

Indice

Introduzione	2
1 Proprietà statistiche e dinamiche dei sistemi Hamiltoniani a molti gradi di libertà	6
1.1 Il problema ergodico	8
1.1.1 Descrizione hamiltoniana di un sistema meccanico e misure invarianti	8
1.1.2 L'ipotesi ergodica	10
1.1.3 Ergodicità e mixing in fase	14
1.1.4 Ergodicità e stocasticità	17
1.1.5 Ergodicità e caos	18
1.1.6 Caratterizzazione della dinamica caotica: gli esponenti di Lyapunov	20
1.2 Descrizione qualitativa del caos Hamiltoniano: teoria classica delle perturbazioni	24
1.2.1 Sistemi integrabili	25
1.2.2 Sistemi quasi-integrabili e teorema di Poincaré-Fermi	28
1.2.3 Il teorema KAM ed il teorema di Nekhoroshev	31
1.2.4 Stabilità delle orbite, intersezioni omocline e caos globale	35
1.3 Descrizione quantitativa del caos Hamiltoniano: instabilità dinamica e geometria differenziale	37
1.3.1 Geometrizzazione della dinamica Newtoniana	38
1.3.2 Geometria ed instabilità dinamica	41
2 Catene di oscillatori non lineari	45

2.1	Introduzione	45
2.1.1	Il solido cristallino nell'approssimazione armonica	45
2.1.2	Catene lineari	46
2.1.3	L'esperimento numerico di Fermi,Pasta e Ulam	49
2.2	La soglia di stocasticità forte nei sistemi Hamiltoniani	53
2.3	Lo stato dell'arte	54
2.3.1	L'entropia spettrale	55
2.3.2	Approccio geometrico ed esponente massimo di Lyapunov	57
2.3.3	Discussione	58
3	Espressione dinamica della temperatura e del calore specifico nell'insieme microcanonico	60
3.1	Alcuni teoremi utili sulle varietà di Riemann N -dimensionali	63
3.2	Definizione di entropia	66
3.3	Temperatura e calore specifico nell'insieme microcanonico	68
3.3.1	Caso A : $S(E) = \ln \omega(E)$	69
3.3.2	Caso B : $S(E) = \ln \Omega(E)$	72
4	Misure di temperatura e di calore specifico	74
4.1	Introduzione	74
4.2	Simulazione numerica della dinamica Hamiltoniana	75
4.3	Misure di temperatura	79
4.3.1	Medie temporali	79
4.3.2	Funzioni di autocorrelazione	90
4.3.3	Discussione	100
4.4	Misure di calore specifico	101
	Conclusioni e prospettive	103
	A Formula di coarea e misura invariante sulla ipersuperficie ergodica	106
	B Calore specifico di Lebowitz-Percus-Verlet	108
	Ringraziamenti	111

Introduzione

L'obiettivo di questo lavoro di tesi è quello di indagare la relazione che esiste, a livello della dinamica microscopica, fra le proprietà caotiche di un sistema Hamiltoniano non lineare a molti gradi di libertà e la descrizione statistica che usualmente si dà in termini dell'insieme microcanonico. I modelli Hamiltoniani sono utilizzati negli esperimenti numerici di Dinamica Molecolare - in cui si calcolano quantità termodinamiche integrando direttamente le equazioni del moto mediante il calcolatore - per descrivere sistemi fisici reali come i solidi o i liquidi. Appare dunque chiaro come la comprensione del legame fra proprietà intrinseche della dinamica e la misura di osservabili termodinamiche sia un aspetto interessante, sia dal punto di vista dei fondamenti della meccanica statistica, sia dal punto di vista pratico delle simulazioni numeriche.

Lo studio di tali proprietà in sistemi di oscillatori accoppiati anarmonicamente é un problema classico sul quale da molti anni si concentrano le ricerche di vari gruppi. Il comportamento quasi periodico osservato da Fermi, Pasta e Ulam nel 1954 tramite esperimenti numerici su catene di oscillatori con non-linearità cubiche e quartiche segnò l' inizio delle indagini riguardanti il legame tra proprietà dinamiche e statistiche in tali sistemi. In particolare, il fatto che a basse densità di energia si osservasse una quasi-conservazione dell' energia contenuta nei modi di Fourier, sembrava indicare la possibilità di violazioni dell' ergodicità in tali sistemi. Questo a dispetto della loro caoticità, indicata dall' esistenza di esponenti di Lyapunov positivi. Il problema dell'equipartizione fra i modi di Fourier a partire

da una generica condizione di non-equilibrio è stato dibattuto a lungo e solo recentemente si è individuato come la problematica fisica significativa sia quella delle scale di tempo su cui si effettuano gli esperimenti. In particolare nel modello di oscillatori accoppiati non lineari studiati da FPU i tempi di rilassamento all'equilibrio termodinamico dipendono in modo critico dalla densità di energia del sistema, e per energie inferiori ad un valore di *soglia*, possono risultare di vari ordini di grandezza maggiori dei tempi tipici dei rilassamenti ad alta energia. Questo valore di soglia della densità di energia (Strong Stochastic Threshold, SST) è legato ad una transizione nelle caratteristiche globali della dinamica: la transizione fra due diversi regimi di caoticità, uno di caos *debole* e uno di caos *forte*.

Successivamente si è cercato di stabilire se l'esistenza di tale valore critico della densità di energia abbia conseguenze osservabili rispetto alle predizioni della Meccanica Statistica; in altri termini ci si è chiesti se la soglia fosse dovuta al numero finito N di gradi di libertà o se fosse un effetto presente anche nel limite termodinamico. Questo problema è stato affrontato sia con metodi analitici che con tecniche di simulazione numerica in vari modelli hamiltoniani non-lineari, che, in genere, sono rappresentati come un sistema isolato, cioè l'equivalente dinamico dell'insieme microcanonico.

D'altronde, una questione che si pone in modo cruciale per tentare di gettare un ponte tra aspetti dinamici e statistici in sistemi a molti gradi di libertà è quella di partire da una buona definizione di temperatura. Nelle usuali simulazioni numeriche di solito si assume come definizione di temperatura la media nel tempo del doppio dell'energia cinetica per particella. Questa definizione risulta peraltro in parte arbitraria, in quanto corrisponde a quella dell'insieme statistico canonico (le cui proprietà ci si attende che coincidano con quelle dell'insieme μ -canonico solo nel limite termodinamico). Recentemente Rugh [1] ha mostrato che è possibile, a partire dalla espressione rigorosa dell'entropia come logaritmo della misura dell'ipersuperficie ergodica, dare una definizione di temperatura in termini dinamici per un sistema Hamiltoniano isolato. In questa tesi, questo tipo di analisi, di per sé semplice ma decisamente innovativo, è stato notevolmente ampliato. In particolare, gli obiettivi verso i quali ci si è rivolti sono stati:

- la messa a punto di una metodologia generale in grado di ricavare espressioni esplicite di osservabili termodinamiche dell'insieme μ -canonico a partire da una descrizione geometrica dello spazio delle fasi.
- una verifica, con l'ausilio delle simulazioni numeriche, dell'ipotesi di ergodicità, guardando alle proprietà di rilassamento di tali osservabili; nel modello FPU- β , si sono verificati eventuali effetti patologici nella misura della temperatura legati alla transizione stocastica.

La tesi è organizzata come segue. Nel *primo* capitolo viene presentata una rassegna dei metodi standard con i quali viene descritta la dinamica dei sistemi Hamiltoniani a molti gradi di libertà, avendo sempre presente il problema del collegamento con la descrizione statistica di questi sistemi. Gli approcci allo studio del comportamento dinamico sono basati da un lato sulla *teoria ergodica*, da un altro sulla *teoria classica delle perturbazioni*. Quest'ultima ha comunque delle limitazioni intrinseche quando si voglia affrontare lo studio di regimi dinamici fortemente caotici in spazi di elevata dimensionalità. Per questo motivo, oltre al fondamentale concetto di caos deterministico, viene presentato anche un recente approccio analitico, di carattere geometrico, per la descrizione del caos Hamiltoniano. Nel *secondo* capitolo viene presentato lo stato dell'arte per quanto riguarda lo studio delle proprietà dinamiche e statistiche delle catene di oscillatori non lineari - proprietà che peraltro si riscontrano in una ampia classe di sistemi Hamiltoniani non lineari. In particolare viene presentata una panoramica delle diverse osservabili che si sono usate per lo studio della esistenza della soglia di stocasticità forte. Il *terzo* ed il *quarto* capitolo costituiscono la parte originale di questo lavoro. Dapprima si rielabora ed estende notevolmente l'approccio geometrico introdotto da Rugh: attraverso l'uso di semplici teoremi di geometria differenziale si ricava l'espressione analitica della temperatura e del calore specifico nell'ambito dell'insieme μ -canonico. Successivamente, con l'obiettivo di una verifica dell'ipotesi ergodica, si calcolano, attraverso le simulazioni numeriche, le medie temporali di queste quantità, confrontando i risultati con le usuali espressioni di temperatura e calore specifico usate in Dinamica Molecolare (si veda a tal proposito l'appendice B). Infine,

attraverso il calcolo delle funzioni di autocorrelazione si presenta un nuovo modo di individuare la transizione fra caos debole e caos forte nel modello FPU- β .

Capitolo 1

Proprietà statistiche e dinamiche dei sistemi Hamiltoniani a molti gradi di libertà

Negli ultimi decenni molte ricerche, di carattere sia analitico che numerico, sono state mirate allo studio del comportamento dinamico dei sistemi Hamiltoniani non lineari con molti gradi di libertà. La principale motivazione fisica che spiega il rinnovato interesse per questo tipo di problemi è legata ad una più approfondita comprensione dei limiti di validità della *ipotesi ergodica* (ossia della possibilità di sostituire le medie temporali con le medie in fase) che è alla base della meccanica statistica di equilibrio. A tutt'oggi non è noto un criterio generale per stabilire se un sistema sia ergodico o meno, perciò l'ipotesi ergodica produce il cosiddetto problema ergodico.

Dal punto di vista storico, nella prima parte di questo secolo, la discussione sui fondamenti della meccanica statistica si era progressivamente spenta nella comunità dei fisici. Il teorema di Poincaré-Fermi (paragrafo 1.2.2), che garantisce la non esistenza di integrali primi analitici indipendenti dall'energia per un generico sistema hamiltoniano non lineare, sembrava autorizzare a considerare risolto il problema ergodico, il quale divenne soprattutto oggetto di studio dei matematici, nell'ambito del formalismo astratto della teoria della misura. Un diffuso punto di vista (Landau) ha così

negato l'esistenza di un problema fisico alle radici della meccanica statistica degli insiemi, affermando la sostanziale impossibilità di una costruzione dinamica della teoria degli insiemi statistici [2]. Altri autori (Khincin) hanno suggerito che l'ipotesi ergodica debba essere valida solo per alcune funzioni: in particolare, nel limite termodinamico, per le funzioni che possono essere espresse come somma di funzioni dipendenti dalle coordinate di singola particella l'uguaglianza fra medie temporali e di insieme è provata dal teorema del limite centrale della teoria delle probabilità [3].

Il convincimento della non rilevanza fisica del problema ergodico, che veniva suffragato dai notevoli successi sperimentali della meccanica statistica, fu però rimesso in discussione da due fondamentali risultati. Il primo, di carattere analitico, fu il teorema di Kolmogorov-Arnol'd-Moser (KAM) (paragrafo 1.2.3), che dimostrava come anche in assenza di altri integrali primi analitici oltre l'energia, lo spazio delle fasi di un sistema Hamiltoniano non lineare può avere insiemi invarianti aperti (i tori KAM appunto). Il secondo fu il famoso esperimento numerico di Fermi-Pasta-Ulam (FPU) che contrariamente alle previsioni della meccanica statistica classica mostrava come in un insieme di oscillatori armonici accoppiati tramite l'aggiunta di un termine non lineare non si potesse ottenere l'equipartizione dell'energia tra i modo di Fourier. Per lungo tempo si è interpretato questo risultato come un'evidenza contro la validità della ipotesi ergodica e solo recentemente, grazie all'enorme crescita della potenza di calcolo disponibile, si è potuto capire come la problematica fisica significativa sia quella delle scale di tempo sulle quali si realizza il mixing (termine il cui significato sarà approfondito in seguito) nei sistemi che sono oggetto di studio della meccanica statistica. Prima di analizzare più da vicino l'esperimento di FPU e la linea di ricerca che da questo ha preso spunto, in questo capitolo passeremo in rassegna alcuni dei concetti e risultati più importanti che si sono raggiunti nello studio della dinamica microscopica sottostante al comportamento statistico dei sistemi hamiltoniani non lineari. Gli approcci allo studio del comportamento dinamico di questi sistemi sono basati da un lato sulla *teoria ergodica*, da un altro sulla *teoria classica delle perturbazioni*. Quest'ultima ha comunque delle forti limitazioni (come si vedrà più avanti) legate al

fatto che, quando il numero di gradi di libertà è elevato diventa difficile, se non impossibile, descrivere la dinamica caotica come perturbazione di una sottostante dinamica regolare.

1.1 Il problema ergodico

1.1.1 Descrizione hamiltoniana di un sistema meccanico e misure invarianti

In meccanica statistica è conveniente descrivere lo stato di un sistema meccanico con N gradi di libertà attraverso i valori delle coordinate canoniche q_1, \dots, q_N e dei momenti coniugati p_1, \dots, p_N . Lo spazio delle fasi (euclideo) di dimensione $2N$ è detto spazio Γ : un punto in questo spazio, individuato dal vettore $\mathbf{x} = (\mathbf{q}, \mathbf{p}) = (q_1, \dots, q_N; p_1, \dots, p_N)$, rappresenta lo stato del sistema e la traiettoria lungo cui il punto si muove dà l'evoluzione del sistema. Le equazioni del moto assumono la forma canonica:

$$\begin{aligned}\dot{q}_i &= \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= \frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i} \quad i = 1, \dots, N\end{aligned}\tag{1.1}$$

dove $H = H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ è l'Hamiltoniana del sistema, che supponiamo non dipendere esplicitamente dal tempo.

Più in generale le equazioni di evoluzione di un sistema dinamico saranno del tipo:

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{F}(\mathbf{x})\tag{1.2}$$

con $\mathbf{x} \in M$, essendo M una varietà differenziabile di dimensione finita (ad es. \mathbf{R}^N) ed $\mathbf{F}(\mathbf{x})$ un campo vettoriale su M . Nel caso di un sistema Hamiltoniano il campo \mathbf{F} ha la forma

$$\mathbf{F}(\mathbf{x}) = \mathbf{J}dH(\mathbf{x})$$

dove

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} 0 & I \\ -I & 0 \end{pmatrix}\tag{1.3}$$

è la matrice simplettica fondamentale $2N \times 2N$ e

$$dH(\mathbf{x}) = \nabla H = \left(\frac{\partial H}{\partial \mathbf{q}}, \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}} \right)\tag{1.4}$$

è il gradiente dell'Hamiltoniana nello spazio delle fasi.

Le equazioni di Hamilton ci dicono come il punto rappresentativo dello stato del sistema si muove nello spazio Γ man mano che il tempo evolve: in particolare dalla teoria delle equazioni differenziali del primo ordine otteniamo che se sono dati i valori delle coordinate del punto ad un tempo fissato t_0 , le equazioni (1.1) determinano univocamente i valori delle coordinate del punto per ogni altro tempo t (successivo o precedente a t_0). L'evoluzione del sistema è dunque data da un gruppo continuo ad un parametro di trasformazioni dello spazio delle fasi in se stesso (flusso) $\phi_t : \Gamma \mapsto \Gamma$

$$\mathbf{x}(t, \mathbf{x}_0) = \phi_t(\mathbf{x}_0) \quad (1.5)$$

Una importante proprietà cui deve soddisfare tale trasformazione è fissata dal fondamentale teorema di Liouville [3]. Definiamo la misura di un insieme A nello spazio Γ attraverso la misura di Lebesgue:

$$\mu(A) = \int_A d\mathbf{x} = \int_A dq_1 \dots dq_N dp_1 \dots dp_N \quad (1.6)$$

Allora vale il seguente teorema:

Teorema 1.1 (Liouville) *Sia M un insieme misurabile di punti nello spazio Γ e sia M_t l'insieme ottenuto da M dopo un tempo t applicando le equazioni di Hamilton. La misura di M è invariante ossia*

$$\mu(M_t) = \mu(M)$$

Il contenuto di questo teorema è che un insieme di punti rappresentativi nello spazio delle fasi (ossia un insieme di condizioni iniziali) si comporta come un fluido incompressibile.

Per sistemi isolati, con la sola energia E fissata, che definiscono l'insieme statistico microcanonico, il moto del punto nello spazio Γ è ristretto alla ipersuperficie $2N - 1$ dimensionale

$$\Sigma_E = \{(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \in \Gamma \mid H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E\}. \quad (1.7)$$

Durante l'evoluzione temporale ogni ipersuperficie ad energia costante è trasformata in se stessa o, in altre parole, è invariante. In tal caso, se si

definisce la misura di un insieme di punti su Σ_E come si è fatto nell'equazione (1.6), essa in generale cambierà nel tempo. È conveniente perciò definire una nuova misura invariante ristretta a questo spazio $2N - 1$ dimensionale (si veda l'appendice A)

$$\mu(A) = \int_A \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|} \quad (1.8)$$

dove A è un insieme di punti su Σ_E , e $d\sigma$ l'elemento di superficie su Σ_E .

