

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Fisica e Astronomia “Galileo Galilei”

Corso di Laurea in Fisica

Tesi di Laurea

Moto Browniano caldo: regime balistico

Relatore

Prof. Gianmaria Falasco

Laureando

Giorgio Benvegnù

Anno Accademico 2023/2024

Abstract

Il moto Browniano caldo (hot Brownian motion) indica la dinamica stocastica di una particella colloidale più calda del fluido in cui è immersa. Questa condizione si realizza (intenzionalmente o come effetto secondario) in esperimenti di tracciamento e intrappolamento di singole particelle, dove la luce laser viene assorbita dalla nanoparticella e riemessa sotto forma di calore, producendo un gradiente di temperatura comovente. Poiché il solvente non è all'equilibrio termodinamico, la temperatura che caratterizza la dinamica stocastica della particella, descritta dall'equazione di Langevin con memoria idrodinamica, non è identificabile a priori. Tuttavia, è possibile derivare analiticamente [1] che il gradiente di temperatura attorno alla particella si accoppia ai modi idrodinamici eccitati dalla stessa in modo che lo spettro di rumore risulta governato da una temperatura effettiva dipendente dalla frequenza. Mentre tale predizione teorica è stata verificata sperimentalmente per il moto diffusivo asintotico, lo spettro di temperatura che caratterizza il regime balistico sta divenendo accessibile solo ora a misurazioni accurate. Nel lavoro di tesi lo studente ricaverà, partendo dai risultati in [1], la correzione ad alte frequenze alla funzione di autocorrelazione delle velocità dovuta allo spettro di temperatura non omogeneo, in maniera da rendere possibile il confronto con i futuri dati sperimentali.



Indice

1	Introduzione	1
1.1	Moto Browniano	1
1.2	Moto Browniano caldo	5
2	Relazioni generalizzate	9
2.1	Temperature efficaci	9
2.2	Simulazioni numeriche	11
3	Temperatura di rumore $\mathcal{T}(\omega)$	13
3.1	Premessa	13
3.2	Fluido incomprimibile	14
3.3	Fluido comprimibile	18
3.4	Calcoli e Confronto	21
4	Conclusioni	27
	References	29

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Moto Browniano

Il moto Browniano è il moto di particelle colloidali di dimensioni microscopiche sospese in un fluido. Il fenomeno è stato osservato per la prima volta dal botanico scozzese Robert Brown agli inizi dell'Ottocento ma fu spiegato e modellizzato solamente un secolo dopo, agli inizi del Novecento, prima da Einstein e successivamente da Langevin. I loro studi hanno ispirato lo sviluppo del moderno calcolo stocastico e la verifica dei loro risultati può essere interpretata come la conferma della struttura atomica della materia. Da allora le leggi del moto Browniano hanno trovato applicazioni in numerosi campi, tra cui la fisica, la biologia, la chimica e persino l'economia. Inoltre, grazie alla sua controllabilità sperimentale e teorica, il moto Browniano è diventato il "problema modello" per testare e formulare teorie valide in tutti i campi della meccanica statistica.

Il caso di più facile trattazione è il moto Browniano di una sfera di raggio R_0 e massa m che si trova in equilibrio termico a temperatura T_0 con il fluido di viscosità η_0 e densità ρ in cui è sospesa. In seguito ad analisi dimensionale, risulta che il numero di Reynolds è piccolo ($Re \ll 1$) a causa delle dimensioni microscopiche della particella. Dal punto di vista fluidodinamico, ciò significa che i termini di forza inerziale ($\sim \mathbf{v} \cdot \nabla \mathbf{v}$), ovvero quelli convettivi, sono trascurabili rispetto a quelli di forza viscosa ($\sim \nu \nabla^2 \mathbf{v}$). Inoltre, in primo luogo assumiamo che il fluido sia incomprimibile ($\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$), ossia di trovarci nel caso in cui il numero di Mach sia piccolo ($\mathcal{M} \ll 1$) e le onde sonore arrivino quasi istantaneamente all'infinito (approfondimento nella sezione 3.3).

La dinamica del sistema è descritta in termini di poche variabili che evolvono nel tempo rispettando le equazioni linearizzate della fluidodinamica e le equazioni di Newton. La particella colloidale è descritta dalla posizione del centro di massa $\mathbf{X}(t)$ e dalla sua velocità traslazionale e rotazionale, rispettivamente $\mathbf{V}(t)$ e $\mathbf{\Omega}(t)$; il fluido invece è descritto dai campi di velocità $\mathbf{v}(\mathbf{r}, t)$ e dello stress tensor $\sigma(\mathbf{r}, t)$ definiti nel volume \mathcal{V} esterno alla particella.

La particella Browniana ha dimensioni nanometriche confrontabili con quelle dei volumetti idrodinamici considerati per definire, come medie locali empiriche, i campi che descrivono il fluido. Se si vuole mantenere una descrizione idrodinamica, bisogna definire questi campi su volumetti di taglia molto minore dell'oggetto: tali grandezze soffriranno però di grosse fluttuazioni dovute alla natura molecolare/corpuscolare del fluido. Per tale motivo non è possibile adottare una descrizione del fluido in termini di campi continui e allo stesso tempo deterministici, si può invece risolvere il problema con le equazioni della fluidodinamica ammettendo un termine stocastico di rumore termico.

L'evoluzione temporale della velocità del fluido segue le seguenti equazioni

$$\rho \partial_t \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}(\mathbf{r}, t), \quad (1.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = 0, \quad (1.2)$$

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{V}(t) + \mathbf{\Omega}(t) \times \mathbf{r} \text{ su } \mathcal{S}, \quad (1.3)$$

dove il campo di velocità e quello dello stress tensor sono variabili stocastiche e non deterministiche ossia matematicamente sono composte da una parte media deterministica e da una fluttuante dovuta al rumore termico:

$$\begin{aligned}\mathbf{v} &= \langle \mathbf{v} \rangle + \tilde{\mathbf{v}}, \\ \boldsymbol{\sigma} &= \langle \boldsymbol{\sigma} \rangle + \tilde{\boldsymbol{\sigma}}.\end{aligned}\quad (1.4)$$

Si ricorda che lo stress tensor $\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}, t)$ viene assunto, nel caso ideale di fluidi newtoniani, dipendere linearmente dal tasso di deformazione (shear rate) e quindi ha componenti

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}, t) = -p(\mathbf{r}, t)\delta_{ij} + 2\eta_0\Gamma_{ij}(\mathbf{r}, t) + \left(\mu_0 - \frac{2}{3}\eta_0\right)\Gamma_{ij}(\mathbf{r}, t)\delta_{ij} \stackrel{(1.2)}{=} -p(\mathbf{r}, t)\delta_{ij} + 2\eta_0\Gamma_{ij}(\mathbf{r}, t) \quad (1.5)$$

dove p è la pressione, μ_0 la viscosità di volume (bulk viscosity), η_0 la viscosità dinamica (shear viscosity) e $\Gamma_{ij}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{2}(\partial_i v_j(\mathbf{r}, t) + \partial_j v_i(\mathbf{r}, t))$ lo shear rate tensor.

Infine lo stress tensor di rumore termico $\boldsymbol{\tau}(\mathbf{r}, t)$, che è dovuto alle fluttuazioni spontanee nel liquido ed è necessario per il movimento Browniano della particella, segue una distribuzione gaussiana di media nulla e, ignorando gli effetti della viscosità di volume in quanto approssimato il fluido come incomprimibile, obbedisce alla seguente relazione di fluttuazione-dissipazione

$$\langle \tau_{ij}(\mathbf{r}, t)\tau_{kl}(\mathbf{r}', t') \rangle = 2\eta_0 k_B T_0 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta(t - t')(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}). \quad (1.6)$$

Assumiamo inoltre che $\boldsymbol{\tau} = 0$ sulla superficie della particella \mathcal{S} [2].

L'eq. (1.1) è l'equazione di Stokes, valida per bassi numeri di Reynolds, che essendo un'equazione alle derivate parziali necessita delle condizioni al contorno sulla superficie della particella \mathcal{S} imposte dall'eq. (1.3) con le cosiddette condizioni standard di *no-slip-condition* e di *impenetrabilità*.

Nelle condizioni al contorno, la velocità della particella Browniana viene accoppiata alla dinamica del solvente tramite i vettori $\mathbf{V}(t)$ e $\boldsymbol{\Omega}(t)$. Questi ultimi evolvono nel tempo seguendo le seguenti equazioni di Newton

$$m\dot{\mathbf{V}}(t) = \mathbf{F}(t) + \mathbf{F}_e(t), \quad (1.7)$$

$$I\dot{\boldsymbol{\Omega}}(t) = \mathbf{T}(t) + \mathbf{T}_e(t), \quad (1.8)$$

dove m è la massa della particella, I il momento d'inerzia, $\mathbf{F}_e(t)$ e $\mathbf{T}_e(t)$ rispettivamente la risultante delle forze esterne e dei momenti delle forze esterne, che nella nostra trattazione assumeremo entrambi nulli, ed infine $\mathbf{F}(t)$ e $\mathbf{T}(t)$ rispettivamente la forza e il momento che il fluido esercita sulla particella. Questi ultimi si possono ricavare dal terzo principio della dinamica di azione-reazione andando a calcolare l'inverso della forza e del momento esercitati sul fluido

$$\mathbf{F}(t) = - \int_{\mathcal{V}} \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}, t) d^3r \stackrel{(\text{Gauss Theorem})}{=} - \int_{\mathcal{S}} \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n} d^2r, \quad (1.9)$$

$$\mathbf{T}(t) = - \int_{\mathcal{V}} \mathbf{r} \times \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}, t) d^3r \stackrel{(\text{Gauss Theorem})}{=} - \int_{\mathcal{S}} \mathbf{r} \times (\boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}, t) \cdot \mathbf{n}) d^2r, \quad (1.10)$$

dove \mathbf{n} è il versore uscente dal volume del fluido \mathcal{V} o equivalentemente il versore perpendicolare alla superficie della particella \mathcal{S} diretto verso l'interno ($\mathbf{n} = -\mathbf{e}_r$).

La forza e il momento che agiscono sulla particella possono essere scomposti in una componente sistematica che dipende linearmente dalla velocità (attrito) e una componente fluttuante (rumore termico)

$$\mathbf{F}(t) \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{F}_d(t) + \boldsymbol{\xi}^T(t), \quad (1.11)$$

$$\mathbf{T}(t) \stackrel{\text{def}}{=} \mathbf{T}_d(t) + \boldsymbol{\xi}^R(t). \quad (1.12)$$

Da notare che la parte sistematica non è deterministica in quanto la velocità, a sua volta, è composta da una parte media e una parte stocastica.

Andando a sostituire tali definizioni nelle eq. (1.7, 1.8) si ottengono le equazioni del moto Browniano nella formulazione di Langevin

$$m\dot{\mathbf{V}}(t) = \mathbf{F}_d(t) + \boldsymbol{\xi}^T(t) + \mathbf{F}_e(t), \quad (1.13)$$

$$I\dot{\boldsymbol{\Omega}}(t) = \mathbf{T}_d(t) + \boldsymbol{\xi}^R(t) + \mathbf{T}_e(t). \quad (1.14)$$

Andiamo a caratterizzare la componente sistematica e quella stocastica di forza e momento.

Nel limite Markoviano, in cui lo stato al tempo $t + dt$ dipende solamente da t , la forza sistematica consiste nella forza d'attrito di Stokes per la sfera, che si ricava dall'equazione di Stokes indipendente dal tempo (ovvero eq. (1.1) in cui si pone $\rho\partial_t\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = 0$). Si ottengono

$$\mathbf{F}_d(t) = -\zeta_0\mathbf{V}(t), \quad (1.15)$$

dove si definisce il coefficiente di attrito di Stokes come $\zeta_0 = 6\pi\eta_0 R_0$, e tramite ragionamenti analoghi per il momento

$$\mathbf{T}_d(t) = -\gamma_0\boldsymbol{\Omega}(t), \quad (1.16)$$

dove $\gamma_0 = 8\pi\eta_0 R_0^3$.

Da notare che l'uso di tale forza e momento d'attrito implicano l'assunzione che il moto sia stazionario. In seguito è possibile definire il tempo tipico del fluido, cioè il tempo che impiega la vorticità a diffondere, e quello della particella colloidale, ossia il tempo dopo il quale la sua velocità media è nulla, insieme alle rispettive frequenze caratteristiche

$$\tau_f \stackrel{\text{def}}{=} \frac{R_0^2}{\nu} \quad \omega_f \stackrel{\text{def}}{=} \frac{2\nu}{R_0^2}, \quad (1.17)$$

$$\tau_p \stackrel{\text{def}}{=} \frac{m}{\zeta_0} \quad \omega_p \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\zeta_0}{m}. \quad (1.18)$$

Il limite Markoviano vale solamente nel caso in cui $\tau_p \gg \tau_f$ quando il fluido è istantaneamente stazionario poiché la scala dei tempi, nella quale avvengono movimenti della particella, è così grande rispetto alla scala dei tempi alla quale si ridistribuisce il momento del fluido che, in seguito ad uno spostamento della particella, si può immaginare che il fluido reagisca istantaneamente.

Invece, nel caso in cui i tempi scala sono dello stesso ordine di grandezza $\tau_p \sim \tau_f$, il fluido impiega del tempo ad adattarsi ai movimenti della particella, quindi non si trova più in uno stato stazionario e va risolta l'equazione di Stokes dipendente dal tempo eq. (1.1). Nel caso generale la forza d'attrito al tempo $t + dt$ deve avere una dipendenza lineare dalla velocità della particella $\mathbf{V}(t)$ e, a priori, dipendere da tutti i tempi passati $t' < t + dt$. In modo analogo, il momento delle forze dipende linearmente dalla velocità angolare $\boldsymbol{\Omega}(t)$.

Si conclude che nel caso generale (General Langevin Equation):

$$\mathbf{F}_d(t) = - \int_{-\infty}^t \zeta(t-t')\mathbf{V}(t') dt', \quad (1.19)$$

$$\mathbf{T}_d(t) = - \int_{-\infty}^t \gamma(t-t')\boldsymbol{\Omega}(t') dt', \quad (1.20)$$

dove $\zeta(t)$ e $\gamma(t)$ prendono il nome di nucleo di memoria (memory kernel) e sono degli scalari positivi e simmetrici nel tempo [2].

Per quanto riguarda la componente fluttuante di rumore termico, è possibile, come dimostrato in [3], derivare una relazione di correlazione tra le forze stocastiche a partire dalle equazioni linearizzate della fluidodinamica espresse nello spazio delle frequenze (vedi eq. (3.9-3.14) e sezione 3.2 per maggiori dettagli). Si ottengono le seguenti relazioni:

$$\langle \boldsymbol{\xi}^T(t) \rangle = 0 \quad \forall t, \quad (1.21)$$

$$\langle \xi_i^T(t) \xi_j^T(t') \rangle = 2k_B T_0 \zeta(t-t') \delta_{ij}. \quad (1.22)$$

Nella teoria classica valida solamente nel limite Markoviano, quando si assume che il moto sia stazionario, il nucleo di memoria $\zeta(t)$ si riduce al solo termine costante pari al coefficiente di attrito di Stokes $\zeta_0 \delta(t-t')$ pertanto l'eq. (1.22) si semplifica nella

$$\langle \xi_i^T(t) \xi_j^T(t') \rangle = 2k_B T_0 \zeta_0 \delta_{ij} \delta(t-t'). \quad (1.23)$$

Fisicamente l'eq. (1.21) giustifica la condizione che il rumore termico sia una variabile gaussiana di media nulla e riflette l'assenza di una forza netta in una direzione specifica, mentre la relazione di fluttuazione-dissipazione eq. (1.23) implica che quando il tempo scala su cui evolve il fluido è molto più piccolo di quello della particella (limite Markoviano), c'è completa decorrelazione tra forze di rumore a due istanti di tempo differenti.

