

Funciones de Correlación Temporal

- Contienen información sobre la dinámica a nivel microscópico
- A partir de ellas se pueden calcular coeficientes de transporte y otras propiedades macroscópicas (Coeficiente de autodifusión, Viscosidad, Constante dieléctrica, Conductividad, etc)

1. Definición y Propiedades Generales

Consideremos un sistema de N partículas. Una variable dinámica cualquiera $A(t)$ dependerá, en principio, de las posiciones y velocidades de todas las partículas:

$$A(t) = A[\vec{r}^N(t), \dots, \vec{p}^N(t)] \quad (1)$$

donde hemos definido:

$$\vec{r}^N(t) \equiv \{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\}; \quad \vec{p}^N(t) \equiv \{\vec{p}_1 \dots \vec{p}_N\} \quad (2)$$

La *función de correlación temporal* de dos variables dinámicas $A(t)$ y $B(t)$ se define como:

$$C_{AB}(t', t'') = \langle A(t')B(t'') \rangle \quad (3)$$

- Supondremos que el sistema está en equilibrio. En este caso, $C_{AB}(t', t'')$ depende únicamente de la diferencia de tiempos $t' - t''$.
 - llamamos $t'' = s$, $t' = s + t$. Habitualmente se toma $s = 0$ y se escribe:

$$C_{AB}(t) = \langle A(t)B(0) \rangle \quad (4)$$

- Además $C_{AB}(t)$ será invariante bajo traslación temporal, ello implica:

$$\begin{aligned} C_{AB}(t) &= \epsilon_A \epsilon_B C_{AB}(-t) \\ &= \epsilon_A \epsilon_B \langle A(-t)B(0) \rangle = \epsilon_A \epsilon_B \langle A(0)B(-t) \rangle \\ &= \epsilon_A \epsilon_B C_{BA}(t) \end{aligned} \quad (5)$$

- Donde ϵ corresponde a la *signatura* de las variables:

$$\begin{aligned} A(-t) &= \epsilon_A A(t) \\ B(-t) &= \epsilon_B B(t) \end{aligned} \quad (6)$$

- Caso particular: A y B son la misma variable:

$\Rightarrow C_{AA}(t) \equiv$ *Función de autocorrelación*,
que será siempre una función par:

$$C_{AA}(-t) = C_{AA}(t) \quad (7)$$

Si AA es una magnitud compleja, se define,

$$C_{AA}(t) = \langle A(t)A^*(0) \rangle \quad (8)$$

de esta forma la función de correlación $C_{AA}(t)$ resultante es real.

- Para tiempos largos la correlación desaparecerá:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) = \langle A \rangle \langle B \rangle \quad (9)$$

Debido a ello, es más conveniente definir la función de correlación como

$$C_{AB}(t) = \langle [A(t) - \langle A \rangle][B(0) - \langle B \rangle] \rangle \quad (10)$$

con lo cual la función de correlación resultante tenderá a cero para tiempos largos:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{AB}(t) = 0 \quad (11)$$

- Ello nos permite definir la *transformada de Fourier* [o *espectro de frecuencias*] $C_{AB}(\omega)$:

$$C_{AB}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega t) C_{AB}(t) dt \quad (12)$$

- La transformada de Fourier de una función de autocorrelación es siempre real:

$$C_{AA}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(i\omega t) C_{AA}(t) dt = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \cos(\omega t) C_{AA}(t) dt \quad (13)$$

- En este caso, la *Densidad espectral* [o *Espectro de Frecuencias*] $S_A(\omega)$ se define como:

$$S_A(\omega) = \int_0^{\infty} \cos(\omega t) C_{AA}(t) dt \quad (14)$$

2. Función de autocorrelación de velocidades

Como ejemplo de función de correlación temporal vamos a considerar la *función de autocorrelación de la velocidad* de una partícula de un líquido:

$$C_v(t) = \langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle \quad (15)$$

que es una medida de la proyección de la velocidad $\vec{v}(t)$ sobre la velocidad inicial $\vec{v}(0)$, promediada sobre todas las condiciones iniciales posibles.

- En el caso de un sistema monoatómico, su valor inicial es:

$$C_v(0) = \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(0) \rangle = \langle v^2 \rangle = 3 \frac{K_B T}{m} \quad (16)$$

- Su integral está relacionada con el *Coefficient de autodifusión* (D), que según la *relación de Einstein* es:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle \quad (17)$$

Para demostrarlo, escribimos en primer lugar:

$$\vec{r}(t) - \vec{r}(0) = \int_0^t \vec{v}(t') dt' \quad (18)$$

Con lo cual, el desplazamiento cuadrático medio será:

$$\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle = \int_0^t dt' \int_0^t dt'' \langle \vec{v}(t') \cdot \vec{v}(t'') \rangle \quad (19)$$

Introducimos un cambio de variables, llamamos $\tau = t' - t''$. Nos queda:

$$\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle = \int_0^t dt' \int_{-t'}^{t-t'} d\tau C_v(\tau) \quad (20)$$

Para resolver esta integral de superficie la descomponemos en dos partes y cambiamos el orden de integración:

$$\begin{aligned} \int_0^t dt' \int_{-t'}^{t-t'} d\tau C_v(\tau) &= \int_0^t dt' \int_0^{t-t'} d\tau C_v(\tau) + \int_0^t dt' \int_{-t'}^0 d\tau C_v(\tau) \\ &= \int_0^t d\tau C_v(\tau) \int_0^{t-\tau} dt' + \int_{-t'}^0 d\tau C_v(\tau) \int_{-\tau}^t dt' \\ &= \int_0^t d\tau C_v(\tau)(t - \tau) + \int_{-t'}^0 d\tau C_v(\tau)(t + \tau) \\ &= \int_0^t d\tau C_v(\tau)(t - \tau) + \int_0^t d\tau' C_v(\tau')(t - \tau') \\ &= 2 \int_0^t d\tau C_v(\tau)(t - \tau) \end{aligned} \quad (21)$$

siendo $\tau' = -\tau$ y por lo tanto $C_v(\tau') = C_v(\tau)$. Así pues nos queda:

$$\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle = 2 \int_0^t (t - \tau) C_v(\tau) d\tau = 2t \int_0^t \left(1 - \frac{\tau}{t}\right) C_v(\tau) d\tau \quad (22)$$

Si en esta última expresión tomamos el límite $t \rightarrow \infty$ obtenemos finalmente:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty C_v(\tau) d\tau \quad (23)$$

Por otra parte, la densidad espectral asociada a la velocidad es:

$$S_v(\omega) = \int_0^\infty \cos(\omega t) \langle \vec{v}(t) \cdot \vec{v}(0) \rangle dt \quad (24)$$

- Por lo tanto, su valor inicial es: $S_v(0) = 3D$
- En general, las funciones $S_v(\omega)$ presentan picos (o bandas) localizados en las frecuencias correspondientes a las vibraciones inter (o intra- moleculares. Se determinan experimentalmente a partir de técnicas espectroscópicas (Espectroscopia Infraroja, Raman, etc).

Referencias

- [1] J. P. Hansen and I. R. McDonald, “Theory of Simple Liquids”, Elsevier, 2006, Cap.7
- [2] D. A. McQuarrie, “Statistical Mechanics”, University Science Books, 2000, Cap. 21