Nel seguito, come è abitudine fare, chiameremo $\Omega(E)$ la misura dell'insieme di punti nello spazio Γ contenuti dentro la ipersuperficie ad energia costante $V_E = \{(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \in \Gamma \mid H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) < E\}$:

$$\Omega(E) = \int_{V_E} d\mathbf{x} = \int_{H < E} d\mathbf{x} = \int_{\Gamma} \theta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})) d\mathbf{x} \quad (1.9)$$

e con $\omega(E)$ la misura della ipersuperficie stessa Σ_E :

$$\omega(E) = \int_{\Sigma_E} \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|} = \int_{H=E} \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|} = \int_{\Gamma} \delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})) d\mathbf{x} \quad (1.10)$$

Vale ovviamente la seguente relazione:

$$\omega(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE}. \quad (1.11)$$

1.1.2 L'ipotesi ergodica

Nella descrizione Hamiltoniana che si è vista finora lo stato di un sistema meccanico è associato ad un punto nello spazio delle fasi. Una qualunque quantità fisica relativa al sistema, che chiameremo anche *osservabile dinamica*, sarà dunque una funzione del punto $\mathbf{x} = (\mathbf{q}, \mathbf{p})$ nello spazio Γ . Quando si effettua una misura sul sistema, questa non viene compiuta istantaneamente, ma richiede comunque un certo intervallo di tempo che, anche se potrà apparire "piccolo" all'osservatore, sarà comunque molto grande dal punto di vista dell'evoluzione nello spazio delle fasi. Perciò il risultato della misura non va paragonato con il valore della funzione ad un fissato istante temporale: i risultati sperimentali rappresentano la media della funzione presa su intervalli temporali molto lunghi.

Le possibili ambiguità sulla definizione di *media temporale* (come la durata dell'intervallo di tempo o la dipendenza dal punto iniziale di una data

traiettoria) sono eliminate dal prezioso teorema di Birkhoff che riportiamo di seguito [3]:

Teorema 1.2 (Birkhoff) *Data una funzione $f(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ nello spazio delle fasi, definiamo la media temporale \bar{f} , sulla traiettoria del sistema, come:*

$$\bar{f} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t)) dt \quad (1.12)$$

Allora la media temporale \bar{f} esiste quasivunque (ossia per tutti i punti di Γ tranne al massimo un insieme di punti di misura nulla) ed è indipendente dal punto iniziale sulla traiettoria.

Il calcolo effettivo dell'integrale (1.12) è praticamente reso impossibile dal fatto che non siamo in grado di determinare quale traiettoria nello spazio delle fasi sia effettivamente seguita dal sistema. Per far questo dovremmo essere capaci di risolvere le equazioni del moto, ossia avremmo bisogno di conoscere $2N - 1$ integrali primi del moto, mentre di solito è noto un solo integrale, l'energia.

Per poter procedere operativamente in meccanica statistica di equilibrio si introduce un'ipotesi fondamentale, affermando che il risultato di una misura (media temporale) è dato dalla *media in fase*:

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\omega} \int f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p} \quad (1.13)$$

dove ω è la normalizzazione

$$\omega = \int \rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) d\mathbf{q} d\mathbf{p}$$

e ρ è la densità di probabilità nello spazio delle fasi.

Nella descrizione microcanonica (sistema chiuso e isolato), si assume, coerentemente con il postulato di *eguale probabilità a priori*, che ρ sia una distribuzione uniforme sull'ipersuperficie ad energia costante Σ_E ovvero la distribuzione;

$$\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})) \quad (1.14)$$

e quindi la media in fase microcanonica di una funzione $f(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ si scrive:

$$\langle f \rangle_{mc} = \frac{\int f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})) d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{\int \delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})) d\mathbf{q} d\mathbf{p}} = \frac{\int_{\Sigma_E} f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|}}{\int_{\Sigma_E} \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|}} \quad (1.15)$$

Tutte le altre distribuzioni, corrispondenti ad altri possibili *ensembles* (canonico,grancanonico), si ottengono a partire da quella microcanonica.

Il problema di una giustificazione teorica della sostituzione delle medie temporali con le medie in fase è il cosiddetto *problema ergodico*.

Storicamente, l'ipotesi ergodica fu introdotta da Ludwig Boltzmann, che fu anche il primo ad usare tale terminologia. Egli osservò che, se la traiettoria del sistema passa prima o poi per tutti i punti nello spazio delle fasi compatibili con un dato valore dell'energia, allora la relazione $\bar{f} = \langle f \rangle$ è certamente verificata. Usando le sue parole [4]:

... la grande irregolarità del moto termico e la varietà delle forze esterne agenti sul sistema, rende sensato considerare gli atomi in tutte le posizioni e le velocità compatibili con l'equazione dell'energia...

In realtà si comprese ben presto che sistemi strettamente ergodici non possono esistere. Paul e Tatiana Ehrenfest evidenziarono come l'ipotesi che la ipersuperficie ad energia costante fosse in realtà costituita da un'unica traiettoria non potesse essere verificata: i punti di una traiettoria dinamica (curva unidimensionale che oltretutto non può autointersecarsi) non possono essere messi in corrispondenza biunivoca con una ipersuperficie $2N - 1$ dimensionale. Essi proposero di sostituire l'ipotesi di Boltzmann con l'ipotesi più debole di "quasi ergodicità", secondo la quale per verificare $\bar{f} = \langle f \rangle$ è sufficiente che la traiettoria sia ovunque *densa* su Σ_E . Comunque, nonostante la rilevanza di questa nuova ipotesi, il fatto che ogni orbita su Σ_E passi arbitrariamente vicina ad ogni punto non è sufficiente a dimostrare l'ugualianza fra medie temporali e medie in fase, a meno che non si introducano altre ipotesi addizionali.

Le successive ricerche nell'ambito della teoria ergodica hanno progressivamente riformulato il problema ergodico in termini matematici precisi. In particolare, in seguito ai lavori di Birkhoff e Koopman, la teoria ergodica ha trovato una sistemazione formale nella teoria della misura. Si può mostrare [3] che l'ergodicità di un sistema è equivalente ad una proprietà metrica dell' ipersuperficie ad energia costante nota come *transitività metrica*.

Un sottoinsieme misurabile Σ_E sullo spazio delle fasi Γ , invariante rispetto al flusso $\phi(t)$, si dice *metricamente transitivo* (o *metricamente indecomponibile*) se non è possibile decomporlo in sottoinsiemi invarianti di misura positiva: se Σ_E è metricamente transitivo, e fissiamo la normalizzazione $\mu(\Sigma_E) = 1$, allora ogni sottospazio invariante $A \subset \Sigma_E$ avrà misura 0 o 1.

L'eventuale presenza di altri integrali primi del moto, oltre all'energia, costituisce una violazione della condizione di transitività metrica. Infatti se $f(\mathbf{x})$ è una funzione di fase che costituisce un integrale isolato, la regione $F_c = \{\mathbf{x} \in \Gamma \mid f(\mathbf{x}) = c\}$ è una ipersuperficie e la condizione $\mathbf{x} \in F_c$ costituisce un vincolo che imprigiona la traiettoria su una sottoregione di misura non nulla ¹.

Oltre alla presenza di integrali isolati del moto può accadere una situazione intermedia in cui esistono delle grandezze conservate che però non sono analitiche; ossia le sottoregioni dello spazio delle fasi corrispondenti ai valori costanti di tali grandezze non sono "smooth", ma hanno in generale una struttura complessa. Questa condizione è quella prevista dal teorema KAM per i sistemi quasi-integrabili che vedremo meglio più avanti.

Nonostante i molti sforzi compiuti, la proprietà di transitività metrica, per adesso, è stata dimostrata in pochissimi casi e si tratta di sistemi astratti che ben difficilmente possono essere usati come modello di sistemi reali; uno di questi è quello del moto di una sfera rigida in interazione elastica con un insieme di centri scatteratori fissi - il cosiddetto *biliardo di Sinai* - e recentemente [5] è stato provato che una catena di sfere rigide, in interazione elastica fra loro e contenute in un biliardo a pareti convesse, è ergodico (e per di più anche mixing, vedi più avanti).

Dal punto di vista più strettamente fisico, il grosso contributo dell'ingente lavoro numerico che è stato fatto dai tempi di Fermi, Pasta e Ulam ad oggi nello studio di eventuali violazioni dell'ergodicità, pone in rilievo come la problematica significativa sia quella delle *scale di tempo* su cui si effettuano gli

¹Per un sistema quantistico, la condizione di ergodicità, analoga alla transitività metrica, si esprime con il fatto che gli autovalori dell'energia sono tutti non degeneri (von Neumann, 1929); questo normalmente accade quando non esistono operatori che commutano con l'Hamiltoniana. L'eventuale presenza di tali operatori corrisponde così alla presenza di integrali isolati nel caso classico.

esperimenti. In particolare, nel modello di oscillatori accoppiati non lineari che sono studiati in questa tesi, i tempi di rilassamento ai valori di equilibrio per una osservabile termodinamica dipendono in modo critico dalla densità di energia del sistema, e per energie inferiori ad un dato valore di *soglia* possono diventare enormi rispetto alle scale di tempo tipiche dei rilassamenti ad alte energie.

In sostanza, oltre ad un meccanismo di *confinamento dinamico*, dovuto alla presenza di integrali del moto, esistono dei meccanismi di *confinamento strutturale* nello spazio delle fasi. Questi dipendono dal valore della densità di energia, facendo sì che per valori sufficientemente bassi il punto sulla ipersuperficie rimanga "intrappolato" in una certa sottoregione per un tempo molto lungo. È da notare che, mentre la presenza di integrali del moto costituisce un meccanismo di confinamento *assoluto*, cioè per tempi arbitrariamente grandi, un confinamento di tipo strutturale ammette una *probabilità di fuga* su tempi finiti, e determina così quello che si chiama uno stato *metastabile*.

1.1.3 Ergodicità e mixing in fase

L'assenza di meccanismi di confinamento come quelli sopra descritti non è in generale una condizione sufficiente affinché un sistema sia ergodico, o equivalentemente affinché esso rilassi verso uno stato di equilibrio termodinamico. A questo proposito, dopo i primi risultati della teoria ergodica dovuti a Birkhoff, è stata introdotta una proprietà più forte dell'ergodicità, che consiste nel fatto che il flusso Hamiltoniano dà luogo ad una vera e propria diffusione nello spazio delle fasi. Tale proprietà prende il nome di *mixing*: un sistema dinamico $\phi(t) : \Sigma_E \mapsto \Sigma_E$ si dice mixing se per qualsiasi coppia di sottoinsiemi A, B della ipersuperficie Σ_E si ha (sempre con la normalizzazione $\mu(\Sigma_E) = 1$)

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mu[(\phi_t A) \cap B] = \mu(A)\mu(B) \quad (1.16)$$

In altri termini, la frazione di A che viene trasportata in B dal moto dopo un tempo sufficientemente lungo ha una misura pari a quella di tutto l'insieme

A di partenza. Questa proprietà assicura l'ergodicità: un sistema mixing è anche ergodico, ma non è vero il viceversa.

Mentre il moto ergodico può, al limite, presentare caratteristiche di regolarità, per essere mixing il moto deve configurarsi come un insieme di dilatazioni e ripiegamenti, in modo da "sfilacciare" ogni possibile insieme di condizioni iniziali, altrimenti non si potrebbe verificare la (1.16).

Per dare un esempio che illustra in modo molto intuitivo la differenza fra un sistema ergodico ed uno mixing, supponiamo di avere uno spazio delle fasi costituito da un toro bidimensionale immerso in uno spazio a tre dimensioni. Questa situazione si può rappresentare in maniera molto semplice mediante un quadrato di lato unitario con condizioni al contorno periodiche. Consideriamo adesso due mappe sul toro:

$$(x, y) \mapsto (x + 1, y + a) \tag{1.17}$$

$$(x, y) \mapsto (x + y, x + 2y) \tag{1.18}$$

La prima trasforma il "gatto di Arnold" come si vede in figura (1.1), cioè effettua una semplice traslazione lungo una direzione con pendenza a . Se a è un numero irrazionale questa trasformazione è ergodica, ma *non* è mixing. Infatti per l'ergodicità è sufficiente che il gatto trascorra uguali intervalli di tempo in regioni dello spazio delle fasi. con uguale volume.

Figura 1.1: Azione della trasformazione $(x, y) \mapsto (x + 1, y + a)$ sul "gatto di Arnold"

La seconda trasforma il gatto in modo più radicale (fig.(1.2)), e già alla seconda iterazione si perde ogni traccia della forma che aveva l'insieme iniziale . Nelle figure si vede in maniera "pittoresca" come due punti, che all'istante iniziale si trovano vicini, con la trasformazione (1.17) rimangono vicini per tutti i tempi, mentre con la (1.18) divergono l'uno dall'altro, perdendo rapidamente memoria delle condizioni iniziali. Dalle figure precedenti si vede

Figura 1.2: Azione della trasformazione $(x, y) \mapsto (x + y, x + 2y)$

in maniera "pittoresca" come due punti, che all'istante iniziale si trovano vicini, con la trasformazione (1.17) rimangono vicini per tutti i tempi, mentre con la (1.18) divergono l'uno dall'altro, perdendo rapidamente memoria delle condizioni iniziali.

1.1.4 Ergodicità e stocasticità

Poiché i sistemi studiati dalla meccanica statistica sono costituiti da un numero molto grande di sottosistemi (particelle), è naturale aspettarsi che la conoscenza dello stato di una singola particella ad un fissato istante non permetta di dire niente (o quasi niente) sullo stato in cui si troverà questa particella dopo un periodo di tempo sufficientemente lungo. Ad esempio, nel caso di un gas chiuso in una scatola, la conoscenza esatta dell'energia di una data molecola ad un certo istante di tempo non ci permetterà di fare alcuna previsione sul valore che l'energia avrà dopo "alcune ore" a causa del grande numero di collisioni effettuate dalla molecola durante questo intervallo di tempo. Questa situazione prende il nome di *caos molecolare*.

Nel linguaggio della teoria delle probabilità possiamo dire che la dipendenza stocastica fra le quantità $f(\mathbf{x}, t)$ e $f(\mathbf{x}, t + \tau)$ decresce molto rapidamente al crescere di τ . Ciò che è richiesto, quindi, è che la funzione $f(\mathbf{x}(t))$ perda rapidamente memoria della sua stessa evoluzione; questo si può precisare dicendo che la sua *funzione di autocorrelazione*:

$$C(\tau) = \overline{f(\mathbf{x}, t)f(\mathbf{x}, t + \tau)} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T f(\mathbf{x}, t)f(\mathbf{x}, t + \tau)dt \quad (1.19)$$

deve essere rapidamente decrescente. La funzione $C(\tau)$ esprime il grado di "somiglianza" di un segnale con se stesso durante l'evoluzione temporale. È chiaro che una traiettoria periodica è sempre uguale a se stessa così che anche $C(\tau)$ risulta periodica. In un regime caotico, invece, $C(\tau)$ tende esponenzialmente a zero. La funzione di autocorrelazione è legata allo spettro di potenza del segnale tramite il teorema di Wiener-Khinchin[6]: $C(\tau) = \mathcal{F}[\mathcal{S}(\omega)]$ dove \mathcal{F} rappresenta la trasformazione secondo Fourier. In un regime periodico lo spettro di potenza avrà dei picchi discreti, in un regime caotico sarà continuo.

Vediamo di precisare il fatto che la perdita della correlazione conduce ad una situazione ergodica. Consideriamo un processo stocastico stazionario $f(t)$ e, senza perdita di generalità, supponiamo che abbia media nulla:

$$E\{f(t)\} = 0 \quad (1.20)$$

dove E denota il valore di aspettazione preso su un insieme di osservazioni. La stazionarietà del processo implica che la funzione di autocorrelazione $C(\tau) = E\{f(t)f(t+\tau)\}$ dipende solo da τ . Se normalizziamo il processo in modo che $E\{f^2(t)\} = 1$, allora si ha $C(0^+) = 1$. Con queste condizioni si dimostra il seguente teorema [7] :

Teorema 1.3 *Se $C(\tau) \rightarrow 0$ quando $\tau \rightarrow \infty$, allora la funzione $f(t)$ è ergodica*

Se le medie indicate con E rappresentano le medie microcanoniche sulla ipersuperficie ergodica definite da (1.15) e $f(t)$ rappresenta una funzione di fase $f(\mathbf{q}(t), \mathbf{p}(t))$, il teorema ci dice che quando la correlazione di fase di una funzione dinamica $f(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ tende a zero (per $t \rightarrow \infty$) quest'ultima è ergodica. In questa forma il teorema, noto come teorema di *ergodicità debole* è contenuto nella monografia di Khinchin [3] sui fondamenti della meccanica statistica. Nel capitolo quarto si vedrà come dalla misura della funzione di correlazione sia possibile ottenere notevoli informazioni sui tempi di rilassamento di cui bisogna tener conto nella misura di una osservabile ergodica.