Relazioni analoghe valgono anche per la parte stocastica del momento delle forze in cui si sostituisce $T \rightarrow R$ e $\zeta \rightarrow \gamma$ nelle eq. (1.21, 1.22, 1.23).

Nel limite Markoviano è immediato stimare la funzione di autocorrelazione della velocità

$$\langle V_i(t) V_j(t') \rangle = \frac{k_B T_0}{m} \delta_{ij} e^{-\frac{\zeta_0}{m}|t-t'|}, \quad (1.24)$$

equivalente ad una riscrittura del teorema di equipartizione dell'energia. Quest'ultimo è un teorema generale valido in meccanica statistica per tutti i sistemi classici in equilibrio termico e stabilisce che ad ogni grado di libertà quadratico è associata un'energia pari a $\frac{1}{2}k_B T_0$.

Infatti ponendo $t' = 0$ e prendendo il limite $t \rightarrow 0$ otteniamo

$$\lim_{t \rightarrow 0} \langle \mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{V}(0) \rangle = \frac{3k_B T_0}{m}. \quad (1.25)$$

Infine, sempre nel limite Markoviano, è possibile unire l'interpretazione del moto Browniano di Einstein con quella di Langevin.

L'equazione di diffusione di Einstein, che ha trovato un'elegante soluzione del problema del moto Browniano di N particelle sospese in volume V in termini di concentrazione locale $C(\mathbf{r}, t)$ tramite la relazione

$$\partial_t C(\mathbf{r}, t) = D \nabla^2 C(\mathbf{r}, t), \quad (1.26)$$

dove D è il coefficiente di diffusione, si collega con l'equazione dinamica di una particella colloidale di Langevin tramite un'importante relazione che lega la fluttuazione della posizione all'energia termica $k_B T_0$:

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6} \frac{dMSD(t)}{dt} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [\mathbf{X}(t) - \mathbf{X}(0)]^2 \rangle}{6t} = \frac{k_B T_0}{\zeta_0}. \quad (1.27)$$

L'equazione è detta relazione di Stokes-Einstein e permette di stimare il coefficiente di diffusione della particella Browniana a partire dallo spostamento quadratico medio (Mean Square Displacement).

1.2 Moto Browniano caldo

Nel caso del moto Browniano caldo [4], abbiamo il problema analogo al precedente, in cui una particella colloidale di dimensioni microscopiche è sospesa in un fluido, dove però essa è mantenuta ad una temperatura più elevata di quella ambientale, ossia della temperatura del fluido all'infinito ($T_P > T_0$). Questa differenza di temperatura determina un flusso di calore e di conseguenza il sistema non si trova all'equilibrio termodinamico.

Il problema è di rilevanza scientifica sia dal punto di vista sperimentale che teorico:

- Mentre in molte applicazioni il riscaldamento della particella Browniana è un effetto collaterale non intenzionale, c'è un numero crescente di tecniche emergenti che sfruttano il riscaldamento sia in campo medico/chirurgico [5, 6] che per esperimenti di rilevamento e tracciamento di particelle fototermiche [7, 8] e spettroscopia di correlazione ("PhoCS") [9, 10]. Queste ultime tecniche laser sviluppate recentemente, risultano inoltre complementari e/o addirittura sostitutive alle tradizionali tecniche di fluorescenza [11], ampiamente utilizzate in esperimenti in campo fluidodinamico ma non sempre di facile utilizzo. Nell'impiego di tali tecniche laser il riscaldamento delle particelle è fondamentale quindi, per interpretare al meglio i risultati sperimentali e per migliorare gli esperimenti e le tecniche, è necessario sviluppare la teoria che descrive tale fenomeno.
- Anche il moto Browniano caldo, come quello isoterma, costituisce un problema di elevato interesse teorico in quanto è di risoluzione relativamente facile rispetto a sistemi più complessi ed è usato per formulare e testare nuove teorie della meccanica statistica, spesso generalizzabili a sistemi complicati. In questo caso, il moto Browniano caldo può essere pensato come un esempio di sistema a contatto con un bagno non isoterma, quindi il suo studio potrebbe portare a sviluppare nuove teorie sui sistemi lontani dall'equilibrio termodinamico.

Nelle seguenti discussioni, prenderemo in esame la stessa particella colloidale sferica di raggio R_0 e massa m vista nel problema isoterma in quanto la sua simmetria permette di facilitare la trattazione del sistema e di conseguenza la risoluzione delle equazioni. Inoltre ci restringiamo al caso ideale in cui consideriamo la particella riscaldata sufficientemente piccola e con scala temporale di osservazione tale che effetti termoforetici e convettivi possano essere trascurati. In prima analisi, finché non verrà specificato il contrario, ci limiteremo a considerare il fluido in cui la particella è sospesa incompressibile di densità costante ρ .

Il campo di temperatura del fluido $T(\mathbf{r})$ definito nel volume \mathcal{V} esterno alla particella, decade radialmente attorno al colloide e, a causa della simmetria del sistema, dipende solamente dalla coordinata radiale e non da quelle angolari, ovvero $T(\mathbf{r}) = T(r)$.

Sperimentalmente è stato verificato che la viscosità di un fluido dipende dalla sua temperatura $\eta = \eta(T)$ ed esistono varie formule fenomenologiche che parametrizzano i dati empirici per vari fluidi che hanno comportamenti differenti. Ad esempio, la formula di Vogel-Fulcher

$$\eta(T) = \eta_\infty e^{\frac{A}{T-T_{VF}}}, \quad (1.28)$$

dove η_∞ , A e T_{VF} sono parametri sperimentali, è una delle relazioni empiriche più usate e parametrizza bene la viscosità dell'acqua al variare della temperatura.

In questo modo si vede che, analogamente a quanto succede per la temperatura, vi è un gradiente di viscosità attorno alla particella calda che dipende dalla sola coordinata radiale $\eta = \eta(T(r)) = \eta(r)$.

Le equazioni della fluidodinamica proposte nei seguenti capitoli risultano risolvibili analiticamente solo nel caso in cui la viscosità del fluido sia costante e non abbia un profilo radiale attorno alla particella, in caso contrario bisogna ricorrere a metodi numerici approssimati come il differential shell method [12]. Si può comunque osservare che, approssimando la viscosità con $\eta = \eta_0$, dove η_0 è la viscosità del fluido a temperatura T_0 , si ottengono gli stessi risultati dei metodi approssimati a meno di correzioni di ordine $o(\Delta T/T_0)$ o equivalentemente $\mathcal{O}((\Delta T/T_0)^2)$. Per tale ragione ci limiteremo al caso idealizzato in cui la viscosità del fluido è costante in tutto il volume \mathcal{V} .

Per determinare il campo di temperatura del fluido che circonda la particella calda bisogna andare a risolvere l'equazione del calore.

In modo analogo a quanto fatto per la definizione dello stress tensor, dove abbiamo assunto una dipendenza lineare dallo shear rate tensor eq. (1.5), definiamo il flusso di calore \mathbf{J}_q , che costituisce il modo in cui l'energia termica viene trasportata da regioni di temperatura più alta a regioni di temperatura più bassa, tramite una relazione fenomenologica in modo tale che dipenda linearmente dal gradiente di temperatura. In letteratura tale relazione prende il nome di legge di Fourier

$$\mathbf{J}_q = -\kappa \nabla T, \quad (1.29)$$

dove il coefficiente di proporzionalità positivo κ è detto conducibilità termica e il segno meno indica che il calore si muove dalle regioni calde verso quelle fredde.

Generalizzando quando già visto per la viscosità, si osserva che i coefficienti di trasporto solitamente dipendono dalla temperatura del fluido, ossia in questo caso $\kappa = \kappa(T)$. In particolare, sperimentalmente, il flusso di calore spesso risulta

$$\mathbf{J}_q \propto \nabla \frac{1}{T} \propto \frac{\nabla T}{T^2}, \quad (1.30)$$

ne consegue che, per mantenere la forma della legge di Fourier, è possibile assorbire il fattore $1/T^2$ nella conducibilità termica che in generale risulta $\kappa(T) \propto 1/T^2$. Nel nostro modello ideale però ci limiteremo per semplicità a considerare la conducibilità termica costante $\kappa = \kappa_0$ per le stesse motivazioni indicate sopra quando abbiamo scelto di prendere $\eta = \eta_0$.

Con tale assunzione, l'equazione delle temperatura è

$$\partial_t T + \mathbf{v} \cdot \nabla T = \frac{\kappa_0}{\rho c_P} \nabla^2 T - \frac{T}{\rho c_V} \frac{\alpha_P}{\chi_T} \nabla \cdot \mathbf{v} + \frac{\dot{q}}{\rho c_P}, \quad (1.31)$$

dove c_P e c_V sono i calori specifici rispettivamente a pressione e volume costante, α_P è il coefficiente di espansione termica calcolato a pressione costante, χ_T è coefficiente di comprimibilità a temperatura costante ed infine $\dot{q} = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{\Gamma}$ è il rate di calore dissipato per via meccanica per unità di volume.

Vengono fatte le seguenti ipotesi:

1. Stazionarietà: il calore si diffonde molto più velocemente delle particelle colloidali, in termini di grandezze fisiche significa che i tempi scala tipici della diffusione del calore risultano essere molto minori del tempo tipico del moto del colloide o equivalentemente il coefficiente di diffusione del calore è molto maggiore del coefficiente di diffusione del colloide. Ci troviamo quindi in uno stato non-isoterma stazionario in cui la particella colloidale è circondata in ogni istante da un alone caldo di simmetria sferica. Il termine $\partial_t T$ è quindi trascurabile.
2. Convezione del calore trascurabile: come descritto nell'introduzione, dimensioni e tempi tipici del sistema in esame sono tali che fenomeni termoforetici e convettivi risultano in prima approssimazione trascurabili. Il fattore $\mathbf{v} \cdot \nabla T$ può essere ignorato.
3. Le variazioni di temperatura dovute al lavoro meccanico sono trascurabili: il termine associato alla variazione di volume del fluido $-\frac{T}{\rho c_V} \frac{\alpha_P}{\chi_T} \nabla \cdot \mathbf{v}$ è nullo se il fluido è incomprimibile ed inoltre è spesso trascurabile anche nel caso comprimibile in seguito ad analisi dimensionale.
4. Rate di calore dissipato per via meccanico trascurabile: $\frac{\dot{q}}{\rho c_P}$ è irrilevante.

Da notare che nelle varie ipotesi si definiscono i vari termini trascurabili rispetto al termine diffusivo $\frac{\kappa_0}{\rho c_P} \nabla^2 T$ che sotto le nostre ipotesi risulta essere il termine dominante che "sopravvive". Ne consegue che per determinare il profilo della temperatura $T(r)$, bisogna risolvere l'equazione di Laplace con le dovute condizioni al contorno:

$$\nabla^2 T(r) = 0 \quad (1.32)$$

Si può dimostrare sperimentalmente e tramite simulazioni numeriche [13] che, a causa della resistenza termica interfacciale su scale nanometriche, vi è una forte differenza tra la temperatura della particella (T_P) e la temperatura del fluido a contatto con la superficie della particella (T_C), ovvero $T_P > T_C$.

Le condizioni al contorno del volume \mathcal{V} da considerare per risolvere l'equazione della temperatura sono quindi:

$$\begin{cases} T(r = R_0) = T_C \\ T(r \rightarrow \infty) = T_0 \end{cases} \quad (1.33)$$

Risolvendo in coordinate polari e considerando che la temperatura dipende solamente dalla coordinata radiale, le eq. (1.32, 1.33) danno come soluzione:

$$T(r) = T_0 + \frac{R_0}{r} \Delta T, \quad (1.34)$$

dove $\Delta T \stackrel{\text{def}}{=} T_C - T_0$ è la differenza di temperatura che determina il flusso di calore.

Il sistema è descritto, come nel caso isoterma, da posizione e velocità del centro di massa della particella, dalla sua velocità angolare e dai campi di velocità e di stress del fluido.

Le equazioni idrodinamiche fluttuanti linearizzate che descrivono l'evoluzione della velocità del fluido eq. (1.1-1.3) e le equazioni di Langevin che descrivono l'evoluzione temporale del colloide eq. (1.13, 1.14), vanno però modificate per tener conto del gradiente di temperatura. Esse hanno la stessa forma del caso isoterma, quel che va cambiato è il rumore termico. Quest'ultimo sarà maggiore poiché alle fluttuazioni spontanee che avvengono a temperatura T_0 va considerato l'aumento di temperatura delle particelle di fluido e la conseguente maggiore mobilità. L'eq. (1.6) diventa semplicemente

$$\langle \tau_{ij}(\mathbf{r}, t) \tau_{kl}(\mathbf{r}', t') \rangle = 2\eta_0 k_B T(r) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t') (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}), \quad (1.35)$$

dove al posto della temperatura T_0 si va ad utilizzare il profilo di temperatura radiale $T(r)$ precedentemente stimato eq. (1.34).

Tale modifica influenzerà sia la forza di rumore termico $\boldsymbol{\xi}(t)$, che è la forza generata dallo stress stocastico $\boldsymbol{\tau}(\mathbf{r}, t)$, sia il termine fluttuante della velocità del fluido $\tilde{\mathbf{v}}(\mathbf{r}, t)$, in relazione con $\nabla \cdot \boldsymbol{\tau}(\mathbf{r}, t)$ nell'equazione di Stokes. Anche la forza sistematica proporzionale alla velocità subirà una trasformazione e quindi l'equazione di Newton, che determina la velocità del colloide $\dot{\mathbf{V}}(t)$, sarà governata da forze diverse al caso isoterma.

Intuitivamente, a causa dell'alone caldo che circonda la particella, si osserveranno maggiori fluttuazioni di posizione e velocità del colloide con un conseguente aumento della diffusività D rispetto al caso isoterma a temperatura T_0 .

Capitolo 2

Relazioni generalizzate

2.1 Temperature efficaci

Un primo approccio per provare a risolvere il problema nel limite Markoviano, è trattare la particella calda come una particella Browniana equivalente in equilibrio termico con il fluido con appropriati coefficienti di trasporto [4, 12, 14]. Viene infatti naturale trasformare le equazioni di Langevin del moto Browniano isoterma eq. (1.13, 1.15, 1.23) generalizzandole in un modello Markoviano completamente predittivo del moto Browniano caldo andando a sostituire alla temperatura di equilibrio T_0 una temperatura efficace T^X e al coefficiente di attrito di Stokes ζ_0 un coefficiente di attrito efficace ζ_{HBM}

$$\begin{aligned} m\dot{\mathbf{V}}(t) = -\zeta_0\mathbf{V}(t) + \boldsymbol{\xi}^T(t) &\mapsto m\dot{\mathbf{V}}(t) = -\zeta_{HBM}\mathbf{V}(t) + \boldsymbol{\xi}^T(t), \\ \zeta_0 = 6\pi\eta_0 R_0 &\mapsto \zeta_{HBM} = 6\pi\eta_{HBM} R_0, \\ \langle \xi_i^T(t)\xi_j^T(t') \rangle = 2k_B T_0 \zeta_0 \delta_{ij} \delta(t-t') &\mapsto \langle \xi_i^T(t)\xi_j^T(t') \rangle = 2k_B T^X \zeta_{HBM} \delta_{ij} \delta(t-t'). \end{aligned} \quad (2.1)$$

In altre parole, miriamo a stabilire una relazione generalizzata di fluttuazione-dissipazione di non equilibrio per il moto Browniano in un gradiente di temperatura radiale, in cui i parametri efficaci quantificano le fluttuazioni termiche e la diffusività della particella.

