- Si todos los núcleos tienen la misma longitud de scattering $b_i \equiv b, i = 1, \cdots, N$ será:

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\omega} = b^2\left(\frac{k_2}{k_1}\right)\sum_{\{1\}}\sum_{\{2\}} P_1|\langle 2|\rho_{-\vec{k}}|1\rangle|^2\delta(\omega-\omega_{12}) \tag{38}$$

Introduciendo la representación integral de la función δ:

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\omega} = \frac{b^2}{2\pi}\left(\frac{k_2}{k_1}\right)\sum_{\{1\}}\sum_{\{2\}} P_1\int_{-\infty}^{\infty}|\langle 2|\rho_{-\vec{k}}|1\rangle|^2 exp(i\omega t)exp(-i\omega_{12}t)dt \tag{39}$$

Para simplificar esta última expresión tendremos en cuenta que:

$$\begin{aligned} exp(-i\omega_{12}t)|\langle 2|\rho_{-\vec{k}}|1\rangle|^2 &= exp(-iE_2t/\hbar)exp(iE_1t/\hbar)\langle 1|\rho_{\vec{k}}|2\rangle\langle 2|\rho_{-\vec{k}}|1\rangle \\ &= \langle 1|exp(iE_1t/\hbar)\rho_{\vec{k}}exp(-iE_2t/\hbar)|2\rangle\langle 2|\rho_{-\vec{k}}|1\rangle \\ &= \langle 1|exp(i\hat{H}t/\hbar)\rho_{\vec{k}}exp(-i\hat{H}t/\hbar)|2\rangle\langle 2|\rho_{-\vec{k}}|1\rangle \\ &= \langle 1|\rho_{\vec{k}}(t)|2\rangle\langle 2|\rho_{-\vec{k}}|1\rangle \end{aligned} \tag{40}$$

Siendo $\hat{H}$ el Operador hamiltoniano

Así pues, es:

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\omega} = \frac{b^2}{2\pi}\left(\frac{k_2}{k_1}\right)\sum_{\{1\}}\sum_{\{2\}} P_1\int_{-\infty}^{\infty} exp(i\omega t)\langle 1|\rho_{\vec{k}}(t)|2\rangle\langle 2|\rho_{-\vec{k}}|1\rangle dt \tag{41}$$

Teniendo en cuenta que:

$$\sum_{\{2\}}|2\rangle\langle 2| = 1 \tag{42}$$

Y haciendo la equivalencia entre promedio clásico y cuántico:

$$\sum_{\{1\}} P_1\langle 1|\rho_{\vec{k}}(t)\rho_{-\vec{k}}|1\rangle \equiv \langle\rho_{\vec{k}}(t)\rho_{-\vec{k}}(0)\rangle \tag{43}$$

Queda:

$$\begin{aligned} \frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\omega} &= b^2\left(\frac{k_2}{k_1}\right)\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\langle\rho_{\vec{k}}(t)\rho_{-\vec{k}}(0)\rangle exp(i\omega t)dt \\ &= b^2\left(\frac{k_2}{k_1}\right)\frac{N}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}F(\vec{k},t)exp(i\omega t)dt \\ &= b^2\left(\frac{k_2}{k_1}\right)NS(\vec{k},\omega) \end{aligned} \tag{44}$$

- Si los núcleos tienen ongitudes de scattering diferentes, la secció eficaz inelástica se expresa como la suma de una parte "coherente" y una parte "incoherente":

$$\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\omega} = \left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\omega}\right)^{coh} + \left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\omega}\right)^{inc} \tag{45}$$

Siendo

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\omega}\right)^{coh} = b_{coh}^2 \left(\frac{k_2}{k_1}\right) NS(\vec{k},\omega) \tag{46}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}^2\sigma}{\mathrm{d}\Omega\mathrm{d}\omega}\right)^{inc} = b_{inc}^2 \left(\frac{k_2}{k_1}\right) NS_s(\vec{k},\omega) \tag{47}$$

$$b_{coh}^2 \equiv \langle b_i^2\rangle; \qquad b_{inc}^2 \equiv \langle b_i^2\rangle - \langle b_i\rangle^2 \tag{48}$$

donde se ha definido la parte "self"del factor de estructura dinámico como:

$$\begin{aligned} S_s(\vec{k}.\omega) &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} exp(i\omega t)dt \int G_s(\vec{r},t)exp(-i\vec{k}\cdot\vec{r})d\vec{r} \\ &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} F_s(\vec{k},t)exp(i\omega t)dt \end{aligned} \tag{49}$$

Referencias

[1] J. P. Hansen and I. R. McDonald, "Theory of Simple Liquids", Elsevier, 2006

[2] D. A. McQuarrie, "Statistical Mechanics", University Science Books, 2000

[3] G. L. Squires, "Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering", Cambridge University Press 1978.