1.1.5 Ergodicità e caos

Un "buon" sistema statistico è, per quanto visto precedentemente, un sistema mixing. È naturale quindi chiedersi quali siano i sistemi fisici che possono essere mixing.

Il primo ad affrontare questo problema fu Krylov[8]: egli si rese conto che alcuni risultati, ottenuti in ambito puramente matematico da Hadamard, Hedlund e Hopf, potevano essere assai importanti per la comprensione dell'origine del mixing in fisica. In questi lavori si affermava che le geodetiche di una varietà di Riemann a curvatura ovunque negativa sono fortemente instabili: due geodetiche inizialmente vicine tenderanno a *divergere esponenzialmente*. Krylov, sfruttando il fatto che le traiettorie di un sistema dinamico possono essere considerate geodetiche di un'opportuna varietà di Riemann (in generale compatta), capì che questa instabilità, in uno spazio le cui coordinate non possono divergere all'infinito - com'è appunto una varietà compatta - poteva produrre quell'insieme di dilatazioni e ripiegamenti necessari a determinare il mixing.

Pur rimanendo principalmente nell'ambito dei sistemi astratti, Kolmogorov, Asonov e Sinai hanno sviluppato notevolmente l'idea di Krylov, mostrando fra l'altro che alcune classi di sistemi dinamici, che presentano divergenza esponenziale delle traiettorie (noti come *flussi di Asonov* o *flussi C*), sono effettivamente sistemi mixing. Fra questi sistemi si trovano i *flussi geodetici* su varietà a curvatura ovunque negativa; per flusso geodetico si intende il moto per inerzia, con velocità $v = 1$, di una particella di massa $m = 1$ vincolata su di una varietà Riemanniana compatta M , di dimensione N , ovvero un'applicazione del fibrato tangente TM in se stesso. Si può mostrare che il moto si svolge lungo le geodetiche (definite dalla metrica dell'energia cinetica) e che se tutte le possibili curvatures sezionali della varietà sono strettamente minori di zero allora ogni traiettoria è esponenzialmente instabile ed il sistema è mixing.

Ora, la proprietà di divergenza esponenziale delle traiettorie di un sistema dinamico è la caratteristica fondamentale di quello che oggi si chiama *caos deterministico*. Nonostante la mole di lavori sull'argomento, non esiste ancora una definizione univoca di cosa sia il caos deterministico: la divergenza esponenziale delle traiettorie, o sensibilità alle condizioni iniziali, ne è comunque un tratto distintivo imprescindibile. Riprenderemo in seguito con maggiori dettagli il problema della definizione del caos deterministico: una spiegazione qualitativa della nascita del caos nei sistemi Hamiltoniani a molti gradi di libertà può essere data nel contesto della teoria perturbativa, mentre per averne una descrizione quantitativa è necessario un approccio di carattere geometrico-differenziale. Da quanto detto sopra, appare chiaro comunque che le proprietà *statistiche* di un sistema fisico sono strettamente legate alle caratteristiche *caotiche* della dinamica: studiando la caoticità della dinamica si può quindi pensare di ottenere informazioni sul comportamento del sistema in relazione alle sue proprietà *termodinamiche*.

Va detto comunque che la relazione fra caos ed ergodicità è una questione molto delicata che ancora dovrà essere analizzata a lungo per essere compresa in modo esauriente. In un recente lavoro sul comportamento "termodinamico" dei sistemi Hamiltoniani non lineari, è mostrato [9] come l'ingenuo punto di vista che assume la caoticità come una condizione

sufficiente per la validità della meccanica statistica di equilibrio sia sbagliato. In particolare, il comportamento di non equilibrio del calore specifico nel modello FPU- β mostra un interessante fenomeno: sotto la SST (Strong Stochasticity Threshold), corrispondente ad un certo valore della temperatura, il rilassamento verso il valore di equilibrio è fortemente ritardato. Questo comportamento lascia pensare alla presenza di caos spazialmente localizzato, che impedisce la "diffusione" dell'orbita su tutto lo spazio delle fasi accessibile per il sistema. La presenza di caos localizzato può fortemente influire sulle *scale di tempo* caratteristiche sulle quali si instaura un comportamento statistico. Il problema fisicamente rilevante, per comprendere più a fondo il legame fra dinamica caotica e proprietà statistiche, è quello della *velocità di mixing*.

1.1.6 Caratterizzazione della dinamica caotica: gli esponenti di Lyapunov

Nonostante i limiti di comprensione cui si è accennato sopra, la caoticità rimane senza dubbio una condizione necessaria per la validità della ipotesi ergodica per sistemi di elevata dimensionalità.

Lo strumento diagnostico più utilizzato per sapere se un sistema dinamico è caotico o no, e per misurare il grado di caoticità, se $N \gg 1$, consiste nel calcolo degli *esponenti caratteristici di Lyapunov*.

Per definire gli esponenti di Lyapunov si utilizza la proprietà più "eclatante" di una dinamica caotica, ovvero la presenza di sensibilità alle condizioni iniziali, che si manifesta nella divergenza esponenziale fra traiettorie inizialmente vicine.

L'idea di fondo è quella di linearizzare le equazioni del moto lungo la traiettoria, seguendo l'evoluzione della dinamica nello spazio tangente, ovvero l'evoluzione di un vettore di variazione delle coordinate. Se $\mathbf{x}(t) = (\mathbf{p}(t), \mathbf{q}(t))$, e $M(\mathbf{x})$ è la matrice Jacobiana in \mathbf{x} del flusso Hamiltoniano $\phi_t : V \mapsto V$, dove V è una varietà compatta $2N$ -dimensionale, allora la dinamica tangente $d\phi_t : T\mathbf{x}V \mapsto T_{\phi_t(\mathbf{x})}V$, cioè l'evoluzione del campo vettoriale $\boldsymbol{\xi} = (\boldsymbol{\xi}^p, \boldsymbol{\xi}^q) = (d\mathbf{p}, d\mathbf{q})$

di variazione delle traiettorie, è definita dalle equazioni

$$\frac{d\xi_i}{dt} = M_{ik}(\mathbf{x}(t))\xi_k \quad (1.21)$$

Notiamo subito che si tratta di equazioni *lineari*, ma dipendenti dalla traiettoria del sistema, perciò l'evoluzione temporale di ξ è tutt'altro che banale. Nel caso di Hamiltoniane standard, $H = \frac{1}{2} \sum_i p_i^2 + V(\mathbf{q})$, la (1.21) diventa

$$\frac{d^2 \xi_i^q}{dt^2} = - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q^i \partial q^k} \right)_{(\mathbf{x}(t))} \xi_k^q \quad (1.22)$$

Supponiamo ora di seguire l'evoluzione per un Δt piccolo, in modo che la matrice M si possa considerare, in prima approssimazione, costante; allora, se passiamo alla base in cui M è diagonale, e $\{m_i\}$ sono gli autovalori di M , avremo

$$\xi_i(t + \Delta t) = e^{m_i \Delta t} \xi_i(0),$$

quindi, se la parte reale di qualcuno degli m_i è positiva avremo, localmente, la crescita esponenziale di ξ .

Per caratterizzare la dinamica abbiamo bisogno di un'informazione *globale*, che ci dica per esempio qual è il tasso *medio* di divergenza esponenziale.

Consideriamo allora la dinamica discretizzata, con un passo temporale pari a Δt , ed introduciamo la matrice che fa evolvere ξ fino al tempo $t = n\Delta t$,

$$G(t) = \prod_{j=1}^N M(\mathbf{x}(j\Delta t)); \quad (1.23)$$

in questo modo,

$$\xi(t) = G(t)\xi(0). \quad (1.24)$$

Si potrebbe allora pensare di diagonalizzare la matrice $(G(t))^{1/n}$, che rappresenta la matrice di evoluzione "media", e di interpretare gli autovalori così ottenuti come indicatori del tasso medio di espansione del vettore ξ . Questo tentativo si scontra però col fatto che il problema agli autovalori connesso con la (1.24) non è ben definito: infatti la dinamica tangente $d\phi_t$ trasforma un vettore dello spazio tangente $T_{\mathbf{x}(0)}V$ in un vettore di un *diverso* spazio tangente, $T_{\mathbf{x}(t)}V = T_{\phi_t(\mathbf{x}(0))}V$, come dimostra la figura (1.3).

Figura 1.3: Rappresentazione della dinamica tangente $d\phi_t : T_{\mathbf{x}(0)}V \mapsto T_{\mathbf{x}(t)}V$ e dell'effetto dell'applicazione di $G^T(t)$

Per risolvere questo problema si sfrutta un artificio semplice: si riporta il vettore trasformato $\boldsymbol{\xi}(t) \in T_{\mathbf{x}(t)}V$ in un vettore $\boldsymbol{\xi}'(t) \in T_{\mathbf{x}(0)}V$ mediante l'applicazione della matrice trasposta

$$G^T(t) = \prod_{j=1}^N M^T(\mathbf{x}(j\Delta t)) . \quad (1.25)$$

Dato che in generale vale l'identità [21]

$$\|\boldsymbol{\xi}(t)\|^2 = \langle \boldsymbol{\xi}(t), \boldsymbol{\xi}(t) \rangle = \langle \boldsymbol{\xi}(t), G(t)\boldsymbol{\xi}(0) \rangle = \langle G^T(t)\boldsymbol{\xi}(t), \boldsymbol{\xi}(0) \rangle , \quad (1.26)$$

con l'applicazione di $G^T(t)$ si riporta il vettore trasformato nello spazio di partenza, lungo la traiettoria, senza ripercorrerne l'evoluzione all'indietro (1.3), perché $G^T \neq G^{-1}$, conservando l'informazione sulla *norma*, cioè su come il vettore cresce durante l'evoluzione temporale; quella che si perde è l'informazione sulla *rotazione* del vettore. Si ha allora

$$\boldsymbol{\xi}'(t) = G^T(t)G(t)\boldsymbol{\xi}(0), \quad (1.27)$$

e a questo punto $\xi'(t)$ e $\xi(0)$ appartengono allo stesso spazio, così il problema agli autovalori connesso con la (1.27) è ben definito. Il teorema moltiplicativo di Oseledec afferma che la matrice limite

$$\Gamma = \lim_{n \rightarrow \infty} (G^T(t)G(t))^{1/2n} \quad (1.28)$$

esiste ed è finita; Γ è semidefinita positiva per costruzione, quindi gli autovalori $\{\gamma_i\}$ sono reali e non negativi. Inoltre, dato che ϕ_t è un flusso Hamiltoniano, le matrici Jacobiane M sono matrici simplettiche, e lo stesso vale per Γ ; il polinomio caratteristico $p(\gamma)$ di una matrice simplettica è riflessivo, quindi i $2N$ autovalori saranno organizzati in coppie $\{\gamma_i, \gamma_i^{-1}\}$.

Si definiscono allora gli N esponenti caratteristici di Lyapunov come

$$\lambda_i = \log \gamma_i \quad i = 1, \dots, N$$

e in genere si ordinano per valori decrescenti: in particolare, $\lambda_1 = \lambda_{MAX}$. Dato che il teorema di Oseledec assicura l'esistenza della matrice limite (1.28) per tempi *infiniti*, gli esponenti di Lyapunov vanno considerati come quantità *asintotiche*.

Ora, λ_1 misura proprio il tasso medio di crescita esponenziale della norma di ξ : infatti

$$\xi'(t) = (e^{2\lambda_1 t} \xi_1(0), e^{2\lambda_2 t} \xi_2(0), \dots, e^{2\lambda_N t} \xi_N(0)),$$

e dalla (1.26) si ha:

$$\|\xi(t)\| = \sqrt{\langle \xi'(t), \xi(0) \rangle} = e^{\lambda_1 t} \xi_1(0) \left(1 + \frac{\xi_2^2(0)}{\xi_1^2(0)} e^{2(\lambda_2 - \lambda_1)t} + \dots + \frac{\xi_N^2(0)}{\xi_1^2(0)} e^{2(\lambda_N - \lambda_1)t} \right)^{1/2}$$

perciò, per $t \rightarrow \infty$, solo la componente 1 dà contributo alla norma, e $\|\xi(t)\| \rightarrow e^{\lambda_1 t} \|\xi(0)\|$; allora si può scrivere

$$\lambda_1 = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \log \frac{\|\xi(t)\|}{\|\xi(0)\|} \sim \frac{d}{dt} \log \|\xi(t)\|. \quad (1.29)$$

Il tempo $\tau_1 = \lambda_1^{-1}$ indica quindi la più breve scala di tempo caratteristica dell'instabilità della dinamica.

Di fatto, per il calcolo numerico di λ_1 si utilizza sempre la (1.29), che risulta assai più maneggevole, dal punto di vista pratico, rispetto alla

diagonalizzazione della matrice Γ . L'algoritmo numerico più usato per valutare λ_1 [10] consiste nel calcolo di un tasso di divergenza esponenziale mediato localmente: dall'integrazione numerica delle equazioni per la dinamica tangente (1.21) per un passo temporale si ottengono le componenti $\xi_i(t + \Delta t)$, da cui si calcola il tasso *locale* di espansione del vettore $\boldsymbol{\xi}$,

$$D(\Delta t) = \frac{\|\boldsymbol{\xi}(t + \Delta t)\|}{\|\boldsymbol{\xi}(t)\|}$$

successivamente si "rinormalizza" il vettore alla sua lunghezza originaria con la tecnica di Gram-Schmidt (per evitare che cresca troppo creando problemi di overflow) e si ripete il ciclo: l'esponente massimo è dato dalla media

$$\lambda'_1 = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n\Delta t} \sum_{j=1}^n \log D(j\Delta t) \quad (1.30)$$

L'algoritmo può essere generalizzato per il calcolo di tutti gli altri esponenti $\lambda_2, \dots, \lambda_N$ [11].

Una definizione operativa di caoticità può essere basata proprio sulla misura degli esponenti di Lyapunov: se almeno uno di questi è positivo, quindi se $\lambda_1 > 0$, allora un sistema dinamico è caotico, e ovviamente è tanto più caotico quanto più λ_1 è grande. Un'informazione più completa sulla isotropia delle direzioni dilatanti si ha poi andando a guardare quanti esponenti sono positivi e qual è il loro valore.

1.2 Descrizione qualitativa del caos Hamiltoniano: teoria classica delle perturbazioni

Abbiamo osservato che il comportamento statistico di un sistema dinamico è intimamente connesso alle proprietà caotiche della dinamica. Vedremo ora, con un approccio di tipo perturbativo, in che modo può nascere il caos in un sistema Hamiltoniano.

La teoria delle perturbazioni per sistemi Hamiltoniani classici studia i cosiddetti sistemi *sistemi quasi integrabili*, ovvero quei sistemi descritti da una funzione Hamiltoniana della forma

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = H_0(\mathbf{p}) + H_1(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \quad (1.31)$$

con $\|H_1\| \ll \|H_0\|$, dove $\|\cdot\|$ è una norma opportuna, per esempio quella dell'estremo superiore sul dominio di definizione; la soluzione generale della dinamica generata dalla (1.31) fu definita da Poincaré " il problema fondamentale della dinamica".

È quindi evidente che i presupposti logici e tecnici della teoria delle perturbazioni sono da ricercarsi nella teoria dei sistemi integrabili.

1.2.1 Sistemi integrabili

Fra i sistemi Hamiltoniani classici, una sottoclasse molto importante, sebbene esigua, è costituita dai *sistemi integrabili*. Il concetto di integrabilità ha subito una notevole evoluzione: classicamente, si cercava l' *integrabilità per quadratura*, ovvero la possibilità di risolvere le equazioni differenziali del moto mediante un numero finito di operazioni algebriche ed il calcolo di integrali coinvolgenti funzioni note. Oggi si tende invece ad estendere questo concetto, e a considerare integrabile un sistema Hamiltoniano il cui spazio delle fasi è *foliato in tori invarianti*: in altri termini, un sistema è integrabile se esiste una trasformazione canonica di coordinate tale che il moto descritto nelle nuove variabili sia una traslazione del toro N -dimensionale T^N , dove N è il numero di gradi di libertà del sistema. Un toro N -dimensionale è il prodotto diretto di N circonferenze, $T^N = C_1 \times C_2 \times \dots \times C_N$, e quindi le coordinate naturali su T^N saranno N angoli $(\theta_1, \dots, \theta_N)$, dove $\theta_i \in [0, 2\pi]$.

Il legame tra questi due approcci è contenuto in un teorema dovuto a Liouville e generalizzato poi da Arnol'd.