Nella nostra approssimazione di viscosità costante, è evidente che il coefficiente di attrito efficace è pari a quello della situazione di equilibrio

$$\eta_{HBM} = \eta_0 \longrightarrow \zeta_{HBM} = \zeta_0. \quad (2.2)$$

Il compito rimanente è quello di calcolare, dal profilo di temperatura $T(r)$, la temperatura effettiva appropriata T^X che tiene conto dello spettro modificato delle forze termiche in prossimità della particella.

Nei passaggi seguenti, proponiamo una derivazione euristica della temperatura efficace T^X a partire da ragionamenti termodinamici.

Il moto Browniano può essere inteso come un bilancio tra flussi energetici antagonisti. L'energia è continuamente trasferita dal solvente alla particella e viceversa, cioè trasformata da energia termica a cinetica e viceversa.

All'equilibrio infatti, per la prima legge della termodinamica, il tasso di energia cinetica trasferita alla particella è compensato in media con il flusso di calore dissipato dalle forze viscosive

$$\langle \dot{W}_p \rangle = - \int_V \dot{q}(\mathbf{r}, t) d^3r, \quad (2.3)$$

dove $\dot{q}(\mathbf{r}, t) = \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}, t) : \boldsymbol{\Gamma}(\mathbf{r}, t) = 2\eta_0 \boldsymbol{\Gamma}(\mathbf{r}, t) : \boldsymbol{\Gamma}(\mathbf{r}, t)$ è il tasso di calore dissipato per via meccanica per unità di volume, mentre $\langle \dot{W}_p \rangle$ è la media della derivata temporale dell'energia cinetica della particella.

Si definisce inoltre il tasso di produzione di entropia del fluido \dot{S}_f come

$$\dot{S}_f(\mathbf{r}, t) = \int_{\mathcal{V}} \frac{\dot{q}(\mathbf{r}, t)}{T_0} d^3r = \frac{1}{T_0} \int_{\mathcal{V}} \dot{q}(\mathbf{r}, t) d^3r, \quad (2.4)$$

$$\dot{S}_f(\mathbf{r}, t) \stackrel{(2.3)}{=} -\frac{\langle \dot{W}_p \rangle}{T_0} = -\dot{S}_p(\mathbf{r}, t), \quad (2.5)$$

cosicché viene rispettata anche la seconda legge della termodinamica perché l'entropia del sistema fluido più particella è costante nel tempo in quanto $\dot{S}_{tot} = 0$.

Nel caso del moto Browniano caldo il flusso di calore totale è dato da due contributi:

- il primo termine \dot{q}_{hot} è il flusso continuo di calore che va dalla particella calda al liquido freddo a causa del gradiente di temperatura e porta costantemente il sistema fuori equilibrio.
- il secondo \dot{q} è un piccolo eccesso che denota il flusso dovuto alle forze viscosive presenti anche nel caso isoterma all'equilibrio.

Solamente il piccolo apporto del secondo termine entra nel bilancio di energia ed entropia.

Ricordando che la temperatura ha un profilo che dipende dalla coordinata radiale e pertanto non può uscire dall'integrale dell'eq. (2.4), il tasso di produzione di entropia del fluido è

$$\dot{S}_f(\mathbf{r}, t) = \int_{\mathcal{V}} \frac{\dot{q}(\mathbf{r}, t)}{T(r)} d^3r. \quad (2.6)$$

Nel caso di non equilibrio, l'equazione di bilancio entropico eq. (2.5) deve essere ancora valido utilizzando però una temperatura efficace T^X , ossia

$$\dot{S}_f(\mathbf{r}, t) = -\frac{\langle \dot{W}_p \rangle}{T^X} = -\dot{S}_p(\mathbf{r}, t). \quad (2.7)$$

Confrontando le eq. (2.6, 2.7), si riesce così a definire la temperatura efficace:

$$\begin{aligned} T^X &= \frac{\int_{\mathcal{V}} \dot{q}(\mathbf{r}, t) d^3r}{\int_{\mathcal{V}} \frac{\dot{q}(\mathbf{r}, t)}{T(r)} d^3r} \\ &\stackrel{(1.34)}{=} \frac{\int_{\mathcal{V}} [\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T] : [\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T] d^3r}{\int_{\mathcal{V}} \frac{[\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T] : [\nabla \mathbf{v} + (\nabla \mathbf{v})^T]}{T_0 + \frac{\Delta T R_0}{r}} d^3r} \\ &\stackrel{(\text{Stokes})}{=} T_0 + \frac{5}{12} \Delta T, \end{aligned} \quad (2.8)$$

dove nel primo passaggio abbiamo usato la definizione di \dot{q} , semplificando la viscosità costante η_0 e sostituito $T(r)$ con il profilo di temperatura trovata nell'eq. (1.34), mentre nel secondo passaggio abbiamo utilizzato il campo di velocità standard che si può trovare risolvendo l'equazione di Stokes indipendente dal tempo per una sfera che trasla a velocità $\mathbf{V}(t)$, ovvero

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}, t) = -\frac{3}{4}[\mathbf{V}(t) + \mathbf{e}_r(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{e}_r)] \frac{R_0}{r} - \frac{1}{4}[\mathbf{V}(t) - 3\mathbf{e}_r(\mathbf{V}(t) \cdot \mathbf{e}_r)] \frac{R_0^3}{r^3}. \quad (2.9)$$

Ragionamento simile vale anche per i gradi di libertà rotazionali e le relative equazioni eq. (1.14, 1.16, 1.23) dove, con passaggi equivalenti, si definisce la temperatura efficace T^Θ

$$T^\Theta = T_0 + \frac{3}{4} \Delta T. \quad (2.10)$$

Le temperature T^X e T^Θ sono dette temperature efficaci "posizionali" perché inerenti ai gradi di libertà relativi alla posizione della particella colloidale, rispettivamente la coordinata traslazionale

nella direzione X e la coordinata rotazionale attorno all'angolo Θ . Si può pensare alle temperature efficaci definite dalle eq. (2.8, 2.10) come le temperature di equilibrio di un sistema fittizio in cui la particella Browniana esibisce lo stesso comportamento di diffusione della particella calda, vale a dire lo stesso spostamento quadratico medio nel tempo.

È pertanto possibile descrivere il sistema con una relazione di Stokes-Einstein eq. (1.27) generalizzata

$$D_{HBM}\zeta_{HBM} = k_B T^X \longrightarrow D_{HBM} = \frac{k_B T^X}{6\pi\eta_0 R_0}, \quad (2.11)$$

utile per verificare la teoria misurando sperimentalmente il coefficiente di diffusione della particella calda D_{HBM} .

Similmente vorremmo generalizzare la relazione del teorema di equipartizione dell'energia eq. (1.25), considerando nuovamente un sistema fittizio all'equilibrio ad un adeguata temperatura efficace

$$\left\langle \frac{1}{2} m \mathbf{V}^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T^V, \quad (2.12)$$

$$\left\langle \frac{1}{2} I \boldsymbol{\Omega}^2 \right\rangle = \frac{3}{2} k_B T^\Omega, \quad (2.13)$$

dove le T^V e T^Ω sono legate alla correlazione della velocità della particella, rispettivamente $\lim_{t \rightarrow 0} \langle \mathbf{V}(t) - \mathbf{V}(0) \rangle$ e $\lim_{t \rightarrow 0} \langle \boldsymbol{\Omega}(t) - \boldsymbol{\Omega}(0) \rangle$, e non più ai gradi di libertà posizionali. Dobbiamo quindi definire altre due temperature efficaci, chiamate temperature efficaci "cinetiche" legate ai gradi di libertà relativi alla velocità di traslazione $\mathbf{V}(t)$ e alla velocità angolare $\boldsymbol{\Omega}(t)$ della particella.

Queste ultime risultano essere maggiori delle corrispettive temperature "posizionali" perché in modo euristico possiamo pensare che la velocità del colloide è generata dalle collisioni con le molecole di solvente in prossimità della particella Browniana, che sono ad una temperatura prossima a T_C , più calde rispetto alla temperatura media del fluido. D'altra parte, per determinare la posizione della particella, è necessario considerare l'idrodinamica dell'intero volume di solvente \mathcal{V} , quindi una temperatura vicino alla media compresa tra la temperatura delle molecole prossime alla particella T_C e quella delle molecole all'infinito T_0 .

Risulta quindi

$$\begin{aligned} T_0 < T^X < T^V < T_C, \\ T_0 < T^\Theta < T^\Omega < T_C. \end{aligned} \quad (2.14)$$

2.2 Simulazioni numeriche

Per verificare quanto detto nella sezione precedente, sono state svolte, da altri gruppi di ricerca, delle simulazioni di dinamica molecolare che permettono di avere pieno controllo sulle condizioni microscopiche e risultano meno complicate e costose di analoghi esperimenti pratici. In questa sezione esponiamo un riassunto dei lavori [13, 14].

In particolare è stata simulata una nanoparticella cristallina Browniana sospesa in un liquido, entrambi composti di atomi legati da un potenziale di Lennard-Jones che è il più noto e utilizzato potenziale empirico per descrivere l'interazione intermolecolare senza ricorrere alla meccanica quantistica:

$$U(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\delta}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\delta}{r} \right)^6 \right]. \quad (2.15)$$

Il termine $-(\delta/r)^6$ è attrattivo, domina su distanze di separazione grandi e origina le forze di Van der Waals (forze dipolo-dipolo indotto), mentre $(\delta/r)^{12}$ è repulsivo ed agisce sulle corte distanze a causa della sovrapposizione elettronica delle particelle.

Gli atomi che compongono la particella sono inoltre legati da un potenziale FENE che è un modello utilizzato per descrivere il comportamento elastico di catene molecolari cristalline

$$U(r) = -\frac{1}{2} k R^2 \log \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right]. \quad (2.16)$$

Allo scopo di raggiungere la situazione fuori equilibrio statica studiata nel problema teorico, si fa uso di due termostati:

1. Si portano gli atomi che compongono la particella a temperatura T_P riscaldando le loro velocità ad ogni passo temporale. In altre parole, ogni volta che il sistema evolve si fissa l'energia cinetica e di conseguenza la temperatura delle particelle che compongono il colloide. In questo modo, ad ogni evoluzione si immette energia per genera una ΔT e si porta il sistema fuori equilibrio.
2. Analogamente modificando la velocità, si fissa a T_0 la temperatura degli atomi del fluido che giacciono nel bordo della cella di simulazione. Si utilizza un secondo termostato perché il sistema si trova lontano dall'equilibrio e, essendo costituito da una cella di simulazione di dimensioni limitate, il calore continua a diffondersi nel fluido senza mai raggiungere una condizione statica. Invece aggiungendo questa condizione al bordo si riesce a simulare un sistema fuori equilibrio e statico.

Da notare inoltre che con il fluido ottenuto con il potenziale di L-J si ha una compressibilità finita e quindi l'idealizzazione fatta di fluido incompressibile non è valida.

Sappiamo che le misure differiranno da quelle teoriche studiate a causa sia di termini dovuti alle onde di pressione che a correzioni dovute ai coefficiente di trasporto dipendenti dalla temperatura ma, ciononostante, grazie alle simulazioni, si ha una conferma macroscopica di quanto studiato sulle temperature efficaci.

Dopo aver fatto evolvere il sistema con piccoli passi temporali, vengono misurate le correlazioni tra velocità e posizioni al fine di poter stimare le temperature efficaci tramite le relazioni inverse delle equazioni generalizzate di Stokes-Einstein eq. (2.11) e del teorema di equipartizione eq. (2.12, 2.13). In particolare, nelle simulazioni degli articoli citati, sono state ricavate le due temperature efficaci T^X e T^V che descrivono il moto Browniano caldo traslazionale. In seguito una sintesi dei risultati ottenuti:

- T^X è legata alla variabile posizione traslazionale. Le posizioni infatti hanno una distribuzione di Boltzmann centrata alla temperatura T^X in presenza di un potenziale esterno $U(\mathbf{x})$. Questa temperatura è quella che compare nella relazione di Stokes-Einstein generalizzata ed è quindi correlata al coefficiente di diffusione, che dipende dallo spostamento quadratico medio MSD (mean square displacement), ovvero dalla posizione.

In formule

$$D_{HBM} = \frac{k_B T^X}{\zeta_{HBM}} \quad \text{e} \quad \mathcal{P}(\mathbf{r}) \sim e^{-\frac{U(\mathbf{x})}{k_B T^X}}. \quad (2.17)$$

- T^V è legata alla velocità e quindi al momento lineare di traslazione. I momenti sono distribuiti secondo una distribuzione di Maxwell di temperatura T^V . Infine, essendo legata al momento, questa temperatura è utilizzata nella generalizzazione del teorema di equipartizione per stimare l'energia cinetica.

Ovvero

$$\langle \mathbf{V}(t) \rangle^2 = \frac{3k_B T^V}{m} \quad \text{e} \quad \mathcal{P}(\mathbf{V}) \sim e^{-\frac{m\mathbf{V}^2}{2k_B T^V}}. \quad (2.18)$$

- Come dimostrato precedentemente in maniera euristica, la temperatura relativa alla posizione è minore di quella legata alla velocità $T^X < T^V$.
- Le due temperature si manifestano su scale temporali differenti: nel limite di tempi corti (alte frequenze) il sistema è correlato alla temperatura T^V , mentre per tempi lunghi (basse frequenze) si rivela la T^X . Si può pensare infatti che la temperatura su tempi corti determina l'energia cinetica, mentre su scale lunghe è legata alla diffusione e alla risposta a perturbazioni esterne.

Ovviamente si otterrebbero conclusioni analoghe per le temperature efficaci relative ai gradi di libertà rotazionali T^Θ e T^Ω nel momento in cui andassimo a generalizzare l'equazione di Stokes-Einstein ed il teorema di equipartizione e procedessimo simulando il sistema per le rotazioni della particella.

Si conclude che nel limite Markoviano la diffusione della particella calda è governata dalle temperature posizionali T^X e T^Θ e dalle temperature efficaci cinetiche T^V e T^Ω .

Capitolo 3

Temperatura di rumore $\mathcal{T}(\omega)$

3.1 Premessa

La caratterizzazione del moto Browniano caldo, tramite temperature e coefficienti di trasporto efficaci, è utile per avere una prima descrizione quantitativa del fenomeno, aspetto fondamentale per scopi pratici. Infatti, anche se questi parametri possono essere visti come quantità fenomenologiche che vengono utilizzate per semplificare le dinamiche sottostanti, tuttavia possono essere stimati analiticamente a partire dalle equazioni della fluidodinamica. Il costo da pagare con tale approccio è una perdita di universalità della teoria nei confronti di quella sviluppata per il moto Browniano isoterma all'equilibrio. Nello specifico tale descrizione presenta i seguenti limiti:

1. Vale solamente nel limite Markoviano, ovvero nel limite di tempi lunghi e frequenze tendenti a zero, e non nel caso generico in cui lo stato futuro del sistema dipenda da tutti i tempi passati.
2. Non esiste un'unica temperatura efficace, nel caso trattato della particella sferica ne abbiamo addirittura quattro diverse relative al grado di libertà in esame.

In questo capitolo mostreremo come superare queste limitazioni, andando a ricavare le GLE e la relazione di fluttuazione-dissipazione per le forze stocastiche nel limite non Markoviano per il colloide sferico caldo [1, 15, 16].

Il punto centrale della teoria è che la temperatura di rumore termico varia in funzione della frequenza. In modo intuitivo, utilizzando la frequenza caratteristica del fluido definita nell'eq. (1.17), quando la particella colloidale oscilla con frequenza tendente a zero ($\omega \ll \omega_f$), essa scambia momento con un grande volume di fluido dato che la vorticità ha tempo per diffondere fino ai bordi di \mathcal{V} . In questo caso quindi la temperatura di rumore sarà vicina alla temperatura media del fluido compresa tra T_C e T_0 . Viceversa, quando la particella Browniana ha frequenza tendente a infinito ($\omega \gg \omega_f$), la vorticità riesce a diffondere solamente a piccole distanze quindi si considera una zona limitata di fluido vicina alla superficie della particella \mathcal{S} . In questa circostanza la temperatura di rumore sarà prossima a T_C .

Quindi tutta la teoria sarà sviluppata in funzione della frequenza ω e non più del tempo t . Innanzitutto, come primo passaggio, è necessario trasformare tutte le equazioni che descrivono fluido e colloide Browniano passando dal dominio dei tempi alla rappresentazione in frequenza tramite la trasformata di Fourier, definita per una generica funzione g nel seguente modo

$$g(\omega) \stackrel{\text{def}}{=} \int_{-\infty}^{+\infty} g(t) e^{i\omega t} dt \quad (\text{Fourier transform}), \quad (3.1)$$

$$g^+(\omega) \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{+\infty} g(t) e^{i\omega t} dt \quad (\text{half-Fourier transform}), \quad (3.2)$$

$$g(t) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} g(\omega) e^{-i\omega t} d\omega \quad (\text{anti-Fourier transform}). \quad (3.3)$$

3.2 Fluido incompressibile

Nei seguenti passaggi ci limitiamo ad analizzare il moto traslazionale ma ragionamenti analoghi sono validi anche per quello rotazionale.

Esprimiamo nel dominio delle frequenze l'equazione generalizzata di Langevin eq. (1.13, 1.19)

$$-i\omega m \mathbf{V}(\omega) = -\zeta^+(\omega) \mathbf{V}(\omega) + \boldsymbol{\xi}^T(\omega) + \mathbf{F}_e(\omega) \quad (3.4)$$

che può essere riscritta come

$$-i\omega m \mathbf{V}(\omega) = \mathbf{f}(\omega) + \tilde{\mathbf{f}}(\omega) + \mathbf{F}_e(\omega). \quad (3.5)$$

Infatti la velocità della particella, legata a quella del fluido dalle condizioni al contorno eq. (1.3) che sono analoghe anche nello spazio delle frequenze, può essere suddivisa, similmente a quanto fatto per i campi idrodinamici nell'eq. (1.4), in una componente media e una fluttuante

$$\mathbf{V}(\omega) = \langle \mathbf{V}(\omega) \rangle + \tilde{\mathbf{V}}(\omega) \quad (3.6)$$

Allora anche la forza idrodinamica esercitata dal fluido sulla particella può essere scomposta in una parte deterministica $\mathbf{f}(\omega)$ e una stocastica $\tilde{\mathbf{f}}(\omega)$ con

$$\mathbf{f}(\omega) \stackrel{\text{def}}{=} -\zeta^+(\omega) \langle \mathbf{V}(\omega) \rangle, \quad (3.7)$$

$$\tilde{\mathbf{f}}(\omega) \stackrel{\text{def}}{=} -\zeta^+(\omega) \tilde{\mathbf{V}}(\omega) + \boldsymbol{\xi}^T(\omega). \quad (3.8)$$

Come già osservato nella sezione 1.1, la componente sistematica della forza, ovvero la forza d'attrito, non è deterministica bensì è composta da una parte media proporzionale alla velocità media del colloide $\langle \mathbf{V} \rangle$ e una fluttuante proporzionale alla velocità stocastica $\tilde{\mathbf{V}}$.

Queste due forze sono rispettivamente la forza d'attrito esercitata dal campo deterministico $\mathbf{u} \equiv \langle \mathbf{v}^T \rangle$ e la forza fluttuante prodotta dal campo stocastico $\tilde{\mathbf{u}} \equiv \mathbf{v}^T - \langle \mathbf{v}^T \rangle = \tilde{\mathbf{v}}^T$. Questi campi sono descritti nello spazio delle frequenze dalle trasformate di Fourier delle equazioni linearizzate della fluidodinamica fluttuante per la particella calda eq. (1.1-1.3) suddivise in due set, grazie alla linearità delle equazioni:

$$-i\omega \rho \mathbf{u}(\mathbf{r}, \omega) - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}, \omega) = 0, \quad (3.9)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}, \omega) = 0, \quad (3.10)$$

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, \omega) = \langle \mathbf{V}(\omega) \rangle \quad \text{su } \mathcal{S}, \quad (3.11)$$

e

$$-i\omega \rho \tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, \omega) - \nabla \cdot \tilde{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{r}, \omega) = \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}(\mathbf{r}, \omega), \quad (3.12)$$

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, \omega) = 0, \quad (3.13)$$

$$\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, \omega) = \tilde{\mathbf{V}}(\omega) \quad \text{su } \mathcal{S}. \quad (3.14)$$

Rispettivamente il primo set di equazioni è riferito ai campi idrodinamici deterministici $(\mathbf{u}, p, \boldsymbol{\sigma})$ mentre il secondo a quelli fluttuanti $(\tilde{\mathbf{u}}, \tilde{p}, \tilde{\boldsymbol{\sigma}}, \tilde{\boldsymbol{\tau}})$. Da notare che nelle condizioni al contorno non compare la velocità angolare $\boldsymbol{\Omega}$ perché stiamo descrivendo solamente i gradi di libertà traslazionali.

Siamo adesso in grado di analizzare il rumore di Langevin $\boldsymbol{\xi}^T$: prima andremo a determinare un'espressione per il coefficiente di attrito $\zeta(\omega)$, poi mostreremo che $\boldsymbol{\xi}^T$ è una variabile gaussiana con media nulla ed infine ricaveremo una relazione di fluttuazione-dissipazione generalizzata collegando la correlazione del rumore $\langle \xi_i(\omega) \xi_j^*(\omega) \rangle$ con il coefficiente di attrito $\zeta(\omega)$.

Siccome il memory kernel $\zeta(t)$ in generale è reale e simmetrico nel tempo, segue immediatamente che

$$\zeta(\omega) = \zeta^+(\omega) + \zeta^{+*}(\omega). \quad (3.15)$$

Partiamo calcolando il doppio dell'energia dissipata dalla particella in moto a velocità $\langle \mathbf{V}(\omega) \rangle$:

$$\begin{aligned}
\zeta(\omega)\delta_{ij}\langle V_i(\omega)\rangle\langle V_j^*(\omega)\rangle &= \zeta(\omega)\langle V_i(\omega)\rangle\langle V_i^*(\omega)\rangle \\
&\stackrel{(3.15)}{=} [\zeta^+(\omega) + \zeta^{+*}(\omega)]\langle V_i(\omega)\rangle\langle V_i^*(\omega)\rangle \\
&\stackrel{(3.7)}{=} -[f_i(\omega)\langle V_i^*(\omega)\rangle + f_i^*(\omega)\langle V_i(\omega)\rangle] \\
&\stackrel{(1.9)}{=} \langle V_i^*(\omega)\rangle \int_{\mathcal{S}} \sigma_{ij}(\mathbf{r}, \omega) n_j d^2r + \langle V_i(\omega)\rangle \int_{\mathcal{S}} \sigma_{ij}^*(\mathbf{r}, \omega) n_j d^2r \\
&\stackrel{(3.11)}{=} \int_{\mathcal{S}} u_i^*(\mathbf{r}, \omega) \sigma_{ij}(\mathbf{r}, \omega) n_j d^2r + \int_{\mathcal{S}} u_i(\mathbf{r}, \omega) \sigma_{ij}^*(\mathbf{r}, \omega) n_j d^2r \\
&\stackrel{(\text{Gauss})}{\text{Th.}} \int_{\mathcal{V}} \partial_j(u_i^* \sigma_{ij})(\mathbf{r}, \omega) d^3r + \int_{\mathcal{V}} \partial_j(u_i \sigma_{ij}^*)(\mathbf{r}, \omega) d^3r \\
&\stackrel{(\text{chain})}{\text{rule}} \int_{\mathcal{V}} (u_i^* \partial_j \sigma_{ij} + \sigma_{ij} \partial_j u_i^* + u_i \partial_j \sigma_{ij}^* + \sigma_{ij}^* \partial_j u_i)(\mathbf{r}, \omega) d^3r \\
&\stackrel{(3.9)}{=} \int_{\mathcal{V}} (\sigma_{ij} \partial_j u_i^* + \sigma_{ij}^* \partial_j u_i)(\mathbf{r}, \omega) d^3r + \cancel{i\rho\omega \int_{\mathcal{V}} (-u_i^* u_i + u_i u_i^*)(\mathbf{r}, \omega) d^3r} \\
&\stackrel{(1.5)}{=} \int_{\mathcal{V}} ([-p\delta_{ij} + \eta_0(\partial_i u_j + \partial_j u_i)] \partial_j u_i^* + [-p^* \delta_{ij} + \eta_0(\partial_i u_j^* + \partial_j u_i^*)] \partial_j u_i)(\mathbf{r}, \omega) d^3r \\
&\stackrel{(3.10)}{=} \int_{\mathcal{V}} \eta_0(\partial_i u_j \partial_j u_i^* + \partial_j u_i \partial_j u_i^* + \partial_i u_j^* \partial_j u_i + \partial_j u_i^* \partial_j u_i)(\mathbf{r}, \omega) d^3r \\
&= 2 \int_{\mathcal{V}} \phi^T(\mathbf{r}, \omega) d^3r,
\end{aligned} \tag{3.16}$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo definito la funzione di dissipazione:

$$\phi^T(\mathbf{r}, \omega) \stackrel{\text{def}}{=} \eta_0(\partial_i u_j(\mathbf{r}, \omega) \partial_j u_i^*(\mathbf{r}, \omega) + \partial_i u_j(\mathbf{r}, \omega) \partial_i u_j^*(\mathbf{r}, \omega)) \tag{3.17}$$

o equivalentemente in notazione vettoriale

$$\phi^T(\mathbf{r}, \omega) \stackrel{\text{def}}{=} \eta_0(\nabla \mathbf{u}(\mathbf{r}, \omega) : (\nabla \mathbf{u}^*(\mathbf{r}, \omega))^T + \nabla \mathbf{u}(\mathbf{r}, \omega) : \nabla \mathbf{u}^*(\mathbf{r}, \omega)) \tag{3.18}$$

Procediamo considerando l'energia fornita dalla forza stocastica $\xi^T(\omega)$:

$$\begin{aligned}
\xi_i^T(\omega)\langle V_i(\omega)\rangle &\stackrel{(3.8)}{=} [\tilde{f}_i(\omega) + \zeta^+(\omega)\tilde{V}_i(\omega)]\langle V_i(\omega)\rangle \\
&\stackrel{(3.7)}{=} \tilde{f}_i(\omega)\langle V_i(\omega)\rangle - f_i(\omega)\tilde{V}_i(\omega) \\
&\stackrel{(1.9)}{=} -\langle V_i(\omega)\rangle \int_{\mathcal{S}} \tilde{\sigma}_{ij}(\mathbf{r}, \omega) n_j d^2r + \tilde{V}_i(\omega) \int_{\mathcal{S}} \sigma_{ij}(\mathbf{r}, \omega) n_j d^2r \\
&\stackrel{(3.11, 3.14)}{=} -\int_{\mathcal{S}} u_i(\mathbf{r}, \omega) \tilde{\sigma}_{ij}(\mathbf{r}, \omega) n_j d^2r + \int_{\mathcal{S}} \tilde{u}_i(\mathbf{r}, \omega) \sigma_{ij}(\mathbf{r}, \omega) n_j d^2r \\
&\stackrel{(\text{Gauss})}{\text{Th.}} -\int_{\mathcal{V}} \partial_j(u_i \tilde{\sigma}_{ij})(\mathbf{r}, \omega) d^3r + \int_{\mathcal{V}} \partial_j(\tilde{u}_i \sigma_{ij})(\mathbf{r}, \omega) d^3r \\
&\stackrel{(\text{chain})}{\text{rule}} \int_{\mathcal{V}} (-u_i \partial_j \tilde{\sigma}_{ij} - \tilde{\sigma}_{ij} \partial_j u_i + \tilde{u}_i \partial_j \sigma_{ij} + \sigma_{ij} \partial_j \tilde{u}_i)(\mathbf{r}, \omega) d^3r \\
&\stackrel{(3.9, 3.12)}{=} \int_{\mathcal{V}} (-\tilde{\sigma}_{ij} \partial_j u_i + \sigma_{ij} \partial_j \tilde{u}_i)(\mathbf{r}, \omega) d^3r + \int_{\mathcal{V}} u_i \partial_j \tau_{ij}(\mathbf{r}, \omega) d^3r \\
&\stackrel{(1.5)}{=} \int_{\mathcal{V}} ([\tilde{p}\delta_{ij} - 2\eta_0 \tilde{\Gamma}_{ij}] \partial_j u_i + [-p\delta_{ij} + 2\eta_0 \Gamma_{ij}] \partial_j \tilde{u}_i)(\mathbf{r}, \omega) d^3r + \int_{\mathcal{V}} (u_i \partial_j \tau_{ij})(\mathbf{r}, \omega) d^3r \\
&\stackrel{(3.10, 3.13)}{=} \eta_0 \int_{\mathcal{V}} (-\partial_i \tilde{u}_j \partial_j u_i + \partial_j \tilde{u}_i \partial_j u_i + \partial_i u_j \partial_j \tilde{u}_i + \partial_j u_i \partial_j \tilde{u}_i)(\mathbf{r}, \omega) d^3r + \int_{\mathcal{V}} (u_i \partial_j \tau_{ij})(\mathbf{r}, \omega) d^3r \\
&\stackrel{(\tau=0)}{\text{su } \mathcal{S}} \int_{\mathcal{S}} u_i(\mathbf{r}, \omega) \tau_{ij}(\mathbf{r}, \omega) n_j d^2r - \int_{\mathcal{V}} \tau_{ij}(\mathbf{r}, \omega) \partial_j u_i(\mathbf{r}, \omega) d^3r.
\end{aligned} \tag{3.19}$$

Il risultato mostra che la distribuzione di $\boldsymbol{\xi}^T(\omega)$ è gaussiana di media nulla in quanto dipende da un integrale composto da una parte deterministica $\nabla \mathbf{u}$ moltiplicata per il tensore $\boldsymbol{\tau}$ che, per come è stato definito eq. (1.35), è una variabile gaussiana di media pari a zero.