L'esempio paradigmatico [12] di sistema integrabile è costituito dall'insieme di N oscillatori armonici disaccoppiati, definito dall'Hamiltoniana

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N p_i^2 + \omega_i^2 q_i^2 = \sum_{i=1}^N E_i \quad (1.32)$$

In questo caso, la trasformazione canonica $\mathcal{C} : (\mathbf{p}, \mathbf{q}) \mapsto (\mathbf{J}, \boldsymbol{\theta})$ definita da

$$\mathcal{C} : \left\{ \begin{array}{l} J_i = E_i / \omega_i \\ \theta_i = \arctan(\omega_i q_i / p_i) \end{array} \right\}_{i=1, \dots, N} \quad (1.33)$$

definisce una nuova Hamiltoniana, funzione solo di \mathbf{J} ,

$$H(\mathbf{J}) = \sum_{i=1}^N \omega_i J_i \quad (1.34)$$

Le equazioni di Hamilton si integrano immediatamente, ottenendo

$$\begin{cases} J_i(t) = J_i(0) \\ \theta_i(t) = \theta_i(0) + \omega_i t \end{cases} \quad (1.35)$$

e quindi il moto del sistema è una traslazione, di frequenza $\omega = (\omega_1, \dots, \omega_N)$, sul toro $\{\mathbf{J}^0\} \times T^N$. Le coordinate \mathbf{J} si chiamano *variabili di azione*², le θ *variabili d'angolo*, e $\mathbf{J}^0 = \{J_k(0)\}$.

La caratteristica essenziale dalla (1.32), che permette di trovare la trasformazione canonica (1.33) e di ridurre H ad una funzione delle sole \mathbf{J} , è l'esistenza delle N costanti del moto E_i , che risultano essere indipendenti ed *in involuzione*, cioè tali che

$$\{E_i, E_j\} = 0 \quad \forall i, j$$

dove $\{\cdot, \cdot\}$ indica la parentesi di Poisson. Il teorema di Liouville-Arnol'd afferma infatti che se un sistema Hamiltoniano generico gode di questa proprietà, allora il suo moto è qualitativamente simile a quello appena visto, cioè è fatto di traslazioni del toro T^N .

Prima di procedere vale quindi la pena di ricordare alcune caratteristiche generali delle traslazioni sul toro.

Consideriamo una traslazione, di frequenza $\boldsymbol{\omega} \in \mathbf{R}^N$, del toro T^N

$$\phi_t : (\theta_1, \dots, \theta_N) \mapsto (\theta_1 + \omega_1 t, \dots, \theta_N + \omega_N t) \quad (1.36)$$

Questo tipo di moto si chiama *quasi-periodico*. In particolare, il flusso ϕ_t è *periodico* (ovvero le sue orbite su T^N sono orbite *chiuse*) se e solo se le componenti di $\boldsymbol{\omega}$ sono razionalmente dipendenti, cioè se esistono $N-1$ vettori di interi linearmente indipendenti $\mathbf{k}_j \in \mathbf{Z}^N$ tali che

$$\mathbf{k}_j \cdot \boldsymbol{\omega} = 0 \quad j = 1, \dots, N-1.$$

²È immediato verificare che le J_i hanno le dimensioni di un'azione.

Ciò significa che il *modulo risonante* di ω ,

$$M(\omega) \equiv \{\mathbf{k} \in \mathbf{Z}^N \mid \mathbf{k} \cdot \omega = 0\},$$

ha dimensione $N - 1$; nel gergo della teoria delle perturbazioni si dice che in questo caso ω è *completamente risonante*. Il caso opposto a quello della traslazione periodica è quello *non risonante*, in cui $\dim M(\omega) = 0$ (l'equazione $\mathbf{k} \cdot \omega = 0$ ha in \mathbf{Z}^N l'unica soluzione $\mathbf{k} = 0$): in questa situazione le orbite di ϕ_t sono *dense* sul toro T^N . Nei casi intermedi

$$0 < \dim M(\omega) < N - 1$$

l'orbita è densa su un sotto-toro $T^K \subset T^N$.

Possiamo ora passare al teorema di Liouville-Arnol'd [12].

Teorema 1.4 (Liouville-Arnol'd) *Sia $H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ l'Hamiltoniana di un sistema con N gradi di libertà, e supponiamo che il sistema ammetta N integrali primi, indipendenti ed in involuzione fra loro, $\mathcal{F}_1, \dots, \mathcal{F}_N$ con $\mathcal{F}_1 = H$. Se consideriamo lo spazio M_f definito implicitamente dagli insiemi di livello delle funzioni \mathcal{F}_i , ossia $\mathcal{F}_1 = f_1, \dots, \mathcal{F}_N = f_N$, allora questo spazio è un insieme invariante per il moto del sistema.*

Se poi M_f è connesso e compatto, in un intorno di M_f è possibile definire una trasformazione canonica dalle variabili (\mathbf{q}, \mathbf{p}) alle variabili azione-angolo $(\mathbf{J}, \boldsymbol{\theta})$ tale che l'Hamiltoniana trasformata dipenda dalle sole \mathbf{J} e che il moto del sistema nelle nuove variabili sia una traslazione di frequenza $\boldsymbol{\omega} = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{J}}(\mathbf{J})$ del toro T^N . Quindi le equazioni di Hamilton nelle nuove variabili si integrano per quadrature.

In seguito a questo teorema, un sistema Hamiltoniano con N gradi di libertà per il quale si possano trovare N costanti del moto indipendenti ed in involuzione si chiama *completamente integrabile*, ed il suo moto è in tutto analogo a quello di un insieme di oscillatori armonici disaccoppiati; infatti, fissate le condizioni iniziali, che definiranno un insieme di valori *costanti* $\{\mathbf{J}^0\}$ per le azioni, il moto è una traslazione di frequenza costante $\boldsymbol{\omega}(\mathbf{J}^0) = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{J}}(\mathbf{J}^0)$ del toro $T^N \times \{\mathbf{J}^0\}$. L'unica differenza rispetto al caso degli oscillatori sta nel fatto che ora la frequenza dipende dalle azioni, e quindi sarà in generale diversa per condizioni iniziali diverse.

È importante notare che il teorema di Liouville-Arnol'd garantisce l'esistenza della trasformazione alle variabili azione-angolo, ma non garantisce affatto che questa trasformazione si possa trovare in modo esplicito: in generale, quindi, l'integrabilità di un sistema Hamiltoniano non implica la risolubilità delle equazioni di Hamilton in modo elementare, ma permette comunque di affermare che il sistema può visitare, durante il moto, solo un sottoinsieme N -dimensionale dello spazio delle fasi, definito dalle condizioni iniziali.

Ergodicità ed integrabilità sono quindi proprietà in un certo senso opposte per i sistemi Hamiltoniani non lineari. La prima è caratterizzata da un moto caotico che riempie tutto lo spazio delle fasi compatibile con la conservazione dell'energia, con una rapida perdita di ogni regolarità dinamica durante l'evoluzione. La seconda, vincolando il flusso di fase su di una varietà regolare e chiusa, costituita da un toro N -dimensionale, è caratterizzata da un moto regolare e quasi-periodico.

1.2.2 Sistemi quasi-integrabili e teorema di Poincaré-Fermi

Il teorema di Liouville-Arnol'd esaurisce di fatto tutti gli interrogativi per quanto riguarda i sistemi integrabili. Entriamo quindi nell'ambito della teoria perturbativa vera e propria, considerando i sistemi immediatamente prossimi a quelli integrabili, cioè i sistemi quasi-integrabili, del tipo (1.31). Più precisamente, consideriamo Hamiltoniane della forma

$$H(\mathbf{J}, \boldsymbol{\theta}; \sigma) = H_0(\mathbf{J}) + \sum_{r=1}^{\infty} \sigma^r H_r(\mathbf{J}, \boldsymbol{\theta}) \quad (1.37)$$

dove σ è il parametro di perturbazione. Hamiltoniane come la (1.37) si trovano naturalmente in meccanica celeste: per esempio, nel caso del problema degli N corpi ($N > 2$) nel sistema solare, H_0 rappresenta l'attrazione gravitazionale dovuta al Sole e la perturbazione proviene dalle mutue interazioni fra i pianeti.

La prima domanda che ci possiamo porre sul sistema quasi-integrabile (1.37) è se sia possibile ridurlo, tramite una opportuna successione di trasformazioni canoniche, ad un sistema completamente integrabile, descritto da un'Hamiltoniana $H'(\mathbf{J}'; \sigma)$ indipendente dagli angoli θ' . Diciamo subito

che la risposta fornita dalla teoria perturbativa è, in generale, *negativa*. Vedremo comunque che esistono altri quesiti, riguardo ai sistemi quasi-integrabili, che appaiono altrettanto naturali di quello appena posto e che costituiscono l'argomento di due dei risultati più importanti della moderna teoria delle perturbazioni: il teorema KAM ed il teorema di Nekhoroshev. Prima di parlare di questi risultati è comunque utile chiarire brevemente quali siano i limiti intrinseci della teoria delle perturbazioni. Si tratta di trovare una successione di trasformazioni canoniche $\{\mathcal{C}_\sigma^{(\nabla)}\}$ che eliminino progressivamente, ai vari ordini, le variabili angolari dall'Hamiltoniana trasformata. Il primo passo consiste nell'eliminare le variabili $\boldsymbol{\theta}$ al primo ordine in σ , mediante una trasformazione $\mathcal{C}_\sigma^{(1)} : (\mathbf{J}, \boldsymbol{\theta}) \mapsto (\mathbf{P}^{(1)}, \mathbf{Q}^{(1)})$ che si deve ridurre all'identità per $\sigma \rightarrow 0$. Ricordando che la trasformazione identica deriva dalla funzione generatrice $\mathbf{P}^{(1)} \cdot \boldsymbol{\theta}$, la trasformazione cercata avrà una funzione generatrice della forma

$$S_\sigma^{(1)}(\boldsymbol{\theta}, \mathbf{P}^{(1)}) = \sum_{k=1}^N P_k^{(1)} \theta_k + \sigma S^{(1)}(\boldsymbol{\theta}, \mathbf{P}^{(1)}) \quad (1.38)$$

Con alcuni calcoli si può mostrare che, perché si possano davvero eliminare le variabili angolari a meno di termini $\mathcal{O}(\sigma^\epsilon)$, la funzione generatrice (1.38) deve soddisfare l'equazione differenziale

$$\sum_{k=1}^N \left[\frac{\partial H_0}{\partial J_k} \frac{\partial S^{(1)}}{\partial \theta_k} \right]_{(\mathbf{P}^{(1)}, \mathbf{Q}^{(1)})} + H_1(\mathbf{P}^{(1)}, \mathbf{Q}^{(1)}) = 0 \quad (1.39)$$

detta *equazione di Hamilton-Jacobi linearizzata*. Una volta risolta la (1.39), il procedimento va iterato per trovare le trasformazioni agli ordini successivi. Poiché la soluzione sarà periodica negli angoli, possiamo cercarla passando allo spazio si Fourier:

$$S^{(1)}(\boldsymbol{\theta}, \mathbf{P}^{(1)}) = \sum_{\mathbf{k} \neq \vec{0}} S_{\mathbf{k}}(\mathbf{P}^{(1)}) e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\theta}} \quad (1.40)$$

$$H_1(\boldsymbol{\theta}, \mathbf{P}^{(1)}) = \sum_{\mathbf{k} \neq \vec{0}} H_{1,\mathbf{k}}(\mathbf{P}^{(1)}) e^{i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\theta}} \quad (1.41)$$

e quindi la soluzione *formale* sarà, sostituendo gli sviluppi (1.40) e (1.41) nella (1.39),

$$S_{\mathbf{k}} = i \frac{H_{1,\mathbf{k}}}{\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\omega}} \quad (1.42)$$

dove $\boldsymbol{\omega} = \frac{\partial H_0}{\partial \mathbf{J}}$. Si vede subito che questa soluzione non ha senso per le frequenze *risonanti*, per le quali esistono dei vettori di interi non nulli \mathbf{k} tali che $\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\omega} = 0$; inoltre, anche se $\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\omega} \neq 0$ sempre, la convergenza della serie (1.40) non è affatto assicurata. Anzi, la serie sarà in generale *divergente* - a causa dei cosiddetti *piccoli denominatori* - a meno che le frequenze non soddisfino la cosiddetta *condizione diofantea*, ovvero una condizione forte di non risonanza

$$|\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\omega}| > \gamma \|\mathbf{k}\|^{-N} \quad \forall \mathbf{k} \in \mathbf{Z}^N - \{\vec{0}\} \quad (1.43)$$

dove γ è un' opportuna costante. In questo modo la serie convergerà ad una funzione analitica, perché se H_1 è analitica i coefficienti $H_{1,\mathbf{k}}$ decadono esponenzialmente a zero, mentre i piccoli denominatori decadranno al più come potenze. In meccanica celeste, i piccoli denominatori si incontrano spesso anche agli ordini più bassi, per esempio nel problema dei tre corpi Sole-Giove-Saturno.

Esiste poi un risultato rigoroso, ottenuto da Poincaré nell'ambito del problema dei tre corpi e generalizzato³ da Fermi, che garantisce, sotto ipotesi abbastanza generali, che il procedimento perturbativo che abbiamo delineato precedentemente *non può convergere*. Se il procedimento convergesse, il sistema quasi integrabile (1.37) di partenza sarebbe in realtà un sistema completamente integrabile, ed esisterebbero allora N costanti del moto indipendenti ed in involuzione. Ebbene, in generale ciò è impossibile, secondo il seguente [13, 14]

Teorema 1.5 (Poincaré-Fermi) *Consideriamo un sistema Hamiltoniano ad N gradi di libertà, con $N > 3$, della forma*

$$H(\mathbf{J}, \boldsymbol{\theta}; \sigma) = H_0(\mathbf{J}) + H_1(\mathbf{J}, \boldsymbol{\theta}).$$

Se H_0 è non degenere, ovvero $\det \left| \frac{\partial^2 H_0}{\partial J_i \partial J_k} \right| \neq 0$, e se tutti i coefficienti dello sviluppo di Fourier di H_1 sono diversi da zero (ipotesi di genericità), allora non esistono integrali primi analitici di H , definiti su un aperto dello spazio delle fasi, che siano indipendenti da H stessa.

³Poincaré dimostrò il teorema nel caso di funzioni C^ω [13], mentre Fermi lo ha esteso al caso *smooth* (C^∞)[14].

Osserviamo che entrambe le ipotesi, di non degenerazione e di genericità, possono essere rese molto più deboli[15], facendo sí che il teorema si applichi di fatto ad una perturbazione di un qualsiasi sistema.

La conseguenza principale di questo problema è che l'ipersuperficie a energia costante nello spazio delle fasi di un sistema non integrabile generico è *completamente accessibile*, da un punto di vista topologico, al moto del sistema stesso, al contrario di quanto accade per un sistema integrabile.

Sottolineiamo però che il teorema nega l'esistenza di integrali primi *analitici*, definiti su di un aperto dello spazio delle fasi (Poincaré chiamava una funzione di questo tipo " *fonction analytique uniforme* "), e quindi rimane la possibilità dell'esistenza, per sistemi quasi-integrabili, di sottoinsiemi dello spazio delle fasi invarianti per le equazioni del moto che non coincidano con l'ipersuperficie ad energia costante, purché non presentino le caratteristiche di regolarità previste dal teorema. L'esistenza di questi sottoinsiemi è l'oggetto del teorema di Kolmogorov-Arnol'd-Moser.

1.2.3 Il teorema KAM ed il teorema di Nekhoroshev

Dato un generico sistema Hamiltoniano quasi-integrabile,

$$H(\boldsymbol{\theta}, \mathbf{J}) = H_0(\mathbf{J}) + H_1(\boldsymbol{\theta}, \mathbf{J})$$

il teorema di Poincaré-Fermi esclude che lo si possa ricondurre ad un sistema completamente integrabile.

Ci possiamo però chiedere se, nel sistema perturbato, si conservino " in un qualche senso " almeno alcuni dei tori invarianti associati ad H_0 ; in altri termini, fissato un toro $T^N \times \{\mathbf{J}^0\}$, sul quale il moto del sistema imperturbato è una traslazione di frequenza $\boldsymbol{\omega}_0$, ci chiediamo se sotto l'effetto della perturbazione questo insieme si deformi un pò ma rimanga ancora un insieme *invariante* per il sistema completo e supporti un moto *quasi-periodico* con la stessa frequenza di partenza di $\boldsymbol{\omega}_0$. Possiamo poi chiederci per *quali* e *quante* frequenze imperturbate ciò possa accadere.

Da quanto visto precedentemente a proposito del problema dei piccoli denominatori, è lecito aspettarsi che non tutti i tori imperturbati possano conservarsi: in particolare, la perturbazione distruggerà sicuramente i *tori*

risonanti, cioè quelli associati a moti *periodici* e quindi a frequenze risonanti. Inoltre, per il teorema di Poincaré-Fermi, un eventuale insieme di tori invarianti per il sistema perturbato non potrà essere definito in modo analitico su un aperto dello spazio delle azioni.