Utilizzando la trasformata di Fourier dell'eq. (1.35) ovvero

$$\langle \tau_{ij}(\mathbf{r}, \omega) \tau_{kl}(\mathbf{r}', \omega') \rangle = 2\eta_0 k_B T(r) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(\omega + \omega') (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}), \quad (3.20)$$

e ricordando che per le proprietà della trasformata di Fourier vale $\tau_{kl}^*(\mathbf{r}', \omega') = \tau_{kl}(\mathbf{r}', -\omega')$, valutiamo la correlazione della forza di rumore termico:

$$\begin{aligned} \langle \xi_i^T(\omega) \xi_j^{T*}(\omega') \rangle \langle V_i(\omega) \rangle \langle V_j^*(\omega') \rangle &= \int_{\mathcal{V}} d^3 r' \int_{\mathcal{V}} d^3 r \langle \tau_{ij}(\mathbf{r}, \omega) \tau_{kl}^*(\mathbf{r}', \omega') \rangle \partial_j u_i(\mathbf{r}, \omega) \partial_l u_k^*(\mathbf{r}', \omega') \\ &\stackrel{(3.20)}{=} \int_{\mathcal{V}} d^3 r' \int_{\mathcal{V}} d^3 r 2\eta_0 k_B T(r) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(\omega - \omega') (\delta_{ik} \delta_{jl} + \delta_{il} \delta_{jk}) \partial_j u_i(\mathbf{r}, \omega) \partial_l u_k^*(\mathbf{r}', \omega') \\ &\stackrel{(\text{property})}{=} 2k_B \delta(\omega - \omega') \int_{\mathcal{V}} T(r) \eta_0 (\partial_j u_i(\mathbf{r}, \omega) \partial_j u_i^*(\mathbf{r}, \omega) + \partial_j u_i(\mathbf{r}, \omega) \partial_i u_j^*(\mathbf{r}, \omega)) d^3 r \\ &\stackrel{(3.17)}{=} 2k_B \delta(\omega - \omega') \int_{\mathcal{V}} T(r) \phi^T(\mathbf{r}, \omega) d^3 r. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Confrontando le eq. (3.16, 3.21) troviamo la relazione di fluttuazione-dissipazione generale

$$\langle \xi_i^T(\omega) \xi_j^{T*}(\omega') \rangle \langle V_i(\omega) \rangle \langle V_j^*(\omega') \rangle = k_B \mathcal{T}(\omega) \delta(\omega - \omega') \zeta(\omega) \delta_{ij} \langle V_i(\omega) \rangle \langle V_j^*(\omega') \rangle, \quad (3.22)$$

dove è stata definita la temperatura di rumore dipendendo dalla frequenza ω come

$$\mathcal{T}^T(\omega) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\int_{\mathcal{V}} T(r) \phi^T(\mathbf{r}, \omega) d^3 r}{\int_{\mathcal{V}} \phi^T(\mathbf{r}, \omega) d^3 r}. \quad (3.23)$$

La temperatura $\mathcal{T}^T(\omega)$ è definita quindi come una media della temperatura $T(r)$ che assume il fluido nelle varie zone del volume \mathcal{V} pesata dalla funzione di dissipazione $\phi^T(\mathbf{r}, \omega)$ che stabilisce l'importanza relativa delle varie temperature locali. Il fatto che sia pesata dal fattore ϕ^T evidenzia che la $\mathcal{T}(\omega)$ non è una proprietà del fluido o della particella isolati ma ha origine proprio dal loro accoppiamento. Tramite questa temperatura è possibile generalizzare, nello spazio delle frequenze, le equazioni che descrivono la dinamica della particella Browniana in equilibrio termico con il fluido circostante al caso non isoterma con il colloide caldo, andando a sostituire la temperatura di equilibrio T_0 con $\mathcal{T}^T(\omega)$.

Facciamo inoltre notare al lettore le similitudini con la derivazione euristica delle temperature efficaci: il rate di calore dissipato per via meccanica $\dot{q}(\mathbf{r}, t) = 2\eta_0 \Gamma(\mathbf{r}, t) : \Gamma(\mathbf{r}, t)$ corrisponde nello spazio delle frequenze alla funzione di dissipazione $\phi^T(\mathbf{r}, \omega)$ che può essere riscritta nel seguente modo per vedere la similitudine

$$\begin{aligned} \phi^T(\mathbf{r}, \omega) &= \frac{\eta_0}{2} [\nabla \mathbf{u}(\mathbf{r}, \omega) + (\nabla \mathbf{u}(\mathbf{r}, \omega))^T] : [\nabla \mathbf{u}^*(\mathbf{r}, \omega) + (\nabla \mathbf{u}^*(\mathbf{r}, \omega))^T] \\ &= 2\eta_0 \Gamma(\mathbf{r}, \omega) : \Gamma^*(\mathbf{r}, \omega), \end{aligned} \quad (3.24)$$

e poi gli integrali che definiscono la temperatura efficace e quella di rumore in funzione della frequenza, rispettivamente eq. (2.8) ed eq. (3.23), hanno la stessa forma di media pesata della temperatura radiale $T(r)$.

Concettualmente i ragionamenti sono simili ma nello spazio delle frequenze è stato possibile derivare analiticamente, a partire dalle equazioni linearizzate della fluidodinamica, risultati del tutto generali, mentre nello spazio dei tempi siamo costretti a limitarci ad una derivazione euristica nel solo limite Markoviano.

Da qui i vantaggi che si guadagnano dall'intuizione di lavorare nello spazio delle frequenze contrariamente al più usuale spazio dei tempi.

Ovviamente, essendo l'eq. (3.23) valida in generale, è possibile ricavare le espressioni delle temperature efficaci T^X e T^V viste nel capitolo precedente a partire dalla $\mathcal{T}(\omega)$, vedi [1, 16] per maggiori dettagli.

Per quanto riguarda la temperatura efficace posizionale, dopo aver svolto i vari calcoli e gli integrali per trovare la temperatura di rumore $\mathcal{T}(\omega)$ in forma analitica (vedi sezione 3.4), è sufficiente calcolarne il limite per $\omega \rightarrow 0$, corrispondente al limite di tempi lunghi della descrizione Markoviano:

$$T^X \stackrel{\text{def}}{=} \mathcal{T}^T(0) = T_0 + \frac{5}{12} \Delta T. \quad (3.25)$$

Invece per stimare la temperatura cinetica T^V , è necessario innanzitutto valutare lo spettro di densità della velocità a partire dall'equazione di Langevin nello spazio delle frequenze eq. (3.4):

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{V}(\omega) \cdot \mathbf{V}(-\omega) \rangle &= \langle V_i(\omega) V_i(-\omega) \rangle \\ &\stackrel{(3.4)}{=} \frac{1}{(\zeta^+(\omega) - i\omega M)(\zeta^+(-\omega) + i\omega M)} \langle \xi_i(\omega) \xi_i(-\omega) \rangle \\ &\stackrel{(3.22)}{=} \frac{1}{(\zeta^+(\omega) - i\omega M)(\zeta^{+*}(\omega) + i\omega M)} k_B \mathcal{T}^T(\omega) \zeta(\omega) \delta_{ii} \\ &= \left| \frac{1}{\zeta^+(\omega) - i\omega M} \right|^2 3k_B \mathcal{T}^T(\omega) \zeta(\omega) \\ &= |R_V(\omega)|^2 C_\xi^T(\omega), \end{aligned} \quad (3.26)$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo definito rispettivamente la funzione di risposta $R_V(\omega) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{\zeta^+(\omega) - i\omega M}$ e lo spettro di densità di rumore $C_\xi^T(\omega) \stackrel{\text{def}}{=} 3k_B \mathcal{T}^T(\omega) \zeta(\omega)$.

Da notare inoltre che l'ipotesi di incomprimibilità si traduce in una rinormalizzazione della massa della particella m che viene sostituita con una massa efficace M pari alla massa originale più metà della massa del fluido spostato

$$M = m \left(1 + \frac{\rho}{2\rho_p} \right). \quad (3.27)$$

Questo avviene perché, durante l'accelerazione, la particella trascina con sé una certa quantità di fluido (essendo incomprimibile), aumentando così la sua massa complessiva. In tutte le equazioni in cui compare la massa pertanto utilizzeremo la massa efficace M .

Usando poi l'antitrasformata di Fourier per tornare nello spazio dei tempi e utilizzando il teorema di equipartizione dell'energia otteniamo

$$T^V = \frac{M}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} |R_V(\omega)|^2 \mathcal{T}^T(\omega) \zeta(\omega) e^{-i\omega t} d\omega, \quad (3.28)$$

che da come risultati

$$\begin{aligned} T^V &\simeq T_0 + 0.86 \Delta T \quad \text{se } \frac{\rho_p}{\rho} \rightarrow 0, \\ T^V &\sim \mathcal{T}^T(0) = T^X \quad \text{se } \frac{\rho_p}{\rho} \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (3.29)$$

La temperatura cinetica dipende quindi dal rapporto tra la densità della particella e quella del fluido. Dall'eq. (1.17, 1.18) si vede che ρ_p/ρ dipende a sua volta dal rapporto tra le frequenze tipiche:

$$\omega_p = \frac{6\pi\eta R_0}{m} = \frac{9\rho}{4\rho_p} \omega_f \rightarrow \frac{\rho_p}{\rho} = \frac{9}{4} \frac{\omega_f}{\omega_p}, \quad (3.30)$$

di conseguenza il limite $\rho_p/\rho \rightarrow \infty$ corrisponde al limite Markoviano $\omega \rightarrow 0$ in cui la vorticità raggiunge tutto il volume \mathcal{V} , mentre il caso $\rho_p/\rho \rightarrow 0$ è analogo al limite di alte frequenze $\omega \rightarrow \infty$ in cui la vorticità generata dalla particella, che oscilla alla frequenza ω , non può penetrare il fluido oltre la profondità $\sqrt{2\nu/\omega} \ll R_0$.

3.3 Fluido comprimibile

Sin dall'inizio del lavoro, abbiamo analizzato i vari aspetti del moto Browniano sotto l'ipotesi di incomprimibilità del solvente nel quale è immersa la particella colloidale. Tale semplificazione si applica spesso in vari campi della fluidodinamica in quanto facilita notevolmente lo sviluppo delle equazioni e delle soluzioni ed inoltre perché molti liquidi nella vita reale in condizioni standard hanno basse compressibilità e possono essere considerati incomprimibili.

Tuttavia sappiamo che nessuno fluido è completamente incomprimibile e, come tutte le ipotesi atte a semplificare e modellizzare la realtà, essa non è sempre valida.

Nel nostro caso, l'approssimazione di fluido incomprimibile vale quando il numero di Mach è molto piccolo ($\mathcal{M} = \frac{v}{c} \ll 1$), ossia quando la velocità del fluido risulta di gran lunga inferiore alla velocità del suono nel fluido. In queste condizioni, le onde di pressione si propagano molto più velocemente del flusso stesso, di conseguenza qualsiasi variazione di pressione viene "sentita" praticamente istantaneamente in tutto il volume \mathcal{V} , senza provocare cambiamenti significativi di densità, permettendo di approssimare il fluido come incomprimibile.

Quando invece $\mathcal{M} \geq 1$, le onde di pressione si propagano a una velocità comparabile o inferiore a quella del flusso e quindi possono non avere il tempo sufficiente per attraversare tutto il volume del fluido prima che il flusso stesso cambi significativamente. Questo significa che le variazioni di pressione possono causare compressioni o espansioni del fluido, provocando variazioni significative nella densità.

Andiamo a giustificare matematicamente quanto appena affermato.

Per un generico fluido reale, dove la densità è descritta da un'equazione di stato del tipo $\rho = \rho(p, T)$, si definisce la velocità dell'onda sonora del mezzo come la velocità con cui viaggiano le perturbazioni locali di densità, ovvero

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial p}\right)^{-1} \stackrel{\text{def}}{=} c^2. \quad (3.31)$$

La velocità del suono c , analogamente agli altri coefficienti di trasporto, dipende generalmente dalla temperatura del fluido $c = c(T)$. Ad esempio, nel problema modello del gas ideale in cui il processo di trasporto delle onde sonore è adiabatico

$$c = \sqrt{\gamma \frac{RT}{M_m}} \longrightarrow c(T) \propto \sqrt{T}, \quad (3.32)$$

dove M_m è la massa molare del fluido, R la costante dei gas e $\gamma = c_p/c_V$ il rapporto dei calori specifici. Ciononostante, per semplicità, noi ci limiteremo al caso ideale in cui la velocità del suono è costante $c = c_0$ in tutto il volume di fluido \mathcal{V} .

Utilizzando la definizione della velocità del suono, è possibile riscrivere l'equazione idrodinamica di conservazione della massa in funzione della variazione di pressione:

$$\frac{d\rho(\mathbf{r}, t)}{dt} = -\rho(\mathbf{r}, t)\nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t) \longleftrightarrow -\frac{1}{\rho(\mathbf{r}, t)c^2} \frac{dp(\mathbf{r}, t)}{dt} = \nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}, t). \quad (3.33)$$

Di conseguenza nel caso in cui le variazioni di pressione si propagano istantaneamente in tutto il volume, l'eq (3.33) si semplifica nell'eq (1.2), altrimenti nel caso generale in cui il fluido non può essere considerato incomprimibile sarà necessario considerare le variazioni di densità utilizzando una delle due versioni dell'eq. (3.33).

Il numero di Mach \mathcal{M} è dunque una costante globale che ci permette di approssimare l'intero volume \mathcal{V} come comprimibile o incomprimibile. Questa è una prima approssimazione "grossolana" che non basta a caratterizzare in maniera accurata il fluido. In particolare si osserva che, indipendentemente da quanto vale il numero di Mach, ad alcune frequenze ω i modi di pressione risultano rilevanti: quando le frequenze tipiche del sistema sono basse, le variazioni di pressione e densità nel fluido sono relativamente piccole, mentre a frequenze elevate, la comprimibilità finita diventa significativa e non è più valida l'ipotesi di fluido incomprimibile.

Una volta definito un tempo tipico delle onde di pressione con la relativa frequenza caratteristica

$$\tau_c \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{c_0}{R_0} \right)^{-1} \quad \omega_c \stackrel{\text{def}}{=} \frac{c_0}{R_0}, \quad (3.34)$$

giungiamo alla conclusione che, quando $\omega \ll \omega_c$ e $\mathcal{M} \ll 1$ è valida l'ipotesi di solvente incomprimibile, invece per $\omega \gg \omega_c$ i cambiamenti rapidi del sistema possono comunque indurre a variazioni significative della densità del fluido, indipendentemente dal fatto che la velocità del fluido sia bassa rispetto alla velocità del suono.

Di conseguenza, la temperatura di rumore $\mathcal{T}(\omega)$, derivata in [1, 16], è accurata solamente nel limite di basse frequenze mentre può deviare significativamente dalle predizioni per frequenze più grandi di ω_c .

In tale sezione cerchiamo di generalizzare le eq. (3.16, 3.19, 3.21) trovate nell'assunzione di fluido incomprimibile con lo scopo di ottenere una temperatura di rumore $\mathcal{T}(\omega)$ valida ad ogni frequenza ed inoltre rendere i risultati compatibili con le simulazioni numeriche [13, 14] in cui per motivi tecnici si riesce a simulare solamente un fluido comprimibile.

Per brevità di esposizione verranno esposti solamente i passaggi che subiranno delle modifiche rispetto a quanto già mostrato.

In primo luogo dobbiamo considerare la definizione generale dello stress tensor eq. (1.5) ovvero

$$\sigma_{ij}(\mathbf{r}, t) = -p(\mathbf{r}, t)\delta_{ij} + 2\eta_0\Gamma_{ij}(\mathbf{r}, t) + \left(\mu_0 - \frac{2}{3}\eta_0 \right) \Gamma_{ij}(\mathbf{r}, t)\delta_{ij}, \quad (3.35)$$

di conseguenza va rivista anche la definizione dello stress termico di rumore (1.35) che nel caso comprimibile diventa [17]

$$\langle \tau_{ij}(\mathbf{r}, t)\tau_{kl}(\mathbf{r}', t') \rangle = 2k_B T(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\delta(t - t') \left[\eta_0(\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) + \left(\mu_0 - \frac{2}{3}\eta_0 \right) \delta_{ij}\delta_{kl} \right]. \quad (3.36)$$

Successivamente andiamo a modificare le equazioni di Stokes e di continuità nello spazio delle frequenze eq. (3.9, 3.12, 3.10, 3.13) considerando un'espansione che tiene conto solamente dei termini lineari nelle fluttuazioni, poiché termini non lineari risulterebbero in un rumore non Gaussiano. Otteniamo quindi

$$-i\omega\rho_0\mathbf{u}(\mathbf{r}, \omega) - \nabla \cdot \boldsymbol{\sigma}(\mathbf{r}, \omega) = 0, \quad (3.37)$$

$$-i\omega\rho_0\tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, \omega) - \nabla \cdot \tilde{\boldsymbol{\sigma}}(\mathbf{r}, \omega) = \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}(\mathbf{r}, \omega), \quad (3.38)$$

$$i\omega\rho(\mathbf{r}, \omega) = \rho_0\nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}, \omega) \quad \text{o equivalentemente} \quad \frac{1}{\rho_0 c_0^2} i\omega p(\mathbf{r}, \omega) = \nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}, \omega), \quad (3.39)$$

$$i\omega\tilde{\rho}(\mathbf{r}, \omega) = \rho_0\nabla \cdot \tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, \omega) \quad \text{o equivalentemente} \quad \frac{1}{\rho_0 c_0^2} i\omega\tilde{p}(\mathbf{r}, \omega) = \nabla \cdot \tilde{\mathbf{u}}(\mathbf{r}, \omega), \quad (3.40)$$

dove ρ_0 è la densità media del fluido considerata costante, mentre $\rho(\mathbf{r}, \omega)$ e $\tilde{\rho}(\mathbf{r}, \omega)$ sono in ordine il campo di densità deterministico e quello fluttuante legati ai rispettivi campi di pressione tramite le seguenti relazioni

$$\begin{aligned} p(\mathbf{r}, \omega) &= c_0^2 \rho(\mathbf{r}, \omega), \\ \tilde{p}(\mathbf{r}, \omega) &= c_0^2 \tilde{\rho}(\mathbf{r}, \omega). \end{aligned} \quad (3.41)$$

Notiamo inoltre che l'approssimazione di considerare solamente i termini lineari, cioè trascurare i prodotti tra $\rho - \rho_0$ e la velocità, risulta fondamentale anche per ottenere equazioni facili nello spazio delle frequenze e non avere convoluzioni complicate risultanti dalla trasformata di Fourier del prodotto di due variabili dipendenti dal tempo.

Siamo pronti a rivedere le espressioni a partire dal calcolo del doppio dell'energia dissipata dalla particella:

$$\begin{aligned}
\zeta(\omega)\delta_{ij}\langle V_i(\omega)\rangle\langle V_j^*(\omega)\rangle &= \zeta(\omega)\langle V_i(\omega)\rangle\langle V_i^*(\omega)\rangle \\
&= \int_{\mathcal{S}} u_i^*(\mathbf{r},\omega)\sigma_{ij}(\mathbf{r},\omega)n_j d^2r + \int_{\mathcal{S}} u_i(\mathbf{r},\omega)\sigma_{ij}^*(\mathbf{r},\omega)n_j d^2r \\
&= \int_{\mathcal{V}} (u_i^*\partial_j\sigma_{ij} + \sigma_{ij}\partial_j u_i^* + u_i\partial_j\sigma_{ij}^* + \sigma_{ij}^*\partial_j u_i)(\mathbf{r},\omega) d^3r \\
&\stackrel{(3.37)}{=} \int_{\mathcal{V}} (\sigma_{ij}\partial_j u_i^* + \sigma_{ij}^*\partial_j u_i)(\mathbf{r},\omega) d^3r + \cancel{i\rho_0\omega \int_{\mathcal{V}} (-u_i^*u_i + u_i u_i^*)(\mathbf{r},\omega) d^3r} \\
&\stackrel{(3.35)}{=} \int_{\mathcal{V}} \left(\left[-p\delta_{ij} + 2\eta_0\Gamma_{ij} + \left(\mu_0 - \frac{2}{3}\eta_0 \right) \Gamma_{kk}\delta_{ij} \right] \partial_j u_i^* \right) (\mathbf{r},\omega) d^3r + \\
&\quad + \int_{\mathcal{V}} \left(\left[-p^*\delta_{ij} + 2\eta_0\Gamma_{ij}^* + \left(\mu_0 - \frac{2}{3}\eta_0 \right) \Gamma_{kk}^*\delta_{ij} \right] \partial_j u_i \right) (\mathbf{r},\omega) d^3r \\
&\stackrel{(3.17)}{=} 2 \int_{\mathcal{V}} \phi^T(\mathbf{r},\omega) d^3r + \int_{\mathcal{V}} \left(-p\partial_i u_i^* - p^*\partial_i u_i + 2 \left(\mu_0 - \frac{2}{3}\eta_0 \right) \partial_k u_k \partial_i u_i^* \right) (\mathbf{r},\omega) d^3r \\
&\stackrel{(3.39)}{=} 2 \int_{\mathcal{V}} \phi^T(\mathbf{r},\omega) d^3r + 2 \int_{\mathcal{V}} \left(\mu_0 - \frac{2}{3}\eta_0 \right) \frac{\omega^2}{\rho_0^2 c_0^4} |p(\mathbf{r},\omega)|^2 d^3r \\
&= 2 \int_{\mathcal{V}} \Phi^T(\mathbf{r},\omega) d^3r,
\end{aligned} \tag{3.42}$$

dove nell'ultimo passaggio abbiamo definito la funzione di dissipazione generalizzata al caso comprimibile:

$$\Phi^T(\mathbf{r},\omega) \stackrel{\text{def}}{=} \phi^T(\mathbf{r},\omega) + \left(\mu_0 - \frac{2}{3}\eta_0 \right) \frac{\omega^2}{\rho_0^2 c_0^4} |p(\mathbf{r},\omega)|^2 \tag{3.43}$$

o esprimendo la pressione tramite la velocità eq. (3.39), definendo così $\Phi^T(\mathbf{r},\omega)$ unicamente in funzione della componente media del campo di velocità $\mathbf{u}(\mathbf{r},\omega)$, utile in seguito quando vorremo fare il conto analitico della temperatura di rumore $\mathcal{T}(\omega)$,

$$\Phi^T(\mathbf{r},\omega) \stackrel{\text{def}}{=} \phi^T(\mathbf{r},\omega) + \left(\mu_0 - \frac{2}{3}\eta_0 \right) \nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r},\omega) \nabla \cdot \mathbf{u}^*(\mathbf{r},\omega). \tag{3.44}$$

Si nota subito che la funzione di dissipazione è analoga a quella definita nell'ipotesi di fluido incomprimibile con l'aggiunta di un fattore tipico del caso generale dove compare la bulk viscosity μ_0 e il termine $\nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r},\omega)$ che sarebbe nullo nel caso in cui si consideri il fluido avere densità costante.

Proseguiamo con l'energia fornita dalla forza stocastica:

$$\begin{aligned}
\xi_i^T(\omega)\langle V_i(\omega)\rangle &= \left[\tilde{f}_i(\omega) + \zeta^+(w)\tilde{V}_i(\omega) \right] \langle V_i(\omega)\rangle \\
&= - \int_{\mathcal{S}} u_i(\mathbf{r},\omega)\tilde{\sigma}_{ij}(\mathbf{r},\omega)n_j d^2r + \int_{\mathcal{S}} \tilde{u}_i(\mathbf{r},\omega)\sigma_{ij}(\mathbf{r},\omega)n_j d^2r \\
&= \int_{\mathcal{V}} (-u_i\partial_j\tilde{\sigma}_{ij} - \tilde{\sigma}_{ij}\partial_j u_i + \tilde{u}_i\partial_j\sigma_{ij} + \sigma_{ij}\partial_j\tilde{u}_i)(\mathbf{r},\omega) d^3r \\
&\stackrel{(3.37,3.38)}{=} \int_{\mathcal{V}} (-\tilde{\sigma}_{ij}\partial_j u_i + \sigma_{ij}\partial_j\tilde{u}_i)(\mathbf{r},\omega) d^3r + \int_{\mathcal{V}} u_i\partial_j\tau_{ij}(\mathbf{r},\omega) d^3r \\
&\stackrel{(3.35)}{=} \int_{\mathcal{V}} \left(\left[-p\delta_{ij} + 2\eta_0\Gamma_{ij} + \left(\mu_0 - \frac{2}{3}\eta_0 \right) \Gamma_{kk}\delta_{ij} \right] \partial_j\tilde{u}_i \right) (\mathbf{r},\omega) d^3r - \\
&\quad - \int_{\mathcal{V}} \left(\left[-\tilde{p}\delta_{ij} + 2\eta_0\tilde{\Gamma}_{ij} + \left(\mu_0 - \frac{2}{3}\eta_0 \right) \tilde{\Gamma}_{kk}\delta_{ij} \right] \partial_j u_i \right) (\mathbf{r},\omega) d^3r + \int_{\mathcal{V}} (u_i\partial_j\tau_{ij})(\mathbf{r},\omega) d^3r \\
&= \int_{\mathcal{V}} \left(-p\partial_i\tilde{u}_i + \tilde{p}\partial_i u_i + \left(\mu_0 - \frac{2}{3}\eta_0 \right) (\partial_k u_k \partial_i\tilde{u}_i - \partial_k\tilde{u}_k \partial_i u_i) \right) (\mathbf{r},\omega) d^3r + \int_{\mathcal{V}} (u_i\partial_j\tau_{ij})(\mathbf{r},\omega) d^3r \\
&\stackrel{(3.39,3.40)}{=} - \int_{\mathcal{V}} \tau_{ij}(\mathbf{r},\omega)\partial_j u_i(\mathbf{r},\omega) d^3r.
\end{aligned} \tag{3.45}$$

Il risultato è equivalente a quello già visto eq. (3.19) che conferma che la forza di rumore ξ^T è una variabile gaussiana di media nulla. Va ricordato inoltre che il risultato in apparenza uguale a quello del caso comprimibile in realtà differisce da quest'ultimo perché nella definizione dello stress di rumore $\tau(\mathbf{r}, \omega)$ è stato incluso il termine $(\mu_0 - 2/3\eta_0)\delta_{ij}\delta_{kl}$.

Infine utilizzando la trasformata di Fourier dell'eq.(3.36), ovvero

$$\langle \tau_{ij}(\mathbf{r}, \omega) \tau_{kl}(\mathbf{r}', \omega') \rangle = 2k_B T(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(\omega + \omega') \left[\eta_0 (\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) + \left(\mu_0 - \frac{2}{3}\eta_0 \right) \delta_{ij}\delta_{kl} \right], \quad (3.46)$$

valutiamo la correlazione della forza di rumore termico:

$$\begin{aligned} \langle \xi_i^T(\omega) \xi_j^{T*}(\omega') \rangle \langle V_i(\omega) \rangle \langle V_j^*(\omega') \rangle &= \int_{\mathcal{V}} d^3 r' \int_{\mathcal{V}} d^3 r \langle \tau_{ij}(\mathbf{r}, \omega) \tau_{kl}^*(\mathbf{r}', \omega') \rangle \partial_j u_i(\mathbf{r}, \omega) \partial_l u_k^*(\mathbf{r}', \omega') \\ &\stackrel{(3.46)}{=} \int_{\mathcal{V}} d^3 r' \int_{\mathcal{V}} d^3 r 2k_B T(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(\omega - \omega') \times \\ &\quad \times \left[\eta_0 (\delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}) + \left(\mu_0 - \frac{2}{3}\eta_0 \right) \delta_{ij}\delta_{kl} \right] \partial_j u_i(\mathbf{r}, \omega) \partial_l u_k^*(\mathbf{r}', \omega') \\ &= 2k_B \delta(\omega - \omega') \int_{\mathcal{V}} T(\mathbf{r}) \eta_0 (\partial_j u_i \partial_j u_i^* + \partial_j u_i \partial_i u_j^*)(\mathbf{r}, \omega) d^3 r + \\ &\quad + 2k_B \delta(\omega - \omega') \int_{\mathcal{V}} T(\mathbf{r}) \left(\mu_0 - \frac{2}{3}\eta_0 \right) (\partial_i u_i \partial_k u_k^*)(\mathbf{r}, \omega) d^3 r \\ &\stackrel{(3.39)}{=} 2k_B \delta(\omega - \omega') \int_{\mathcal{V}} T(\mathbf{r}) \left[\phi^T(\mathbf{r}, \omega) + \left(\mu_0 - \frac{2}{3}\eta_0 \right) \frac{\omega^2}{\rho_0^2 c_0^4} |p(\mathbf{r}, \omega)|^2 \right] d^3 r \\ &\stackrel{(3.17)}{=} 2k_B \delta(\omega - \omega') \int_{\mathcal{V}} T(\mathbf{r}) \Phi^T(\mathbf{r}, \omega) d^3 r. \end{aligned} \quad (3.47)$$

Similmente a quanto visto nella sezione precedente, confrontando le eq. (3.42, 3.47), la temperatura di rumore dipendente dalla frequenza ω è definita come una media della temperatura ponderata dalla funzione di dissipazione sul volume \mathcal{V} :

$$\mathcal{T}^T(\omega) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\int_{\mathcal{V}} T(\mathbf{r}) \Phi^T(\mathbf{r}, \omega) d^3 r}{\int_{\mathcal{V}} \Phi^T(\mathbf{r}, \omega) d^3 r}. \quad (3.48)$$

Dunque la $\mathcal{T}(\omega)$ così definita, ha la stessa forma funzionale di quella precedentemente ricavata, ma ricordiamo che la nuova funzione di dissipazione $\Phi^T(\mathbf{r}, \omega)$ include il termine relativo alla redistribuzione di momento tramite onde di pressione che chiameremo $\phi_1^T(\mathbf{r}, \omega)$ ovvero

$$\phi_1^T(\mathbf{r}, \omega) \stackrel{\text{def}}{=} \left[\left(\mu_0 - \frac{2}{3}\eta_0 \right) \nabla \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}, \omega) \nabla \cdot \mathbf{u}^*(\mathbf{r}, \omega) \right]. \quad (3.49)$$

In conclusione notiamo che l'eq. (3.48) è valida anche qualora decidessimo di tornare al caso ideale di fluido incomprimibile in quanto i gradienti della velocità si annullerebbero e torneremmo ad avere la funzione di dissipazione $\Phi^T(\mathbf{r}, \omega) = \phi^T(\mathbf{r}, \omega) + \cancel{\phi_1^T(\mathbf{r}, \omega)} = \phi^T(\mathbf{r}, \omega)$.

3.4 Calcoli e Confronto

In quest'ultima sezione del lavoro, ci concentreremo sul trovare la soluzione analitica della $\mathcal{T}^T(\omega)$ sia nel caso di solvente incomprimibile che in quello comprimibile, con lo scopo di confrontare graficamente i risultati e visualizzare dove iniziano ad essere rilevanti i termini relativi alle onde di pressione.

In primo luogo vedremo come andare a calcolare la funzione di dissipazione $\Phi^T(\mathbf{r}, \omega)$ in coordinate sferiche, successivamente, utilizzando i campi di velocità noti in letteratura, concluderemo con il calcolo degli integrali.

Nella prima parte, finché le formule saranno valide per entrambi i casi, non sarà specificato alcun

indice, mentre nelle integrazioni utilizzeremo l'apice i per indicare campi e funzioni relative al caso incomprimibile e c per quello comprimibile.

Grazie alla simmetria della particella sferica adottiamo un sistema di coordinate sferiche per semplificare il campo di velocità medio del fluido.