Tali insiemi invarianti in effetti esistono, e sono definiti per un insieme di frequenze che corrisponde non ad un aperto, ma ad un *Cantor set*, come afferma il seguente [16]:

Teorema 1.6 (Kolmogorov-Arnol'd-Moser) *Consideriamo il sistema Hamiltoniano quasi-integrabile*

$$H(\boldsymbol{\theta}, \mathbf{J}) = H_0(\mathbf{J}) + \sigma H_1(\boldsymbol{\theta}, \mathbf{J});$$

se H_0 è non degenere, e se la perturbazione è sufficientemente piccola ($\sigma < \sigma_c$), allora fra i tori invarianti associati ad H_0 ne esistono alcuni che si deformano sotto l'azione della perturbazione, ma che sono ancora invarianti per il sistema completo. Tali tori sono quelli corrispondenti alle frequenze imperturbate che soddisfano la condizione diofantea

$$|\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\omega}^0| \geq \gamma(\sigma) \|\mathbf{k}\|^{-N} \quad \forall \mathbf{k} \in \mathbf{Z}^N - \{\vec{0}\}$$

L'insieme Ω_γ delle frequenze imperturbate che soddisfano tale condizione è un *Cantor set*. Inoltre, i tori che si conservano sono la maggioranza, nel senso che la misura del complemento di Ω_γ è piccola con la perturbazione:

$$\lim_{\sigma \rightarrow 0} \mu(\Omega/\Omega_\gamma) = 0.$$

La condizione diofantea significa che i rapporti fra gli elementi del vettore delle frequenze devono essere *sufficientemente irrazionali*, ovvero che il loro sviluppo in frazione continua deve convergere abbastanza lentamente.

L'importanza concettuale del teorema KAM è senza dubbio notevole: è in un certo senso complementare al teorema di Poincaré-Fermi e ne precisa il significato. Quest'ultimo afferma che l'ipersuperficie ad energia costante di un sistema perturbato con ($N \geq 3$) è interamente accessibile al moto del sistema da un punto di vista *topologico*, nel senso che non esistono superfici invarianti regolari che possano separarla in regioni non comunicanti; una

lettura non sufficientemente attenta del teorema porta quindi a concludere che, a partire da una qualsiasi condizione iniziale, il moto del sistema si svolgerà su *tutta* l'ipersuperficie. Il teorema KAM mostra che ciò non è sempre vero: infatti per perturbazioni sufficientemente piccole, esistono regioni invarianti, i tori KAM appunto, che, pur non separando l'ipersuperficie ad energia costante in regioni disgiunte per ($N \geq 3$), hanno *misura positiva*, ed inoltre tale misura cresce al decrescere di σ ; ciò significa che scegliendo una condizione iniziale a caso, vi è una probabilità non nulla - e sempre maggiore via via che σ decresce - di cadere su di un toro KAM e quindi di restarvi confinati per tempi infiniti.

Va però detto subito che, nonostante l'indubbia rilevanza teorica del teorema KAM, la sua utilità pratica in connessione con i sistemi Hamiltoniani con un numero molto elevato di gradi di libertà, e più in generale con la fisica statistica, è di fatto inesistente: il valore critico della perturbazione σ_c dipende fortemente da N , e le stime comunemente accettate danno [17]:

$$\sigma_c(N) \sim e^{-N \log N},$$

e quindi già con pochi gradi di libertà si devono considerare perturbazioni estremamente piccole.

C'è poi un'altra questione assai importante a proposito dell'applicabilità di questo approccio ai sistemi reali. La teoria KAM si occupa della stabilità su *tempi infiniti* di particolari moti quasi periodici, ma tutte le osservazioni e gli esperimenti della fisica riguardano sempre fenomeni che avvengono su scale di tempo magari lunghe, ma comunque *finite*. Inoltre, la stessa modellizzazione dei sistemi fisici in termini di meccanica Hamiltoniana è ragionevole, in generale, per tempi finiti: se consideriamo per esempio un sistema planetario, lo potremo considerare come un sistema Hamiltoniano conservativo solo su scale di tempo sufficientemente brevi da poter trascurare gli effetti dissipativi. Proprio per questi motivi, invece di chiederci se, in un sistema Hamiltoniano quasi-integrabile, esistono insiemi invarianti per tempi infiniti, può essere molto interessante porre la seguente domanda: esistono delle quasi costanti del moto? In altri termini, possiamo chiederci se, in certi casi, le costanti del sistema imperturbato, le azioni \mathbf{J} , possano rimanere "essenzialmente"

costanti per tempi molto lunghi.

L'approccio perturbativo standard permette già di dare una prima risposta.

Consideriamo una funzione di Hamilton della forma:

$$H(\boldsymbol{\theta}, \mathbf{J}) = H_0(\mathbf{J}) + \sigma H_1(\boldsymbol{\theta}, \mathbf{J});$$

se è possibile eseguire r passi di teoria perturbativa, le equazioni di moto per le azioni diventano

$$\dot{J}_k^{(r)} = -\sigma^{r+1} \frac{\partial H_1^{(r)}}{\partial \theta_k^{(r)}} \quad (1.44)$$

e si ottiene quindi una stima per la variazione delle azioni

$$|J_k^{(r)}(t) - J_k^{(r)}(0)| \leq \sigma \left\| \frac{\partial H_1^{(r)}}{\partial \theta_k^{(r)}} \right\| \quad \text{per } t \leq \frac{1}{\sigma^r} \quad (1.45)$$

In questo modo riusciamo quindi a "congelare" le azioni per un tempo che cresce al più come una *potenza* di $1/\sigma$. Uno dei risultati più recenti della teoria perturbativa classica afferma invece che è possibile ottenere un *freezing time* per le azioni *esponenzialmente* grande in $1/\sigma$, ed è il seguente [18]:

Teorema 1.7 (Nekhoroshev) *Dato un sistema Hamiltoniano non degenero*

$$H(\boldsymbol{\theta}, \mathbf{J}) = H_0(\mathbf{J}) + \sigma H_1(\boldsymbol{\theta}, \mathbf{J}),$$

esistono un valore critico σ_c e opportune costanti C, α, τ, β tali che, per $(\sigma < \sigma_c)$ si ha

$$\|\mathbf{J}(t) - \mathbf{J}(0)\| \leq C\sigma^\alpha \quad \text{per } t \leq \tau e^{(\frac{1}{\sigma})^\beta}.$$

Il teorema di Nekhoroshev, pur rispondendo ad una domanda più debole di quella oggetto del teorema KAM, fornisce informazioni che sembrano ben più interessanti nell'ottica delle applicazioni fisiche. Per quanto riguarda però la possibile rilevanza del teorema di Nekhoroshev per la meccanica statistica, la situazione non appare troppo dissimile da quella vista per il teorema KAM; anche in questo caso l'ampiezza critica σ_c e le costanti significative dipendono da N . Per quanto riguarda la costante β , le stime ottimali, ottenute con varie tecniche di dimostrazione, danno[19]

$$\beta \sim \frac{1}{N}$$

Il dibattito sulle possibili applicazioni del teorema di Nekhoroshev a situazioni fisiche reali, in sistemi con molti gradi di libertà, è comunque ancora aperto.

1.2.4 Stabilità delle orbite, intersezioni omocline e caos globale

Allo scopo di indagare il carattere qualitativo delle traiettorie nei sistemi dinamici (in generale) è fondamentale lo studio della loro stabilità. In particolare la stabilità rispetto alle piccole variazioni delle condizioni iniziali, che, nella teoria delle equazioni differenziali ordinarie si chiama stabilità secondo *Lyapunov*.

Dato un sistema Hamiltoniano descritto dall'equazione (1.2), $\dot{\mathbf{x}}(t) = F(\mathbf{x})$, con F almeno C^2 sulla varietà M , supponiamo di avere una posizione di equilibrio \mathbf{x}_0 , cioè tale che $F(\mathbf{x}_0) = 0$. La soluzione soddisfacente alla condizione iniziale è semplicemente $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_0$. Questa soluzione è stabile secondo Lyapunov, se per ogni $\epsilon > 0$ esiste un $\delta > 0$ (dipendente solo da ϵ e non da t) tale che, per ogni \mathbf{x}_1 per cui vale $\|\mathbf{x}_1 - \mathbf{x}_0\| < \delta$, la soluzione dell'equazione (1.2) con $\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}_1$ può essere prolungata sull'intero semiasse $t > 0$ e soddisfa alla disuguaglianza : $\|\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}_0(t)\| < \epsilon \quad \forall t$.

Vediamo ora di capire come in un sistema integrabile perturbato possa nascere il *caos*. Il teorema di Poincaré-Birkhoff assicura che una perturbazione comunque piccola distrugge i tori *risonanti* ed al loro posto restano un numero pari di punti fissi, metà *ellittici* e metà *iperbolici*. Ad ogni punto iperbolico X sono associate due direzioni proprie, corrispondenti agli asintoti delle iperboli definite dal moto *linearizzato* nei pressi del punto stesso: la varietà *stabile* W^s sarà l'insieme dei punti che convergono in X per $t \rightarrow \infty$, mentre la varietà *instabile* W^u sarà l'insieme dei punti che convergono in X per $t \rightarrow -\infty$. Nel caso integrabile W^s e W^u si fondono per dare una *separatrice*, ossia la curva che inizia e finisce nel punto fisso (vedi figura (1.4)). Viceversa, in presenza di una perturbazione comunque piccola, non c'è più ragione per cui partendo da un punto iperbolico sulla varietà instabile si debba ritornare esattamente al punto stesso. In generale, infatti, quello che avviene è mostrato in fig.(1.4): la varietà stabile e instabile si intersecano in un punto H_0 detto punto *omoclino*. L'immagine di H_0 , chiamata H_1 deve appartenere ancora a $W^s \cap W^u$,

perché H_0 deve essere attratto da X sia lungo W^s sia lungo W^u . Poiché le trasformazioni canoniche conservano l'orientazione dovrà esistere un punto intermedio H'_0 . Iterando verso tempi positivi e negativi, ci accorgiamo che debbono esistere infinite immagini e preimmagini di H_0 e H'_0 . Le immagini H_n di H_0 convergono per $n \rightarrow \infty$ verso X lungo W^s , e la loro separazione decresce esponenzialmente, di conseguenza la conservazione delle aree (teorema di Liouville) impone alla varietà W^u di "stirarsi" esponenzialmente, ripiegandosi indefinitamente come mostra la fig.(1.4). Ovviamente per le preimmagini H_{-n} vale un discorso analogo.

Figura 1.4: Il fenomeno delle intersezioni omocline che dà origine al caos. (a) Varietà stabile W^s e instabile W^u del punto iperbolico H_0 è il punto omoclino. (b) Nascita dell'intersezione intermedia H'_0 . (c) Rappresentazione della complicatissima struttura che si genera dalle intersezioni omocline

Questo fenomeno è stato descritto per la prima volta da Poincaré [13] che conclude dicendo:

...ciascuna di queste due curve non deve mai intersecare se stessa, ma deve ripiegarsi su se stessa in una maniera complessa per venire ad intersecare nuovamente un'infinità di volte tutte le maglie del reticolo. si rimarrà colpiti dalla complessità di questa figura che non provo nemmeno a disegnare...

Il caos che nasce dalle intersezioni omocline è un caos *localizzato*, che nasce in uno strato stocastico attorno alle risonanze. Per avere lo spazio delle fasi *globalmente riempito da orbite caotiche* è necessario che il sistema abbia almeno 3 gradi di libertà. Nel caso $N = 2$ i tori KAM separano l'ipersuperficie a energia costante in regioni non comunicanti: il caos rimane dunque localizzato fino a che la perturbazione non è sufficientemente grande da distruggere anche l'ultimo toro KAM. Nel caso $N \geq 3$ i vari strati stocastici possono entrare in comunicazione, poiché i tori KAM possono essere aggirati.

In ogni modo non è possibile, partendo dall'approccio perturbativo, descrivere quantitativamente come lo spazio delle fasi venga progressivamente riempito di orbite caotiche, e quindi come si instauri il mixing nei sistemi Hamiltoniani.

1.3 Descrizione quantitativa del caos Hamiltoniano: instabilità dinamica e geometria differenziale

In questa parte sarà mostrato come strumenti elementari della geometria differenziale di Riemann possono essere usati per spiegare l'origine del caos Hamiltoniano nei sistemi non lineari con molti gradi di libertà, andando oltre l'usuale descrizione delle intersezioni omocline. In particolare l'approccio geometrico permette di arrivare ad una espressione analitica per il calcolo degli esponenti di Lyapunov.

L'idea di fondo è che le traiettorie di un sistema Hamiltoniano possono essere viste come geodetiche nello spazio delle configurazioni M dotato di una specifica metrica g_J . Le proprietà di stabilità di tali geodetiche possono

essere studiate per mezzo dell'equazione di Jacobi-Levi-Civita per il campo vettoriale di separazione geodetica. Dallo studio di tale equazione si trova che il caos è in relazione con le proprietà di curvatura della varietà dello spazio delle configurazioni.

L'approccio di carattere geometrico è intrinsecamente *non perturbativo*, poiché ogni quantità è ben definita a qualsiasi energia, e non è richiesto di partire dalla situazione di quasi integrabilità. Inoltre non necessita del passaggio in coordinate azione-angolo.

Questa linea di ricerca ha avuto origine in seguito al lavoro pionieristico di N.S.Krrylov [8] che per primo ha messo in luce il potenziale interesse del contesto geometrico-differenziale nella comprensione delle proprietà di mixing in fase. Le sue intuizioni sono state riprese in seguito in alcuni lavori di carattere matematico sullo studio dell'ergodicità dei flussi geodetici. Comunque il lavoro di Krylov non poté costituire un nuovo scenario per la spiegazione del caos Hamiltoniano a causa delle insormontabili difficoltà matematiche che subito si incontrano in un approccio di questo tipo. Al giorno d'oggi tali difficoltà possono essere superate in parte grazie ai risultati delle simulazioni numeriche.

1.3.1 Geometrizzazione della dinamica Newtoniana

Ricordiamo brevemente come la dinamica Hamiltoniana possa essere riformulata nel linguaggio della geometria di Riemann. Supponiamo sempre di essere nel caso di sistemi autonomi standard descritti da una funzione Lagrangiana

$$L = T - V = \frac{1}{2} a_{ij} \dot{q}^i \dot{q}^j - V(q^1, \dots, q^N) \quad (1.46)$$

cosicché la funzione Hamiltoniana $H = T + V$ è una costante del moto.

Secondo il principio di stazionarietà dell'azione, nella forma di Maupertuis, le traiettorie del sistema sono quelle che, tra tutti i possibili cammini isoenergetici $\gamma(t)$ che collegano due estremi fissi, minimizzano (ossia ne annullano la variazione prima) il funzionale azione

$$A = \int_{\gamma(t)} p^i dq_i = \int_{\gamma(t)} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i dt \quad (1.47)$$

Poichè l'energia cinetica è una funzione omogenea di grado 2, abbiamo $2T = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} \dot{q}_i$ e quindi il principio di Maupertuis si può riscrivere

$$\delta A = \delta \int_{\gamma(t)} 2T dt = 0. \quad (1.48)$$

Lo spazio delle configurazioni M di un sistema con N gradi di libertà è una varietà differenziabile N -dimensionale e le coordinate lagrangiane (q^1, \dots, q^N) possono essere usate come coordinate locali su M . La varietà M è naturalmente dotata di una propria struttura Riemanniana. Infatti, considerando la matrice

$$g_{ij} = 2[E - V(\mathbf{q})]a_{ij} \quad (1.49)$$

l'espressione (1.48) diventa

$$\delta \int_{\gamma(t)} 2T dt = \delta \int_{\gamma(t)} (g_{ij} \dot{q}^i \dot{q}^j)^{1/2} dt = \int_{\gamma(s)} ds = 0 \quad (1.50)$$

e quindi, se si definisce ds come l'elemento d'arco di M , i moti naturali del sistema sono le geodetiche di M . Il tensore metrico g_J di M è poi definito come:

$$g_J = g_{ij} dq^i \otimes dq^j \quad (1.51)$$

dove (dq^1, \dots, dq^N) è una base naturale di $T_{\mathbf{q}}^*$, lo spazio cotangente nel punto \mathbf{q} , nella carta locale (q^1, \dots, q^N) . Questa metrica è conosciuta come *metrica di Jacobi* (o metrica dell'energia cinetica).

Indicando con $\nabla_{\mathbf{v}}$ la derivata covariante rispetto a \mathbf{v} , l'equazione per le geodetiche $\nabla_{\dot{\gamma}} \dot{\gamma} = 0$ diventa nella carta locale (q^1, \dots, q^N)

$$\frac{d^2 q^i}{ds^2} + \Gamma_{jk}^i \frac{dq^j}{ds} \frac{dq^k}{ds} = 0 \quad (1.52)$$

dove i coefficienti di Christoffel sono le componenti di ∇ definiti da:

$$\Gamma_{jk}^i = \langle dq^i, \nabla_j e_k \rangle = \frac{1}{2} g^{im} (\partial_j g_{km} + \partial_k g_{mj} - \partial_m g_{jk}) \quad (1.53)$$

con $\partial_i = \frac{\partial}{\partial q^i}$. Senza perdita di generalità possiamo considerare $g_{ij} = 2[E - V(\mathbf{q})]\delta_{ij}$; dall'equazione (1.52) otteniamo:

$$\frac{d^2 q^i}{ds^2} + \frac{1}{4(E - V)} \left[4 \frac{\partial(E - V)}{\partial q^j} \frac{dq^j}{ds} \frac{dq^i}{ds} - g^{ij} \frac{\partial(E - V)}{\partial q^j} g_{km} \frac{dq^k}{ds} \frac{dq^m}{ds} \right] = 0 \quad (1.54)$$

e, usando $ds^2 = 4(E - V)^2 dt^2$, si può facilmente verificare che tali equazioni si riducono a

$$\frac{d^2 q^i}{dt^2} = -\frac{\partial V}{\partial q_i} \quad i = 1, \dots, N \quad (1.55)$$

che non sono altro che le equazioni di Newton.