In generala la velocità assume la seguente forma

$$\mathbf{u}(\mathbf{r}, \omega) = u_r(r, \theta, \varphi, \omega)\mathbf{e}_r + u_\theta(r, \theta, \varphi, \omega)\mathbf{e}_\theta + u_\varphi(r, \theta, \varphi, \omega)\mathbf{e}_\varphi, \quad (3.50)$$

che, senza perdita di generalità, prendendo la componente media della velocità della particella diretta lungo l'asse z così che $\langle \mathbf{V}(\omega) \rangle = \langle V(\omega) \rangle \mathbf{e}_z$, si semplifica a

$$\mathbf{u}(r, \theta, \omega) = u_r(r, \theta, \omega)\mathbf{e}_r + u_\theta(r, \theta, \omega)\mathbf{e}_\theta. \quad (3.51)$$

In coordinate polari sferiche è da prestare attenzione nelle derivazioni in quanto i versori \mathbf{e}_r , \mathbf{e}_θ e \mathbf{e}_φ dipendono dalle variabili θ e φ , ovvero

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_r &= \sin \theta \cos \varphi \mathbf{e}_x + \sin \theta \sin \varphi \mathbf{e}_y + \cos \theta \mathbf{e}_z, \\ \mathbf{e}_\theta &= \cos \theta \cos \varphi \mathbf{e}_x + \cos \theta \sin \varphi \mathbf{e}_y - \sin \theta \mathbf{e}_z, \\ \mathbf{e}_\varphi &= -\sin \varphi \mathbf{e}_x + \cos \varphi \mathbf{e}_y, \end{aligned} \quad (3.52)$$

ed in particolare si dimostra che valgono le seguenti regole di integrazione

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathbf{e}_r}{\partial \theta} = +\mathbf{e}_\theta \\ \frac{\partial \mathbf{e}_\theta}{\partial \theta} = -\mathbf{e}_r \\ \frac{\partial \mathbf{e}_\varphi}{\partial \theta} = 0 \end{array} \right. \quad (3.53) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \mathbf{e}_r}{\partial \varphi} = \sin \theta \mathbf{e}_\varphi \\ \frac{\partial \mathbf{e}_\theta}{\partial \varphi} = \cos \theta \mathbf{e}_\varphi \\ \frac{\partial \mathbf{e}_\varphi}{\partial \varphi} = -\sin \theta \mathbf{e}_r - \cos \theta \mathbf{e}_\theta \end{array} \right. \quad (3.54)$$

Ricordando la definizione dell'operatore gradiente in coordinate polari

$$\nabla = \mathbf{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \mathbf{e}_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \mathbf{e}_\varphi \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \quad (3.55)$$

è possibile infine ricavare il tensore del secondo ordine corrispondente al gradiente del campo vettoriale della componente media della velocità del fluido $\mathbf{u}(\mathbf{r}, \omega)$

$$\nabla \mathbf{u} = \begin{pmatrix} \frac{\partial u_r}{\partial r} & \frac{\partial u_\theta}{\partial r} & \frac{\partial u_\varphi}{\partial r} \\ \frac{1}{r} \left(\frac{\partial u_r}{\partial \theta} - u_\theta \right) & \frac{1}{r} \left(\frac{\partial u_\theta}{\partial \theta} + u_r \right) & \frac{1}{r} \frac{\partial u_\varphi}{\partial \theta} \\ \frac{1}{r} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial u_r}{\partial \varphi} - u_\varphi \right) & \frac{1}{r \sin \theta} \left(\frac{\partial u_\theta}{\partial \varphi} + \cos \theta u_\varphi \right) & \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial u_\varphi}{\partial \varphi} + \frac{u_r}{r} + \frac{\cos \theta}{r \sin \theta} u_\theta \end{pmatrix}. \quad (3.56)$$

Denominando tale matrice \mathbf{M} con componenti \mathbf{M}_{ij} con $i, j = 1, 2, 3$, possiamo riscrivere $\phi^T(\mathbf{r}, \omega)$ come

$$\phi^T(\mathbf{r}, \omega) = \eta_0 \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \mathbf{M}_{ij} \mathbf{M}_{ji}^* + \mathbf{M}_{ij} \mathbf{M}_{ij}^*. \quad (3.57)$$

Semplificando tutti i termini nulli dati da u_φ e ∂_φ otteniamo

$$\begin{aligned} \phi^T(r, \theta, \omega) &= 2\eta_0 \left[(\partial_r u_r) (\partial_r u_r^*) + \left(\frac{1}{r} \partial_\theta u_\theta + \frac{u_r}{r} \right) \left(\frac{1}{r} \partial_\theta u_\theta^* + \frac{u_r^*}{r} \right) + \left(\frac{u_r}{r} + \frac{u_\theta \cos \theta}{r \sin \theta} \right) \left(\frac{u_r^*}{r} + \frac{u_\theta^* \cos \theta}{r \sin \theta} \right) \right] \\ &+ \eta_0 \left[(\partial_r u_\theta) (\partial_r u_\theta^*) + \left(\frac{1}{r} \partial_\theta u_r - \frac{u_\theta}{r} \right) \left(\frac{1}{r} \partial_\theta u_r^* - \frac{u_\theta^*}{r} \right) \right] \\ &+ \eta_0 \left[\partial_r u_\theta^* \left(\frac{1}{r} \partial_\theta u_r - \frac{u_\theta}{r} \right) + \partial_r u_\theta \left(\frac{1}{r} \partial_\theta u_r^* - \frac{u_\theta^*}{r} \right) \right]. \end{aligned} \quad (3.58)$$

Non dobbiamo dimenticarci che la funzione di dissipazione comprende anche il termine ulteriore $\phi_1^T(\mathbf{r}, \omega)$. Sempre utilizzando la definizione di gradiente in coordinate polari si ricava la divergenza del campo medio di velocità del fluido $\mathbf{u}(\mathbf{r}, \omega)$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial(r^2 u_r)}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(u_\theta \sin \theta)}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial u_\varphi}{\partial \varphi}, \quad (3.59)$$

che utilizziamo per riscrivere $\phi_1^T(\mathbf{r}, \omega)$ come

$$\phi_1^T(r, \theta, \omega) = \left(\mu_0 - \frac{2}{3} \eta_0 \right) \left[\partial_r u_r + \frac{\partial_\theta u_\theta}{r} + 2 \frac{u_r}{r} + \frac{u_\theta \cos \theta}{r \sin \theta} \right] \left[\partial_r u_r^* + \frac{\partial_\theta u_\theta^*}{r} + 2 \frac{u_r^*}{r} + \frac{u_\theta^* \cos \theta}{r \sin \theta} \right]. \quad (3.60)$$

Ora dobbiamo andare a sostituire il campo di velocità che può essere determinato analiticamente a partire dal set di equazioni idrodinamiche nello spazio delle frequenze per i campi deterministici, rispettivamente eq. (3.9, 3.10, 3.11) per il caso incomprimibile ed eq. (3.37, 3.39, 3.11) per quello comprimibile.

Il campo di velocità $\mathbf{u}^i(r, \theta, \omega)$ è ricavato analiticamente in [16] e assume la forma:

$$\begin{cases} u_r^i(r, \theta, \omega) = \left[\left(-\frac{1}{r^3} + \frac{i\alpha}{r^2} \right) e^{i\alpha r} 2A^i - B^i \frac{2}{r^3} \right] \langle V(\omega) \rangle \cos \theta, \\ u_\theta^i(r, \theta, \omega) = \left[\left(-\frac{1}{r^3} + \frac{i\alpha}{r^2} + \frac{\alpha^2}{r} \right) e^{i\alpha r} A^i - B^i \frac{1}{r^3} \right] \langle V(\omega) \rangle \sin \theta, \end{cases} \quad (3.61)$$

dove α contiene la dipendenza della frequenza ed è definita come

$$\alpha^2 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{i\omega}{\nu} \quad \text{o equivalentemente} \quad \alpha \stackrel{\text{def}}{=} (1+i)k_0, \quad \text{con} \quad k_0 = \sqrt{\frac{\omega}{2\nu}}. \quad (3.62)$$

k_0 è l'inverso della lunghezza tipica del fluido ed è detta lunghezza di penetrazione. I coefficienti A^i e B^i vengono determinati tramite le condizioni al contorno sulla superficie \mathcal{S} della particella colloidale imponendo

$$\begin{aligned} u_r^i(r = R_0, \theta, \omega) &= \langle V(\omega) \rangle \cos \theta, \\ u_\theta^i(r = R_0, \theta, \omega) &= -\langle V(\omega) \rangle \sin \theta, \end{aligned} \quad (3.63)$$

ottenendo così

$$\begin{aligned} A^i &= -\frac{3R_0 e^{-iR_0 \alpha}}{2\alpha^2}, \\ B^i &= \frac{R_0(3 - R_0^2 \alpha^2 - 3iR_0 \alpha)}{2\alpha^2}. \end{aligned} \quad (3.64)$$

È inoltre possibile semplificare la velocità e conseguentemente anche la funzione di dissipazione introducendo la funzione $g^i(r, \omega)$ nel seguente modo

$$\mathbf{u}^i(r, \theta, \omega) = \frac{1}{r} \left[\left(g^i(r, \omega) + r \frac{dg^i(r, \omega)}{dr} \right) \sin \theta \mathbf{e}_\theta - 2g^i(r, \omega) \cos \theta \mathbf{e}_r \right], \quad (3.65)$$

con

$$g^i(r, \omega) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{3 \langle V(\omega) \rangle R_0}{2(\alpha r)^2} \left\{ (i\alpha r - 1) e^{i\alpha(r-R_0)} - \left[-1 + i\alpha R_0 + \frac{(\alpha R_0)^2}{3} \right] \right\}. \quad (3.66)$$

Svolgendo i calcoli si verifica che, con la velocità così definita $\phi_1^T(r, \theta, \omega) = 0$ e la funzione di dissipazione $\Phi^T(r, \theta, \omega)$, si riduce come atteso a $\phi^T(r, \theta, \omega)$ che diventa

$$\Phi^i(r, \theta, \omega) = \phi^i(r, \theta, \omega) = \eta_0 \left(\frac{12}{r^4} \cos^2 \theta \left| g^i - r \frac{dg^i}{dr} \right|^2 + \sin^2 \theta \left| \frac{d^2 g^i}{dr^2} \right|^2 \right). \quad (3.67)$$

Del tutto analoghi sono i passaggi svolti per il caso di solvente comprimibile dove andiamo ad utilizzare la velocità derivata in [17].

$$\begin{cases} u_r^c(r, \theta, \omega) = \left[\left(-\frac{1}{r^3} + \frac{i\alpha}{r^2} \right) e^{i\alpha r} 2A^c + \left(-\frac{2}{r^3} + \frac{2i\beta}{r^2} + \frac{\beta^2}{r} \right) e^{i\beta r} B^c \right] \langle V(\omega) \rangle \cos \theta, \\ u_\theta^c(r, \theta, \omega) = \left[\left(-\frac{1}{r^3} + \frac{i\alpha}{r^2} + \frac{\alpha^2}{r} \right) e^{i\alpha r} A^c + \left(-\frac{1}{r^3} + \frac{i\beta}{r^2} \right) e^{i\beta r} B^c \right] \langle V(\omega) \rangle \sin \theta, \end{cases} \quad (3.68)$$

dove α è la stessa funzione nel caso incomprimibile, β è data da

$$\beta^2 \stackrel{\text{def}}{=} \omega^2 \left[c_0^2 - \frac{i\omega}{\rho_0} \left(\mu_0 + \frac{4}{3}\eta_0 \right) \right]^{-1}, \quad (3.69)$$

mentre i parametri A^c e B^c , imposti dalla condizione di *no-slip condition* risultano

$$\begin{aligned} A^c &= \frac{-3R_0 + 3i\beta R_0^2 + \beta^2 R_0^3}{e^{i\alpha R_0}(\beta^2 + 2\alpha^2 - i\alpha\beta^2 R_0 - 2i\alpha^2\beta R_0 - \alpha^2\beta^2 R_0^2)}, \\ B^c &= \frac{3R_0 - 3i\alpha R_0^2 - \alpha^2 R_0^3}{e^{i\beta R_0}(\beta^2 + 2\alpha^2 - i\alpha\beta^2 R_0 - 2i\alpha^2\beta R_0 - \alpha^2\beta^2 R_0^2)}. \end{aligned} \quad (3.70)$$

Anche in questo caso, come già fatto per il caso incomprimibile, possiamo semplificare la notazione introducendo delle funzioni tali che la scrittura della velocità e della funzione di dissipazione risulti di facile lettura:

$$g^c(r, \omega) \stackrel{\text{def}}{=} \left(-\frac{1}{r^3} + \frac{i\alpha}{r^2} \right) e^{i\alpha r} A^c \langle V(\omega) \rangle, \quad (3.71)$$

$$f^c(r, \omega) \stackrel{\text{def}}{=} \left(-\frac{1}{r^3} + \frac{i\beta}{r^2} \right) e^{i\beta r} B^c \langle V(\omega) \rangle, \quad (3.72)$$

in modo tale che la velocità si possa riscrivere come

$$\mathbf{u}^c(r, \theta, \omega) = \left(2g^c - r \frac{df^c}{dr} - f^c \right) \cos \theta \mathbf{e}_r + \left(f^c - r \frac{dg^c}{dr} - 2g^c \right) \sin \theta \mathbf{e}_\theta. \quad (3.73)$$

Non resta che sostituire tale campo di velocità nelle eq. (3.58, 3.60) per ottenere

$$\begin{aligned} \Phi^c(r, \theta, \omega) &= \eta_0 \left(2 \cos^2 \theta \left| r \frac{d^2 f^c}{dr^2} + 2 \frac{df^c}{dr} - 2 \frac{dg^c}{dr} \right|^2 + \sin^2 \theta \left| r \frac{d^2 g^c}{dr^2} + 2 \frac{dg^c}{dr} - 2 \frac{df^c}{dr} \right|^2 + 4 \cos^2 \theta \left| \frac{df^c}{dr} + \frac{dg^c}{dr} \right|^2 \right) \\ &+ \left(\mu_0 - \frac{2}{3}\eta_0 \right) \cos^2 \theta \left| r \frac{d^2 f^c}{dr^2} + 4 \frac{df^c}{dr} \right|^2. \end{aligned} \quad (3.74)$$

Facciamo notare che sia Φ^c che Φ^i sono delle funzioni reali in quanto nelle eq. (3.67, 3.74) le quantità complesse vengono sempre prese in modulo quadro. Tale condizione è necessaria dal punto di vista fisico perché il rate di calore dissipato e la temperatura di rumore devono essere delle quantità reali anche se definite nello spazio delle frequenze.

Infine possiamo derivare la temperatura di rumore $\mathcal{T}(\omega)$ usando l'eq. (3.48).

Per quanto riguarda il denominatore basta integrare la funzione di dissipazione in coordinate sferiche nel volume di fluido \mathcal{V} cioè

$$\int_{\mathcal{V}} \Phi^T(\mathbf{r}, \omega) d^3 r = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_{R_0}^\infty r^2 \Phi^T(r, \theta, \omega) dr. \quad (3.75)$$

Allo stesso modo il numeratore è l'integrale su \mathcal{V} della funzione di dissipazione moltiplicato per la temperatura radiale che può essere scomposto in due parti

$$\begin{aligned} &\int_{\mathcal{V}} \left(T_0 + \frac{R_0}{r} \Delta T \right) \Phi^T(\mathbf{r}, \omega) d^3 r = \\ &= T_0 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_{R_0}^\infty r^2 \Phi^T(r, \theta, \omega) dr + R_0 \Delta T \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_{R_0}^\infty r \Phi^T(r, \theta, \omega) dr. \end{aligned} \quad (3.76)$$

In generale quindi la temperatura di rumore assume la forma seguente

$$\mathcal{T}(\omega) = T_0 + \Delta T R_0 \mathcal{G}(\omega), \quad (3.77)$$

dove $\mathcal{G}(\omega)$ è una funzione che dipende dalla frequenza ω che si ottiene dal rapporto degli integrali $\int_{\mathcal{V}} \Phi^T(\mathbf{r}, \omega) / r d^3r$ e $\int_{\mathcal{V}} \Phi^T(\mathbf{r}, \omega) d^3r$.