Come è mostrato nel lavoro [21] ci sono altre possibilità di associare una varietà di Riemann ad un sistema hamiltoniano standard. Tra le altre risulta particolarmente utile la metrica di Eisenhart: in questo caso la varietà ambiente è uno spazio tempo delle configurazioni allargato $M \times \mathbf{R}^2$ con coordinate locali $(q^0, q^1, \dots, q^N, q^{N+1})$, dove $(q^1, \dots, q^N) \in M$, $q^0 \in \mathbf{R}$ è la coordinata temporale e $q^{N+1} \in \mathbf{R}$ è una coordinata strettamente legata all'azione. Eisenhart ha definito una metrica pseudo-Rimaniana non degenera g_E su $M \times \mathbf{R}$ come:

$$ds_E^2 = g_{\mu\nu} dq^\mu dq^\nu = a_{ij} dq^i dq^j - 2V(q) dq^0 dq^0 + dq^0 dq^{N+1} + dq^{N+1} dq^0 \quad (1.56)$$

I moti naturali sono ora dati dalla proiezione canonica π delle geodetiche dello spazio tempo delle configurazioni allargato sullo spazio tempo delle configurazioni, $\pi : M \times \mathbf{R}^2 \mapsto M \times \mathbf{R}$. Comunque, tra tutte le geodetiche di g_E , dobbiamo considerare solo quelle per le quali la lunghezza d'arco è definita positiva e data da:

$$ds^2 = g_{\mu\nu} dq^\mu dq^\nu = 2C^2 dt^2$$

o, equivalentemente, dobbiamo considerare solo quelle geodetiche tali che la coordinata q_{N+1} evolve nel seguente modo;

$$q^{N+1} = C^2 t + C_1^2 - \int_0^t \mathcal{L}[\tau] \quad (1.57)$$

dove C e C_1 sono costanti arbitrarie. Per una energia cinetica diagonale $a_{ij} = \delta_{ij}$, non è difficile dimostrare che le geodetiche di g_E ridanno le equazioni di Newton con $q_0 = t$.

1.3.2 Geometria ed instabilità dinamica

L'aspetto interessante della formulazione geometrica vista sopra consiste nella possibilità di studiare l'instabilità dei moti naturali attraverso l'instabilità delle geodetiche su una opportuna varietà. L'equazione di Jacobi-Levi-Civita permette di descrivere covariantemente come divergono traiettorie inizialmente vicine ed inoltre rende possibile legare la stabilità del flusso geodetico con le proprietà di *curvatura* della varietà ambiente.

Consideriamo, su di una varietà di Riemann (M, g) , una *congruenza di geodetiche* $\{\gamma_\tau(s) = \gamma(\tau, s) \mid \tau \in \mathbf{R}\}$, ovvero una famiglia di geodetiche uscenti da un intorno \mathcal{I} di un qualsiasi punto della varietà parametrizzate da τ . Scelta una geodetica di riferimento $\bar{\gamma}(s, \tau_0)$, indichiamo con $\dot{\gamma}(s)$ il campo di vettori tangenti a $\bar{\gamma}$ in s e con $\mathbf{J}(s)$ il campo di vettori tangenti in τ_0 alle curve $\gamma_s(\tau)$ ad s fissato. Il campo $\mathbf{J} = (\partial\gamma/\partial\tau)_{\tau_0}$ è noto come *campo di separazione geodetica* ed ha la proprietà che

$$\mathcal{L}_{\dot{\gamma}}\mathbf{J} = 0,$$

dove \mathcal{L} è la derivata di Lie, definita da

$$\mathcal{L}_{\mathbf{X}}\mathbf{Y} = [\mathbf{X}, \mathbf{Y}] = \nabla_{\mathbf{X}}\mathbf{Y} - \nabla_{\mathbf{Y}}\mathbf{X}.$$

Come è mostrato nella figura (1.5) il campo \mathbf{J} può essere utilizzato per misurare localmente la distanza fra due geodetiche vicine. L'evoluzione del campo di separazione geodetica contiene informazioni sulla stabilità o instabilità della geodetica di riferimento $\bar{\gamma}$. Infatti, se $\|\mathbf{J}\|$ cresce esponenzialmente in s allora la geodetica è instabile nel senso di Lyapunov, altrimenti è stabile.

L'evoluzione di \mathbf{J} è descritta da [36]

$$\frac{\nabla^2\mathbf{J}(s)}{ds^2} + R(\dot{\gamma}(s), \mathbf{J}(s))\dot{\gamma}(s) = 0 \quad (1.58)$$

nota come equazione di Jacobi-Levi-Civita. In questo caso $\mathbf{J}(s) \in T_{\gamma(s)}M$, $R(\mathbf{X}, \mathbf{Y}) = \nabla_{\mathbf{X}}\nabla_{\mathbf{Y}} - \nabla_{\mathbf{Y}}\nabla_{\mathbf{X}} - \nabla_{[\mathbf{X}, \mathbf{Y}]}$ è il tensore di curvatura di Riemann, $\dot{\gamma}(s) = d\gamma/ds$, $\frac{\nabla}{ds}$ è la derivata covariante e $\gamma(s)$ è una geodetica normale, ossia

tale che $\langle \mathbf{J}, \dot{\gamma} \rangle = 0$. In coordinate locali tale equazione si scrive:

$$\frac{\nabla^2 \mathbf{J}^i}{ds^2} + R_{jkl}^i \frac{dq_j}{ds} \mathbf{J}^k \frac{dq_l}{ds} = 0 \quad (1.59)$$

Figura 1.5: Rappresentazione grafica di una congruenza di geodetiche uscenti dall'intorno \mathcal{I} e parametrizzate dal parametro τ

dove $R_{jkl}^i = \langle dq^i, R(e_{(k)}, e_{(l)})e_{(j)} \rangle$ sono le componenti del tensore di curvatura e la derivata covariante è $(\nabla J^i/ds = dj^i/ds + \Gamma_{jk}^i J^k dq^j/ds)$. Questa equazione lega la stabilità di traiettorie vicine alle proprietà di curvatura dello varietà ambiente. Se la varietà è dotata con una metrica (ad esempio Jacobi o Eisenhart) derivata dalla Lagrangiana di un sistema fisico, allora il moto stabile o caotico dipenderà dalle proprietà di curvatura della varietà. In particolare, in uno spazio ad elevata dimensionalità, quale è quello che interessa a noi, la curvatura *media* darà informazioni sul grado *medio* di caoticità della dinamica.

La complessità dell'equazione (1.59) (ci sono $O(N^4)$ componenti del tensore di curvatura) può essere notevolmente ridotta [22] introducendo la curvatura di Ricci $K_R = K_R(\mathbf{X}_{(b)}) = R_{jl} X_{(b)}^j X_{(b)}^l$ mediata sull'ipersuperficie ad energia costante. Si arriva così ad un'equazione *scalare* efficace che rappresenta formalmente un oscillatore stocastico:

$$\frac{d^2\psi}{ds^2} + \langle K_R \rangle_E \psi + \frac{1}{\sqrt{N-1}} \langle \delta^2 K_R \rangle_E^{1/2} \eta(s) \psi = 0 \quad (1.60)$$

dove ψ sta per una qualunque delle componenti J^i ed η rappresenta un

processo random Gaussiano con media zero e varianza uno. Il tasso di crescita dell'instabilità di ψ misura il tasso di crescita dell'instabilità di $\|\mathbf{J}\|^2$; l'equazione è indipendente dalla conoscenza della dinamica e fornisce una misura del grado medio di instabilità della dinamica stessa attraverso il comportamento di $\psi(s)$. Le proprietà particolari di un dato sistema Hamiltoniano entrano nell'equazione (1.60) attraverso le proprietà geometriche globali $\langle K_R \rangle_E$ e $\langle \delta^2 K_R \rangle_E$ della varietà ambiente di Riemann. Utilizzando la metrica di Eisenhart, in cui l'unica componente non nulla del tensore di Ricci è $R_{00} = \Delta V$, dove Δ è il Laplaciano Euclideo nello spazio delle configurazioni, è possibile inoltre avere un'espressione analitica per il calcolo dell'esponente di Lyapunov [22] :

$$\lambda(\Omega_0, \sigma_\Omega, \tau) = \frac{1}{2} \left(\Lambda - \frac{4\Omega_0}{3\Lambda} \right) \quad (1.61)$$

$$\Lambda = \left[2\sigma_\Omega^2 \tau + \sqrt{\left(\frac{4\Omega_0}{3} \right)^3 + (2\sigma_\Omega^2 \tau)^2} \right]^{1/3} \quad (1.62)$$

dove:

$$\begin{aligned} \Omega_0 &= \langle K_R \rangle_E = \frac{1}{N} \langle \Delta V \rangle_E \\ \sigma_\Omega^2 &= \frac{1}{N} \langle \delta^2 K_R \rangle_E = \frac{1}{N} [\langle (\Delta V)^2 \rangle_E - \langle \Delta V \rangle_E^2] \\ 2\tau &= \frac{\pi \sqrt{\Omega_0}}{2\sqrt{\Omega_0(\Omega_0 + \sigma_\Omega)} + \pi \sigma_\Omega}. \end{aligned}$$

In particolare, nel caso del modello FPU- β che verrà studiato in questa tesi, la precedente espressione può essere calcolata esplicitamente e paragonata con i risultati delle simulazioni numeriche: l'accordo è praticamente perfetto [25].

Capitolo 2

Catene di oscillatori non lineari

2.1 Introduzione

2.1.1 Il solido cristallino nell'approssimazione armonica

La struttura dei solidi cristallini è generalmente descritta assumendo che la parte di interazione sia data da un'energia potenziale $V(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)$ che dipende dalla posizione degli atomi. Nella teoria classica la struttura del cristallo allo zero assoluto è determinata dal minimo dell'energia potenziale: ogni atomo si trova nel suo sito reticolare.¹ Gli spostamenti dalle posizioni reticolari a causa dell'agitazione termica e della deformazione elastica sono di solito molto piccoli se paragonati con le distanze tipiche del cristallo, in particolare con il passo reticolare. Il potenziale di interazione si suppone che sia a corto range e che quindi sia significativa l'interazione solo fra i primi vicini del reticolo. Lo stato del cristallo sarà dunque descritto dagli spostamenti dalle posizioni di equilibrio. Se indichiamo questi spostamenti con le coordinate $q_1 \dots q_{3N}$ per un reticolo di N atomi, l'energia potenziale avrà un minimo per $q_1 = q_2 = \dots q_{3N} = 0$ e l'hamiltoniana del sistema, assumendo che tutti gli atomi abbiano la stessa massa m , sarà

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + V(q_1 \dots q_{3N})$$

¹Nella teoria quantistica, anche allo zero assoluto la posizione degli atomi non è esattamente localizzata a causa del principio di indeterminazione.

Poiché gli spostamenti q_i sono di solito piccoli, è lecito sviluppare il potenziale in serie di Taylor attorno alle posizioni di equilibrio. Il primo contributo non nullo viene dal termine del secondo ordine, poiché il termine di ordine zero è costante e quindi irrilevante per le equazioni del moto, ed il termine di ordine uno è zero per l'ipotesi che V abbia un minimo per $q_i = 0$. Nell'approssimazione *armonica* il potenziale diventa perciò una forma quadratica nelle coordinate e l'hamiltoniana:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N} V_{ij} q_i q_j \quad \text{con} \quad V_{ij} = V_{ji} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right|_{\mathbf{q}=0}$$

Senza bisogno di ulteriori calcoli, dal principio di equipartizione di energia si ha subito la legge di Dulong-Petit: $C_V = 3NK_B$. Tale legge è ben verificata per la maggior parte dei cristalli a temperatura ambiente. Le deviazioni che si osservano ad alte temperature possono essere spiegate prendendo in considerazione termini di ordine superiore nello sviluppo del potenziale. D'altra parte le deviazioni che si hanno a basse temperature sono completamente incomprensibili nel quadro della teoria classica, poiché l'approssimazione armonica dovrebbe essere tanto più precisa quanto più ci si trova in condizioni in cui l'agitazione termica è tale da produrre piccoli spostamenti dalle posizioni di equilibrio. Ma l'evidenza sperimentale a basse temperature mostra che il calore specifico decresce con la temperatura e si annulla a $T = 0$. Questo comportamento può essere spiegato solo nel contesto della teoria quantistica.

2.1.2 Catene lineari

Allo scopo di comprendere il problema studiato da Fermi, Pasta e Ulam vediamo in dettaglio il caso del reticolo unidimensionale con accoppiamento a primi vicini. Le particelle della catena (di massa unitaria) sono collegate da molle che hanno costante elastica e lunghezza a riposo unitarie (questo corrisponde a scegliere il passo reticolare $a = 1$). La posizione del k -esimo oscillatore sarà dunque: $x_k = k + q_k$, dove q_k è il corrispondente spostamento dalla posizione di equilibrio (sito k -esimo). L'Hamiltoniana del sistema si

scrive:

$$H = \frac{1}{2} \sum_j p_j^2 + \frac{1}{2} \sum_j (q_{j+1} - q_j)^2 . \quad (2.1)$$

Le equazioni del moto per la j -esima particella saranno:

$$\ddot{q}_j = -\frac{\partial V}{\partial q_j} = -2q_j + q_{j+1} + q_{j-1} \quad (2.2)$$

Tali equazioni possono essere disaccoppiate con il passaggio a nuove coordinate (*coordinate normali*) nelle quali l'hamiltoniana si scrive come somma di N oscillatori ognuno con una propria frequenza. Cerchiamo dunque soluzioni particolari nella forma di onde piane viaggianti attraverso la catena:

$$q_j(t) = a_0 e^{i(kj - \omega t)} \quad (2.3)$$

Le parti reale e immaginaria saranno le soluzioni reali. Il fattore e^{ikj} è stato introdotto per descrivere la fase relativa dei moti atomici; il valore di k deve essere ristretto ad un intervallo, poiché, come si vede facilmente dalla (2.3), se si cambia k in $k + 2\pi n$, con n intero, si ottiene la stessa oscillazione. Di conseguenza, per avere un'unica relazione fra k e la sua corrispondente oscillazione $q_j^{(k)}(t)$, k deve essere confinato in un intervallo di ampiezza 2π ; noi sceglieremo $k \in [0, 2\pi]$.

Per determinare la frequenza $\omega = \omega(k)$ inseriamo la soluzione proposta nell'equazione del moto, ottenendo:

$$\omega_k = 2 \left| \sin \frac{k}{2} \right| . \quad (2.4)$$

Per calcolare le frequenze di una catena finita di N atomi dobbiamo introdurre le condizioni a contorno. Due scelte sono possibili, peraltro equivalenti nel limite termodinamico:

a) condizioni *fisse* ai bordi: $q_0 = q_{N+1} = 0$.

Si considera cioè una catena di $N + 2$ oscillatori con i due estremi fissi; questo corrisponde a fissare il "volume" e fa sì che l'unico integrale primo sia l'energia.

b) condizioni *periodiche* a contorno: $q_{j+N} = q_j$.

In questo caso si ha una catena di N particelle chiusa ad anello; oltre l'energia, anche l'impulso totale è un integrale primo a causa dell'invarianza traslazionale.

Si noti che nel caso a) la sommatoria sulle q_j parte da $j = 0$, a differenza del caso b) dove l'indice di somma inizia dal valore $j = 1$.

Imponendo le soluzioni a contorno vengono selezionati N valori discreti di k e quindi delle frequenze: nel caso di condizioni fisse ai bordi

$$\begin{cases} q_0(t) = q_0(0) = 0 \\ q_{N+1}(t) = q_{N+1}(0) = 0 \end{cases} \implies k = \frac{n\pi}{N+1} \quad n = 1, \dots, N \quad (2.5)$$

$$\omega_n = 2 \left| \sin \frac{n\pi}{2(N+1)} \right| \quad n = 1, \dots, N \quad (2.6)$$

mentre nel caso di condizioni periodiche

$$q_j(t) = q_{N+j}(t) \implies k = \frac{2\pi(n-1)}{N} \quad n = 1, \dots, N \quad (2.7)$$

$$\omega_n = 2 \left| \sin \frac{(n-1)\pi}{N} \right| \quad n = 1, \dots, N \quad (2.8)$$

Lo spettro in quest'ultimo caso è non degenere, ossia $\omega_{M+m} = \omega_{M-m}$, con $M = [N/2] + 1$, dove $[N/2]$ denota la parte intera di $N/2$ e $m = 1, \dots, N/2$. Inoltre ω_1 non è definita a causa dell'invarianza per traslazioni.

La soluzione più generale delle equazioni del moto si potrà scrivere come combinazione lineare delle soluzioni particolari trovate:

$$q_j(t) = \sum_{n=1}^N Q_n e^{i(k_n j - \omega_n t)} \quad (2.9)$$

dove le Q_n rappresentano le ampiezze dei *modi normali*, che potranno essere prese come nuove coordinate nello spazio di Fourier.

Nel caso di condizioni fisse ai bordi, la matrice unitaria B del cambiamento di base $\mathbf{q} = B\mathbf{Q}$ si scrive esplicitamente:

$$b_{ik} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{ik\pi}{N+1}$$

mentre nel caso di condizioni a contorno periodiche si ha:

$$b_{ik} = \sqrt{\frac{2}{N}} C_k \cos \frac{2(k-1)i\pi}{N} \quad k = 1, \dots, M$$

$$b_{ik} = \sqrt{\frac{2}{N}} C_k \sin \frac{2(N-k+1)i\pi}{N} \quad k = M+1, \dots, N$$

dove M è definito come sopra e

$$C_k = \begin{cases} 1/\sqrt{2} & k = 1 \\ 1/\sqrt{2} & k = N/2 + 1 \\ 1 & \text{altrimenti} \end{cases}$$

In entrambi i casi la Hamiltoniana nelle nuove coordinate si scriverà:

$$H(\mathbf{Q}, \mathbf{P}) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^N (P_k^2 + \omega_k^2 Q_k^2) = \sum_{k=1}^N E_k = \sum_{k=1}^N \omega_k J_k \quad (2.10)$$

in cui $P_k = m\dot{Q}_k$, E_k sono le energie armoniche e J_k le variabili di azione.

2.1.3 L'esperimento numerico di Fermi, Pasta e Ulam

Gli esperimenti realizzati da Fermi, Pasta e Ulam sul computer MANIAC di Los Alamos nel 1954 furono il primo tentativo moderno di studiare, utilizzando il calcolatore, proprietà della dinamica non lineare di un sistema a molti gradi di libertà. Questo lavoro inaugura il cosiddetto approccio *sinergico* ai problemi non lineari, la cui prassi costitutiva è appunto quella dell'uso simultaneo dell'analisi "convenzionale" e degli esperimenti numerici. In molti casi, la teoria si trova praticamente bloccata dalle troppe difficoltà matematiche e l'analisi sperimentale è estremamente difficile da eseguire, spesso per la presenza di effetti spuri non eliminabili. In questa situazione il calcolatore diviene un potente "generatore di fenomeni", nei quali poter verificare la fondatezza di determinate previsioni. È chiaro comunque che la corrispondenza fra la realtà fisica e quella del calcolatore è ben lungi dall'essere biunivoca. Per questo l'esperimento numerico va inteso come una sorta di *esperimento ideale* su cui però è possibile intervenire modificando opportunamente il modello, così da tener conto soltanto di certi effetti. Allo scopo di poter apprezzare la notevole modernità dell'approccio di Fermi nel suo pionieristico lavoro, vale la pena di riportare quanto scriveva Ulam, introducendo il resoconto del loro esperimento numerico:

... durante una delle sue frequenti visite estive a Los Alamos, Fermi si interessò allo sviluppo ed alle potenzialità delle macchine per il calcolo elettronico. Discutemmo a lungo a proposito del tipo di problemi che si sarebbero potuti studiare in futuro per mezzo di tal

macchine. Decidemmo di selezionare alcuni problemi, per i quali, in assenza di soluzioni analitiche chiuse, il lavoro sperimentale con una macchina calcolatrice avrebbe potuto contribuire alla comprensione delle proprietà delle soluzioni.... Fermi espresse il convincimento che le future teorie fondamentali in fisica avrebbero contenuto operatori ed equazioni non lineari...

Da allora in poi le simulazioni numeriche sono diventate lo strumento di indagine più potente ed utilizzato per investigare le proprietà dinamiche di un sistema Hamiltoniano non lineare a molti gradi di libertà e più in generale il legame fra caos e comportamento statistico.

Negli anni più recenti, le simulazioni al computer hanno certamente giocato un ruolo centrale nella scoperta della stocasticità intrinseca dei flussi Hamiltoniani. Basti pensare, ad esempio, alle conseguenze delle intersezioni omocline sulla struttura dello spazio delle fasi: sebbene Poincaré avesse tentato di descrivere questo fenomeno nel suo famosissimo libro "Les methods nouvelles de la mécanique celeste" [13], fu solo dopo l'esperimento numerico di Hénon-Heiles che fu possibile rendersi effettivamente conto della complessità di tali strutture.

Abbiamo visto nel paragrafo precedente che molte proprietà dei cristalli, come per esempio il calore specifico, possono essere spiegate in modo soddisfacente dalla meccanica statistica classica, purché si sia nei limiti di validità della stessa: assumendo di poter schematizzare il cristallo come un insieme di oscillatori armonici classici accoppiati, per temperature sufficientemente alte, dal principio di equipartizione si ha subito la legge di Dulong-Petit: $C_V = dNK_B$, dove d è la dimensionalità del sistema.

Ora un insieme di oscillatori armonici è un sistema *integrabile* e le energie di ogni modo normale sono costanti del moto, quindi non è possibile che per questo sistema valga il principio di equipartizione. Questo apparente paradosso si può spiegare assumendo che l'energia totale del cristallo sia ben approssimata dall'energia armonica, ma che si debbano aggiungere all'Hamiltoniana dei piccoli termini di accoppiamento anarmonico capaci di garantire lo scambio di energia fra i modi normali.

Lo scopo dell'esperimento di FPU fu proprio quello di verificare

numericamente che un generico sistema dinamico non lineare a molte particelle fosse in grado, a partire da una generica condizione iniziale, di raggiungere l'equipartizione fra tutti i suoi gradi di libertà, e più in generale di soddisfare le previsioni della meccanica statistica classica di equilibrio. I modelli studiati da FPU erano catene di $N + 2$ oscillatori armonici di massa unitaria, accoppiati a primi vicini in maniera non lineare con l'aggiunta di un termine cubico o quartico, con condizioni fisse ai bordi. I modelli corrispondono rispettivamente alle Hamiltoniane:

$$H_{FPU-\alpha} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N p_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{j=0}^N (q_{j+1} - q_j)^2 + \frac{\alpha}{3} \sum_{j=0}^N (q_{j+1} - q_j)^3 \quad (2.11)$$

(modello $FPU - \alpha$), e

$$H_{FPU-\beta} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N p_j^2 + \frac{1}{2} \sum_{j=0}^N (q_{j+1} - q_j)^2 + \frac{\beta}{4} \sum_{j=0}^N (q_{j+1} - q_j)^4 \quad (2.12)$$

(modello $FPU - \beta$).

Ad energia totale fissata, i parametri α e β misurano la non linearità; al contrario si possono fissare α e β e far variare l'energia E , che assume così il ruolo di parametro di controllo. Si trova facilmente, mediante un riscaldamento opportuno delle coordinate e dei momenti, che dati β ed E la dinamica corrisponde a quella con β' ed E' quando vale $\beta E^{r/2-1} = \beta' E'^{r/2-1}$, con $r = 3$ per il modello α ed $r = 4$ per il modello β . L'idea di FPU era quella di tenere il coefficiente della parte non lineare piccolo in modo che l'energia anarmonica non eccedesse mai il 10 % di quella lineare e di andare a studiare come l'energia inizialmente concentrata in un solo modo si distribuisse anche fra i modi non eccitati fino ad arrivare all'equipartizione, così da poter stimare le scale di tempo tipiche di questi fenomeni di rilassamento.

Con notevole sorpresa, i risultati [14] delusero completamente queste aspettative: una varietà di comportamenti tipici del non-equilibrio e della non-equipartizione fu osservata, incluso un comportamento *ricorrente* tipico di un moto quasi periodico, come si vede in figura (2.1). Tale comportamento ricordava molto più quello di sistemi dinamici con pochi gradi di libertà piuttosto che il comportamento previsto dalla meccanica statistica.

Figura 2.1: Comportamento ricorrente dell'energia dei modi normali osservato da FPU. In alto: modello FPU- α . In basso: modello FPU- β ; in questo secondo caso, per motivi di simmetria, solo i modi con la stessa energia possono scambiare energia. In entrambe i casi l'unità di tempo (il "ciclo") è il passo temporale scelto per discretizzare la dinamica, $(\Delta t)^2 = 1/8$

Come scrive ancora Ulam:

... il risultato del nostro calcolo numerico è stato sorprendente fin dall'inizio. Invece di un flusso continuo di energia dai primi modi verso quelli più alti, tutti i casi osservati mostrano un comportamento completamente diverso ... l'energia viene scambiata solo fra un piccolo numero di modi ... Fermi espresse l'opinione che i risultati costituissero realmente una piccola scoperta, inducendo il sospetto che le credenze prevalenti sull'universalità del mixing e della termalizzazione nei sistemi non lineari potessero non essere sempre verificate...

2.2 La soglia di stocasticità forte nei sistemi Hamiltoniani

L'esperimento di FPU ha dato origine a una serie di ricerche che ancora oggi sono in pieno sviluppo, e che hanno fornito molti risultati fondamentali per quanto riguarda il legame fra dinamica caotica e comportamento statistico. Diversi sistemi Hamiltoniani contenenti un potenziale di interazione non lineare, di interesse nel campo della fisica dello stato solido così come in biologia molecolare ed in chimica, sono stati studiati, ed in tutti si è riscontrata una fenomenologia simile, che ci apprestiamo a descrivere. In particolare, oltre ai modelli FPU, ricordiamo:

- il modello ϕ^4 su reticolo [23][24], corrispondente all'Hamiltoniana

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N p_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (q_{i+1} - q_i)^2 + \frac{m^2}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{\mu}{4} \sum_{i=1}^N q_i^4$$

- il modello con potenziale Lennard-Jones [31]

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N p_i^2 + 4\theta \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\sigma}{q_{i+1} - q_i} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{q_{i+1} - q_i} \right)^6 \right]$$

dove θ è l'energia di dissociazione e σ la minima distanza raggiungibile da due particelle interagenti

- il modello di rotatori accoppiati [9], che di fatto descrive la dinamica classica di una catena di spin unidimensionali, con Hamiltoniana

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N p_i^2 + \alpha \sum_{i=1}^N [1 - \cos(\theta_{i+1} - \theta_i)]$$

- il reticolo di Toda [32], che ha la particolarità di essere un sistema nonlineare *integrabile* caratterizzato dalla presenza di soluzioni di tipo solitonico

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N p_i^2 + \frac{a}{b} \sum_{i=1}^N (e^{-b(q_{i+1}-q_i)} + b(q_{i+1} - q_i) - 1)$$

Una proprietà comune di questi modelli è la transizione da un comportamento di tipo "quasi-integrabile" ad uno completamente ergodico: attorno ad un valore finito del parametro di controllo (di solito la *densità di energia*) si osserva una regione di transizione tra una regime fortemente caotico, in cui il tempo necessario per raggiungere l'equipartizione è pressoché indipendente dall'energia e da N , ed un regime solo debolmente caotico, in cui il tempo cresce improvvisamente. Questo valore critico della densità di energia prende il nome di *soglia di stocasticità forte* (Strong Stochasticity Thresold, SST) e separa due situazioni dinamiche nettamente differenti, sebbene non possa essere considerata un vero punto di transizione fra fasi di differente simmetria. Dal punto di vista della meccanica statistica, il problema rilevante è capire se questa soglia è indipendente da N o se va a zero nel limite termodinamico.

2.3 Lo stato dell'arte

Nei sistemi Hamiltoniani a molti gradi di libertà, in cui la dimensione dello spazio delle fasi è molto elevata, non è possibile usare per rilevare la stocasticità i metodi che si usano normalmente nei sistemi di bassa dimensionalità, come ad esempio la sezione di Poimcaré. Perciò un punto cruciale nelle simulazioni numeriche è la scelta della osservabile usata come indicatore di stocasticità.

2.3.1 L'entropia spettrale

L'idea di soglia è contenuta per la prima volta nella tesi di dottorato di Chirikov, e lo stesso è stato il primo a suggerire una possibile spiegazione del fenomeno delle ricorrenze osservate da FPU sulla base del teorema KAM. Nel lavoro del '68, Izrailev e Chirikov [35] danno una stima analitica della soglia, partendo dalle equazioni non lineari scritte in coordinate normali e applicando il "metodo dell'overlap delle risonanze". In sostanza la soglia non sarebbe altro che la soglia di stabilità dei tori KAM, e le ricorrenze sarebbero dovute alla scelta di condizioni iniziali appartenenti ai tori KAM. Questa interpretazione è però certamente errata, come rivela il fatto che la soglia di stocasticità non mostra affatto la forte dipendenza da N prevista per la soglia KAM.

Nello studio del problema dell'equipartizione fra i modi di Fourier, è risultata molto utile la cosiddetta *entropia spettrale*, introdotta originariamente in [26] come osservabile globale in grado di quantificare il grado di equipartizione. Questa può essere definita nel modo seguente: consideriamo il contenuto energetico dei singoli modi normali, mediato su di una trancia temporale molto più grande dei periodi caratteristici degli oscillatori, come una funzione del tempo $E_k(t)$, e definiamo un'entropia alla Shannon

$$S(t) = - \sum_{k=1}^{N/2} p_k(t) \log p_k(t) \quad (2.13)$$

dove i pesi normalizzati $0 \leq p_k(t) \leq 1$, che indicano la frazione dell'energia totale contenuta in ciascun modo, sono dati da

$$p_k(t) = \frac{E_k(t)}{\sum_{j=1}^{N/2} E_j(t)} \quad (2.14)$$

Si ha allora $0 \leq S(t) \leq \log(N/2)$, dove il valore minimo corrisponde alla situazione in cui l'energia è concentrata in un singolo modo, ed il valore massimo S_{max} corrisponde ad una eguale quantità di energia in ciascun modo (equipartizione). Se \mathcal{N} modi sono eccitati inizialmente, $S(0) = \log \mathcal{N}$; per eliminare la dipendenza da N e da \mathcal{N} si introduce l'*entropia spettrale normalizzata*

$$\eta(t) = \frac{S_{max} - S(t)}{S_{max} - S(0)} \quad (2.15)$$

e quindi $\eta = 1$ in assenza di scambio di energia tra i modi, e $\eta = 0$ all'equipartizione. A causa della insufficiente durata delle simulazioni, nei lavori [26] la soglia di stocasticità forte era stata erroneamente scambiata con una soglia di equipartizione: i tempi di integrazione esplorati mostravano per $\epsilon < \epsilon_c$, $\eta(t) \simeq 1$, mentre per $\epsilon > \epsilon_c$, $\eta(t) \rightarrow 0$ dopo un transitorio. Va detto comunque che in questi lavori viene sottolineata la necessità di considerare, nell'interpretazione dei risultati numerici, il fatto che ogni simulazione si svolge necessariamente su tempi finiti, che possono essere più piccoli delle scale di tempo rilevanti per il fenomeno in esame.

Il comportamento di $\eta(t)$ viene studiato più approfonditamente in [23] [24] per il modello FPU- β con varie condizioni iniziali (pacchetti d'onda costituiti da un numero variabile di modi eccitati) e per tempi molto più lunghi rispetto ai lavori precedenti. I risultati mostrano che $\eta(t)$ rilassa *sempre*, ad un valore prossimo a zero (equipartizione), anche per densità di energia inferiori al valore critico, ma le *scale di tempo* sulle quali avviene il rilassamento sono molto diverse. Definendo opportunamente un tempo di rilassamento τ_R , si trova che $\tau_R \simeq$ costante per $\epsilon > \epsilon_c$, ma per energie inferiori alla soglia (il cui valore è $\epsilon_c \simeq 1$, leggermente superiore rispetto ai risultati precedenti) τ_R cresce al decrescere di ϵ , con un andamento simile ad un esponenziale stretched.

Per quanto riguarda l'eventuale persistenza della soglia individuata dalla entropia spettrale nel limite termodinamico non si hanno ancora conclusioni definitive. Le proprietà di riscaldamento dell'entropia spettrale sono state analizzate nei lavori [27] [28], arrivando alla conclusione che il tempo necessario per raggiungere l'equipartizione scala in maniera non banale sia con l'energia che con il numero di gradi di libertà. I risultati riportati in [27] sembrano indicare che una soglia in densità di energia debba rimanere anche al limite termodinamico, mentre l'analisi del lavoro [28] è in favore della scomparsa della soglia nel limite termodinamico. Altri approcci, basati sull'estensione del criterio dell'overlap delle risonanze alle eccitazioni di alto numero d'onda k , indicano egualmente che la soglia dovrebbe andare a zero nel limite termodinamico.