Osserviamo che affinché il risultato abbia il corretto significato fisico deve valere

$$0 \leq R_0 \mathcal{G}(\omega) \leq 1 \quad \forall \omega, \quad (3.78)$$

in modo tale che la temperatura di rumore sia compresa tra la temperatura di equilibrio T_0 e la temperatura sulla superficie del colloide T_C .

Si osserva facilmente che l'integrale nella variabile φ risulta 2π e si semplifica tra denominatore e numeratore. Inoltre essendo la dipendenza della funzione di dissipazione dall'angolo θ data solamente dalle funzioni trigonometriche $\sin^2 \theta$ e $\cos^2 \theta$, si possono svolgere immediatamente gli integrali

$$\int_0^\pi \sin \theta \sin^2 \theta, d\theta = \frac{4}{3}, \quad \int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta, d\theta = \frac{2}{3}. \quad (3.79)$$

Rimangono da svolgere solamente gli integrale su r che sono stati svolti tramite il software Mathematica. Nell'ipotesi di solvente incomprimibile sono stati calcolati i seguenti integrali:

$$\begin{aligned} & \int_{\mathcal{V}} \Phi^i(r, \theta, \omega) d^3r \\ &= \eta_0 \left(\frac{9 \langle V(\omega) \rangle R_0}{k_0^2} \right)^2 \int_{R_0}^\infty dr r^2 \left\{ \left(\frac{10R_0^4 k_0^4}{27r^8} + \frac{10R_0^3 k_0^3}{9r^8} + \frac{5R_0^2 k_0^2}{3r^8} + \frac{5R_0 k_0}{3r^8} + \frac{5}{6r^8} \right) \right. \\ &+ e^{k_0(R_0-r)} \left[\left(\frac{2k_0^6}{27r^2} + \frac{2k_0^5}{9r^3} + \frac{5k_0^4}{9r^4} + \frac{10k_0^3}{9r^5} + \frac{5k_0^2}{3r^6} + \frac{5k_0}{3r^7} + \frac{5}{6r^8} \right) e^{k_0(R_0-r)} \right. \\ &+ \left(-\frac{4R_0^2 k_0^5}{27r^5} - \frac{8R_0^2 k_0^4}{9r^6} - \frac{10R_0^2 k_0^3}{9r^7} - \frac{4R_0 k_0^3}{3r^6} - \frac{10R_0 k_0^2}{3r^7} - \frac{5R_0 k_0}{3r^8} + \frac{2k_0^3}{9r^5} - \frac{5k_0}{3r^7} - \frac{5}{3r^8} \right) \cos k_0(R_0 - r) \\ &+ \left. \left. \left(\frac{4R_0^2 k_0^5}{27r^5} - \frac{10R_0^2 k_0^3}{9r^7} - \frac{10R_0^2 k_0^2}{9r^8} + \frac{4R_0 k_0^4}{9r^5} + \frac{4R_0 k_0^3}{3r^6} - \frac{5R_0 k_0}{3r^8} + \frac{2k_0^3}{9r^5} + \frac{4k_0^2}{3r^6} + \frac{5k_0}{3r^7} \right) \sin k_0(R_0 - r) \right] \right\} \\ &= \eta_0 \left(\frac{9 \langle V(\omega) \rangle R_0}{k_0^2} \right)^2 \left(\frac{k_0^4}{27R_0} \right) (1 + R_0 k_0) \\ &= 3\eta_0 \langle V(\omega) \rangle^2 R_0 (1 + R_0 k_0); \end{aligned} \quad (3.80)$$

per brevità di notazione chiamiamo il termine integrando tra le parentesi graffe come $I^i(r, \omega)$ e procediamo con il secondo,

$$\begin{aligned} \Delta T R_0 \int_{\mathcal{V}} \frac{\Phi^i(r, \theta, \omega)}{r} d^3r &= +\Delta T R_0 \eta_0 \left(\frac{9 \langle V(\omega) \rangle R_0}{k_0^2} \right)^2 \int_{R_0}^\infty dr r I^i(r, \omega) \\ &= +\Delta T R_0 \eta_0 \langle V(\omega) \rangle^2 \mathcal{F}(\omega). \end{aligned} \quad (3.81)$$

La $\mathcal{F}(\omega)$ è una complicata funzione integrale che non è significativo includere in questa tesi ma, anticipiamo, che al suo interno contiene la funzione gamma incompleta $\Gamma(s, x)$ e la funzione integrale esponenziale $Ei(x)$.

La temperatura di rumore $\mathcal{T}(\omega)$ quindi prende la forma

$$\mathcal{T}^i(\omega) = T_0 + \frac{1}{3} \Delta T \frac{\mathcal{F}(\omega)}{(1 + R_0 k_0)}. \quad (3.82)$$

In parallelo svolgiamo gli integrali anche per la $\Phi^c(r, \theta, \omega)$, nel caso generale di solvente comprimibile. I calcoli risultano molto più complicati soprattutto a causa del parametro β^2 e della maggior complessità del campo di velocità $\mathbf{u}^c(r, \theta, \omega)$, dunque non è significativo includere le lunghe formule analitiche derivate. Facciamo presente al lettore che, una volta valutato il risultato dell'integrazione di $\Phi^c(r, \theta, \omega)$ sulla variabile θ , abbiamo preferito integrare numericamente sulla variabile r .

Concludiamo confrontando graficamente i risultati ottenuti.

Le curve sono state ottenute simulando una particella colloidale di raggio $R_0 = 5 \times 10^{-5}$ m in acqua a condizioni standard, ovvero caratterizzata dai seguenti parametri: $\rho_0 = 1000$ kg/m³, $c_0 = 1500$ m/s, $\eta_0 = 10^{-3}$ Pa·s e $\mu_0 = 2.9 \times 10^{-3}$ Pa·s.

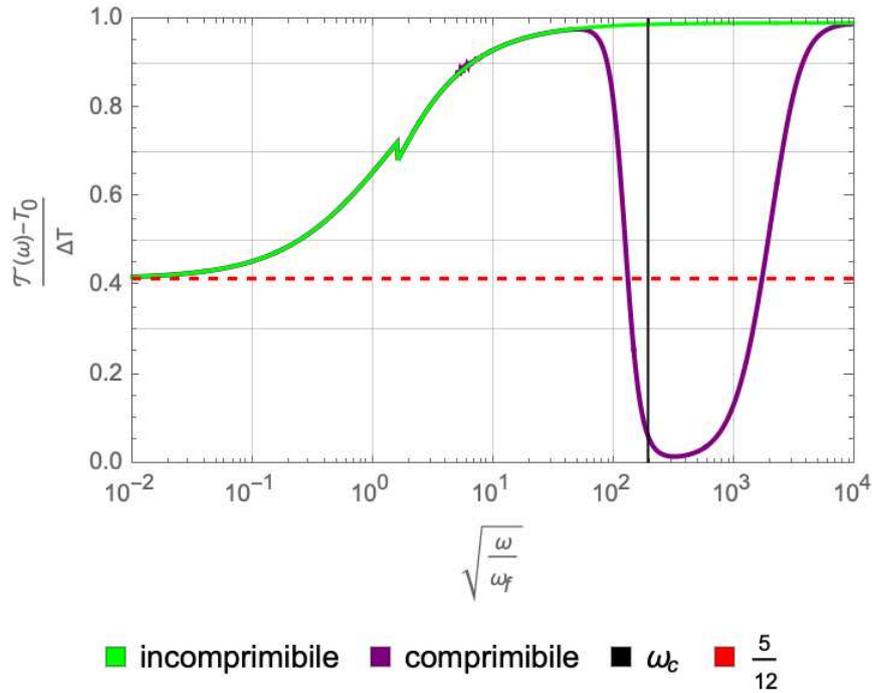


Figura 3.1: Temperature di rumore $\mathcal{T}^i(\omega)$ e $\mathcal{T}^c(\omega)$ per il moto Browniano caldo di un colloide immerso in un solvente, rispettivamente incomprimibile e comprimibile, ottenute con l'ipotesi di coefficienti di trasporto costanti. Facciamo notare che la cuspidè attorno al valore $(\mathcal{T}(\omega) - T_0)/\Delta T \simeq 0.7$ e le successive oscillazioni del grafico viola sono delle piccole imprecisioni dovute all'integrazione numerica sulla variabile r .

Si nota che, come ipotizzato, per frequenze piccole ($\omega < \omega_c$) i termini relativi alle onde di pressione non sono rilevanti e le due curve, rappresentanti l'aumento normalizzato delle temperature di rumore rispetto alla temperatura di equilibrio, si sovrappongono perfettamente. Inoltre, per $\omega \rightarrow 0$ i grafici tendono al valore di $5/12$ che conferma che la temperatura efficace posizionale vale $T^X = T_0 + 5/12\Delta T$. In nero è evidenziata la frequenza critica $\omega_c \simeq 3 \times 10^7$ Hz attorno alla quale iniziano ad emergere sostanziali differenze tra le due temperature di rumore: mentre quella stimata con l'ipotesi di fluido incomprimibile si stabilizza attorno al valore T_C , il grafico viola presenta un punto di minimo dove la $\mathcal{T}^c(\omega)$ si abbassa quasi alla temperatura di equilibrio T_0 .

Questo accade perché, per i parametri scelti, c'è una grossa differenza tra i tempi scala di diffusione della vorticità e del moto balistico dell'onda di pressione. La seconda si muove molto più velocemente, quindi il fronte di pressione che dissipa energia in maniera molto localizzata raggiunge rapidamente i bordi del volume \mathcal{V} , dove la temperatura è circa T_0 . Da ciò deriva il minimo molto pronunciato in $\mathcal{T}^c(\omega)$ ad alte frequenze. Il campo di vorticità invece è più lento ed esteso, e dà la fenomenologia già vista nel caso incomprimibile.

Dobbiamo porre attenzione al fatto che, se vogliamo studiare il moto del colloide nel regime balistico ($\omega \geq \omega_c$), la temperatura di rumore corretta da utilizzare è quella ricavata nel caso di solvente comprimibile in quanto quella ricavata con l'assunzione di fluido incomprimibile è un'approssimazione poco accurata. Infine, in entrambi i casi, per frequenze molto alte ($\omega \rightarrow \infty$) il grafico tende asintoticamente a 1 e la $\mathcal{T}(\omega)$ è pari a T_C .

Capitolo 4

Conclusioni

In questa tesi abbiamo studiato il moto Browniano caldo di un colloide sferico. Nella parte espositiva sono state riassunte varie ricerche e studi del problema, arrivando alla conclusione, che per modellizzare nella maniera più generale la descrizione del sistema, è utile lavorare nello spazio delle frequenze ed utilizzare la temperatura di rumore $\mathcal{T}(\omega)$.

Successivamente abbiamo generalizzato le equazioni derivate in [1] al caso di solvente comprimibile allo scopo di avere una descrizione accurata del moto del colloide non solo per il moto diffusivo asintotico ($\omega \rightarrow 0$) ma anche nel limite di regime balistico ($\omega \rightarrow \infty$).

Il prossimo passo di questi studi sarà avvalorare l'interpretazione fisica ipotizzata per spiegare il minimo della temperatura di rumore $\mathcal{T}^c(\omega)$ graficando il campo di velocità o di dissipazione, calcolato a varie frequenze, in funzione della distanza.

In seguito sarà possibile confrontare le predizioni teoriche con le simulazioni numeriche e i dati sperimentali allo scopo di avere ulteriori conferme della correttezza della teoria.

Bibliografia

- [1] Gianmaria Falasco, Manuel Victor Gnann, Daniel Rings, and Klaus Kroy. Effective temperatures of hot brownian motion. *Physical Review E*, 90(3):032131, 2014.
- [2] EH Hauge and A Martin-Löf. Fluctuating hydrodynamics and brownian motion. *Journal of Statistical Physics*, 7:259–281, 1973.
- [3] TS Chow and JJ Hermans. Effect of inertia on the brownian motion of rigid particles in a viscous fluid. *The Journal of Chemical Physics*, 56(6):3150–3154, 1972.
- [4] Daniel Rings, Romy Schachoff, Markus Selmke, Frank Cichos, and Klaus Kroy. Hot brownian motion. *Physical review letters*, 105(9):090604, 2010.
- [5] Ximei Qian, Xiang-Hong Peng, Dominic O Ansari, Qiqin Yin-Goen, Georgia Z Chen, Dong M Shin, Lily Yang, Andrew N Young, May D Wang, and Shuming Nie. In vivo tumor targeting and spectroscopic detection with surface-enhanced raman nanoparticle tags. *Nature biotechnology*, 26(1):83–90, 2008.
- [6] Xiaohua Huang and Mostafa A El-Sayed. Gold nanoparticles: Optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy. *Journal of advanced research*, 1(1):13–28, 2010.
- [7] Stéphane Berciaud, Laurent Cognet, Gerhard A Blab, and Brahim Lounis. Photothermal heterodyne imaging of individual nonfluorescent nanoclusters and nanocrystals. *Physical review letters*, 93(25):257402, 2004.
- [8] Marco Braun and Frank Cichos. Optically controlled thermophoretic trapping of single nano-objects. *ACS nano*, 7(12):11200–11208, 2013.
- [9] Romy Radunz, Daniel Rings, Klaus Kroy, and Frank Cichos. Hot brownian particles and photothermal correlation spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(9):1674–1677, 2009.
- [10] Vivien Oceau, Laurent Cognet, Laurence Duchesne, David Lasne, Nicolas Schaeffer, David G Fernig, and Brahim Lounis. Photothermal absorption correlation spectroscopy. *ACS nano*, 3(2):345–350, 2009.
- [11] Sally A Kim, Katrin G Heinze, and Petra Schwill. Fluorescence correlation spectroscopy in living cells. *Nature methods*, 4(11):963–973, 2007.
- [12] Daniel Rings, Markus Selmke, Frank Cichos, and Klaus Kroy. Theory of hot brownian motion. *Soft Matter*, 7(7):3441–3452, 2011.
- [13] Laurent Joly, Samy Merabia, and J-L Barrat. Effective temperatures of a heated brownian particle. *Europhysics Letters*, 94(5):50007, 2011.
- [14] Dipanjan Chakraborty, Manuel Victor Gnann, Daniel Rings, Jens Glaser, Felix Otto, Frank Cichos, and Klaus Kroy. Generalised einstein relation for hot brownian motion. *Europhysics Letters*, 96(6):60009, 2011.
- [15] Gianmaria Falasco, Manuel Victor Gnann, and Klaus Kroy. Non-isothermal fluctuation-dissipation relations and brownian thermometry. *arXiv preprint arXiv:1406.2116*, 2014.
- [16] Mayank Srivastava and Dipanjan Chakraborty. The effective temperature for the thermal fluctuations in hot brownian motion. *The Journal of Chemical Physics*, 148(20), 2018.
- [17] TS Chow and JJ Hermans. Brownian motion of a spherical particle in a compressible fluid. *Physica*, 65(1):156–162, 1973.