2.3.2 Approccio geometrico ed esponente massimo di Lyapunov

Un approccio completamente differente al problema della soglia è stato seguito da altri autori, che hanno puntato l'attenzione sulle proprietà geometriche dello spazio delle fasi. In particolare, come si è già accennato nel capitolo 1, questo ha permesso [25] di ottenere una stima analitica *nel limite termodinamico* dell'esponente massimo di Lyapunov che è in perfetto accordo con i risultati delle simulazioni. In corrispondenza dell'energia critica, l'esponente λ_1 mostra una transizione fra due leggi di scala diverse (fig.2.2) che approssimativamente corrispondono a:

$$\lambda_1(\epsilon) = \begin{cases} \epsilon^{2/3} & (\epsilon > \epsilon_c) \\ \epsilon^2 & (\epsilon < \epsilon_c) \end{cases}$$

Ciò significa che si ha, in corrispondenza di ϵ_c una transizione fra due diversi regimi di caoticità - che possiamo indicare con caos *debole* ($\epsilon < \epsilon_c$) e caos *forte* ($\epsilon > \epsilon_c$) - e non una transizione fra moti ordinati ordinati e caotici: $\lambda_1 > 0$ sempre, e dunque il caos è sempre presente. Osserviamo che per $\epsilon > \epsilon_c$ l'andamento $\lambda_1(\epsilon)$ può essere spiegato [23] supponendo che la dinamica tangente, e di conseguenza la dinamica del sistema stesso, sia ben approssimata da un processo random, il che giustifica il nome di caos forte.

Figura 2.2: Esponente di Lyapunov λ_1 vs densità di energia nel modello FPU: confronto fra le predizioni teoriche (linea continua) e risultati numerici ad $N = 256$ (cerchi) ed $N = 2000$ (quadrati).

Simili conclusioni in favore dell'esistenza della soglia di stocasticità forte nel limite termodinamico sono state ottenute da altri autori che hanno considerato specifici indicatori *geometrici* come le curvatures di Frenet-Serret generalizzate nello spazio delle fasi [33] [34] o la curvatura di Ricci [21] [22]. Questo tipo di approccio mette chiaramente in evidenza il fatto che la transizione tra comportamento quasi-armonico e regime completamente anarmonico dipende solo dalla densità di energia, e di conseguenza la soglia è indipendente da N per valori che vanno da 32 a 4096 gradi di libertà.

2.3.3 Discussione

I risultati ottenuti dallo studio delle varie osservabili presentate nei paragrafi precedenti (in particolare quelli relativi alla dipendenza della soglia da N) non sono in contraddizione. Infatti l'uso dell'equipartizione fra i modi di Fourier come criterio di stocasticità non coincide necessariamente con la caratterizzazione della transizione fra caos debole e caos forte tramite l'uso di osservabili diverse. Il primo approccio è di tipo euristico ed è basato sulla idea che l'equipartizione è un ingrediente necessario per la descrizione statistica, mentre il secondo è incentrato sulle relazioni che intercorrono tra caratteristiche dinamiche e aspetti geometrici dello spazio delle fasi. In linea di principio, questo secondo approccio non ha niente a che vedere con la descrizione statistica basata sull'analisi dello scambio energetico fra i modi di Fourier.

Una caratteristica fondamentale della SST è la sua *globalità*: la soglia, identificata dal crossover nello scaling di λ_1 e delle curvatures con ϵ , *non* dipende dalle condizioni iniziali né dal numero di gradi di libertà N , ed è il risultato di un cambiamento delle proprietà globali dell'ipersuperficie ad energia costante nello spazio delle fasi.

È bene sottolineare il fatto che la teoria canonica delle perturbazioni non può essere invocata per spiegare questo fenomeno. Le stime del valore critico σ_c della perturbazione che si ottengono sia dal teorema KAM che da quello di Nekhoroshev sono fortemente dipendenti da N . Ad esempio per il modello FPU- β con parametro di accoppiamento pari a 0.1 e $N = 100$ la soglia KAM

è dell'ordine [17]

$$\epsilon_{KAM} \approx e^{-460}$$

Nel quadro finora descritto, è chiaro che ci sono almeno due questioni ancora aperte:

- quale tipo di soglia può "sopravvivere" nel limite termodinamico ?
- ammesso che una soglia di questo tipo esista, quali influenze ha sulle quantità termodinamiche calcolate nelle simulazioni di dinamica molecolare tramite l'integrazione diretta delle equazioni del moto ?

Nei prossimi capitoli tenteremo di dare una risposta ad entrambe le domande, proponendo un differente approccio basato sulla studio delle proprietà di decadimento delle funzioni di autocorrelazione di osservabili di natura strettamente termodinamica come la temperatura. Dalla discussione che seguirà apparirà chiaro come la *scelta dell'osservabile* sia un punto cruciale per quanto riguarda la determinazione della relazione fra proprietà dinamiche e statistiche nei sistemi Hamiltoniani a molti gradi di libertà.

Capitolo 3

Espressione dinamica della temperatura e del calore specifico nell'insieme microcanonico

In molti testi di meccanica statistica l'insieme microcanonico è brevemente introdotto e subito abbandonato in favore di altri insiemi statistici, come il canonico o il gran canonico. Le ragioni di questa tendenza generale sono numerose. Innanzitutto, la formulazione matematica dell'insieme microcanonico fa uso di funzioni generalizzate (come le funzioni delta e gradino) che sono difficili da trattare nella derivazione delle formule statistiche. In secondo luogo c'è un'ambiguità di fondo nella definizione di entropia, la quantità fondamentale che connette la distribuzione microcanonica alle altre funzioni di stato termodinamiche. Infine, dal punto di vista pratico, le osservazioni sui sistemi fisici reali sono raramente eseguite tenendo l'energia totale del sistema fissa ad un valore costante.

È opinione comune, e parzialmente provato [37], che tutte le proprietà termodinamiche di un sistema fisico possano essere calcolate usando uno qualunque dei vari insiemi statistici nello spazio Γ . Si crede infatti che nel limite termodinamico (taglia del sistema $\rightarrow \infty$), il valore di aspettazione di una funzione di fase corrispondente ad una proprietà *intensiva* sia indipendente dall'insieme statistico che si usa. Ovviamente bisogna prestare

attenzione nelle regioni dove si hanno singolarità termodinamiche, ossia transizioni di fase, ma questo esula dalla presente trattazione. Perciò, visto che il sistema canonico si rivela molto più comodo per il calcolo pratico delle funzioni di stato, in genere si dà relativamente poca importanza al formalismo microcanonico.

D'altra parte, come si è discusso nel primo capitolo, l'insieme μ -canonico è quello più adeguato per la verifica di un fondamento *dinamico* del postulato di *equiprobabilità a priori*. Inoltre, per gli esperimenti di *Dinamica Molecolare*, è importante avere espressioni corrette per quantità termodinamiche fondamentali come la temperatura o il calore specifico, in modo da poterli ricavare tramite l'integrazione diretta delle equazioni del moto.

Il celebre lavoro di Fermi, Pasta e Ulam, che si è analizzato in dettaglio nel secondo capitolo, fu il primo tentativo di verificare direttamente la validità della ipotesi ergodica. La grossa mole di lavoro, sia analitico che numerico, effettuato da allora ad oggi sembra indicare come la problematica fisica significativa sia quella delle scale di tempo su cui si effettuano gli esperimenti. In particolare nel modello di oscillatori accoppiati non lineari studiati da FPU i tempi di rilassamento all'equilibrio termodinamico dipendono in modo critico dalla densità di energia del sistema, e per energie inferiori ad un valore di *soglia*, possono risultare di vari ordini di grandezza maggiori dei tempi tipici dei rilassamenti ad alta energia. Questo valore di soglia della densità di energia (Strong Stochastic Threshold) è legato ad una transizione nelle caratteristiche globali della dinamica: la transizione fra due diversi regimi di caoticità, uno di caos *debole* e uno di caos *forte*.

Da un punto di vista geometrico, l'insieme microcanonico corrisponde a una sottovarietà dello spazio delle fasi fissata dagli integrali primi del sistema. Le variabili termodinamiche in questo insieme sono quantità estensive come il *volume*, il *numero di particelle*, l'*energia* ed eventualmente altri integrali primi. Per semplicità supponiamo di essere nel caso in cui l'energia sia l'unico integrale primo. Quando si considera un insieme di sistemi che interagiscono debolmente fra loro ci si aspetta che nel limite termodinamico ogni sistema sia descritto dalla distribuzione di Gibbs. Le variabili coniugate agli integrali primi divengono parametri liberi del sistema (ad esempio la

temperatura che è coniugata all'energia). Nel caso di Hamiltoniane standard che contengono termini quadratici negli impulsi, si verifica facilmente che la media canonica di tali termini dà esattamente la temperatura (*canonica*). Mentre la teoria dell'insieme canonico è stata elaborata quasi alla perfezione e costituisce uno dei principali risultati della moderna fisica teorica, la nostra comprensione dell'insieme μ -canonico e dell'equivalenza dei due insiemi è ancora incompleta.

In un recente articolo [1] H.H.Rugh ha mostrato come sia possibile definire esplicitamente la temperatura di un sistema Hamiltoniano isolato senza ricorrere al contatto con un bagno termico, come si fa nella usuale descrizione canonica. Con la sola ipotesi di ergodicità la temperatura microcanonica può essere calcolata come media temporale della seguente osservabile di natura geometrica:

$$\frac{1}{T_{mc}} = \left\langle \nabla \cdot \left(\frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right) \right\rangle \quad (3.1)$$

D'altra parte nelle simulazioni di Dinamica Molecolare si assume normalmente come definizione di temperatura il doppio dell'energia cinetica media per particella, motivando tale assunzione con il teorema di *equipartizione*:

$$T_{kin} = \left\langle p_i \frac{\partial H}{\partial p_i} \right\rangle = \left\langle q_i \frac{\partial H}{\partial q_i} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N p_i^2 \right\rangle \quad (3.2)$$

Il legame fra le due espressioni della temperatura è dato, come si vedrà più avanti, dalla definizione che si assume per l'*entropia*, la quantità fondamentale nell'insieme microcanonico.

In questo capitolo verrà data una derivazione originale ed indipendente, basata su semplici considerazioni di geometria differenziale, dell'espressione dinamica ottenuta da Rugh per la temperatura ed inoltre si otterrà una *nuova* espressione esplicita anche per altre quantità termodinamiche come il calore specifico. Ciò consente di andare a verificare se le proprietà dinamiche di caos debole che si hanno nel sistema FPU per valori della densità di energia al di sotto della soglia di stocasticità forte (SST) abbiamo delle conseguenze rilevanti sul calcolo di fondamentali osservabili termodinamiche come la temperatura e il calore specifico. Questo ultimo punto sarà affrontato nel capitolo quarto.

3.1 Alcuni teoremi utili sulle varietà di Riemann N -dimensionali

Nel seguito faremo uso di alcuni teoremi e formule di geometria differenziale di cui riportiamo qui in parte la dimostrazione.

Sia M una varietà di Riemann $2N - 1$ -dimensionale connessa, parametrizzata da $H(\mathbf{x}) = E$, dove E è una costante e $H(\mathbf{x})$ è una funzione definita su R^{2N} a valori in R . Sia $f(\mathbf{x}) : R^{2N} \rightarrow R$ una funzione $C^{2N}(R^{2N})$.

Se abbiamo un campo vettoriale \mathbf{v} in R^{2N} e consideriamo il flusso di questo vettore attraverso l'ipersuperficie $H = E$ possiamo passare ad un integrale di "volume" usando il ben noto:

Teorema 3.1 (della divergenza)

$$\int_{H=E} \mathbf{v} \cdot \mathbf{n} d\sigma = \int_{H \leq E} \nabla \cdot \mathbf{v} d\mathbf{x} \quad (3.3)$$

dove \mathbf{n} indica la normale esterna.

L'integrale della funzione $f(\mathbf{x})$ sul sottoinsieme $V_E = \{(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \in \Gamma \mid H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) < E\}$ può essere scritto come somma di integrali sulle ipersuperfici $H(\mathbf{x}) = \text{costante}$, mediante la formula di *coarea*, (per la dimostrazione si veda l'appendice A)

Teorema 3.2 (Formula di coarea)

$$\int_{H \leq E} f(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int_0^E dE' \int_{H=E'} f(\mathbf{x}) \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|} \quad (3.4)$$

da cui segue che

$$\frac{d}{dE} \int_{H \leq E} f(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int_{H=E} f(\mathbf{x}) \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|} \quad (3.5)$$

Di fondamentale importanza sarà il seguente teorema [38] che, come si vedrà nel seguito, ho usato per esprimere la derivata n -esima dell'entropia.

Teorema 3.3 *Oltre alle ipotesi di cui sopra sia $\|\nabla H\| = \langle \nabla H, \nabla H \rangle^{\frac{1}{2}} \geq c$, con $c > 0$. Definiamo*

$$\omega(E) = \int_{H=E} f(\mathbf{x}) d\sigma \quad (3.6)$$

Allora vale la seguente formula per la derivata n -esima di $\omega(E)$:

$$\frac{d^n \omega}{dE^n} = \int_{H=E} A^n f(\mathbf{x}) d\sigma \quad (3.7)$$

dove A^n denota l' n -esimo iterato dell'operatore A definito come segue:

$$Af(\mathbf{x}) = \nabla \cdot \left(f(\mathbf{x}) \frac{\nabla H}{\|\nabla H\|} \right) \frac{1}{\|\nabla H\|} \quad (3.8)$$

Dimostrazione:

È chiaramente sufficiente provare il risultato per $n = 1$.

Consideriamo il rapporto incrementale di $\omega(E)$

$$\frac{\omega(E+h) - \omega(E)}{h} = \frac{1}{h} \left[\int_{E+h} f(\mathbf{x}) d\sigma - \int_E f(\mathbf{x}) d\sigma \right]$$

Moltiplichiamo l'integrando per uno scritto in questo modo:

$$f(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}) \cdot \frac{\nabla H \cdot \nabla H}{\|\nabla H\|^2}$$

e ricordiamo che $\mathbf{n}(\mathbf{x}) = \frac{\nabla H}{\|\nabla H\|}$ è la normale interna ad $H = E$ nel punto \mathbf{x} . Si ottiene dunque:

$$\begin{aligned} \frac{\omega(E+h) - \omega(E)}{h} &= \frac{1}{h} \left[\int_{E+h} f(\mathbf{x}) \frac{\nabla H}{\|\nabla H\|} \mathbf{n} d\sigma - \int_E f(\mathbf{x}) \frac{\nabla H}{\|\nabla H\|} \mathbf{n} d\sigma \right] \\ &= \frac{1}{h} \left[\int_{E+h} f(\mathbf{x}) \frac{\nabla H}{\|\nabla H\|} \mathbf{n}_e d\sigma + \int_E f(\mathbf{x}) \frac{\nabla H}{\|\nabla H\|} \mathbf{n}_e d\sigma \right] \end{aligned}$$

dove \mathbf{n}_e è la normale esterna alla regione $\{x \in M : E < H(x) < E+h\}$.

Possiamo ora applicare il teorema della divergenza (3.3) ed ottenere:

$$\frac{\omega(E+h) - \omega(E)}{h} = \frac{1}{h} \int_E^{E+h} \nabla \cdot \left(f(\mathbf{x}) \frac{\nabla H}{\|\nabla H\|} \right) d\mathbf{x}$$

Usando infine la formula di coarea (3.4) si ha:

$$\frac{\omega(E+h) - \omega(E)}{h} = \frac{1}{h} \int_E^{E+h} dE' \int_{H=E'} \nabla \cdot \left(f(\mathbf{x}) \frac{\nabla H}{\|\nabla H\|} \right) \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|}$$

e passando al limite per $h \rightarrow 0$

$$\omega'(E) = \int_{H=E} \nabla \cdot \left(f(\mathbf{x}) \frac{\nabla H}{\|\nabla H\|} \right) \frac{1}{\|\nabla H\|} d\sigma$$

L'operatore A può essere "decomposto" in operatori piú semplici cosí come è stabilito dal seguente

Corollario

Definiti gli operatori:

$$\begin{aligned} A_1 f &= \frac{\Delta H}{\|\nabla H\|^2} f \\ A_2 f &= \frac{\nabla H}{\|\nabla H\|} \cdot \nabla \left(\frac{f}{\|\nabla H\|} \right) \\ A_3 f &= \frac{1}{\|\nabla H\|} \Delta \left(\frac{f}{\|\nabla H\|} \right) \end{aligned}$$

dove Δ indica il laplaciano nello spazio delle fasi, si dimostra [38] che l'iterato A^n si può scrivere come combinazione lineare degli iterati di A_1, A_2, A_3 . In particolare a noi interessa il caso $n = 2$ per il quale si ha:

$$A^2 = A_1^2 + A_2 A_1 + A_3 \quad (3.9)$$

Di questo semplice caso (che useremo per semplificare l'espressione del calore specifico), riportiamo la

Dimostrazione:

Usando la formula di coarea (3.5) e la ben nota identità

$$\nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = (\nabla \rho) \cdot \mathbf{v} + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} \quad (3.10)$$

dove ρ è uno scalare e \mathbf{v} un vettore, si ottiene:

$$\begin{aligned} & \int_{H=E} A^2 f(\mathbf{x}) d\sigma \\ &= \frac{d}{dE} \int_{H=E} A f(\mathbf{x}) d\sigma \\ &= \frac{d}{dE} \int_{H=E} \nabla \cdot \left(f(\mathbf{x}) \frac{\nabla H}{\|\nabla H\|} \right) \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|} \\ &= \frac{d}{dE} \int_{H=E} f(\mathbf{x}) \frac{\Delta H}{\|\nabla H\|} \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|} + \frac{d}{dE} \int_{H=E} \nabla \cdot \left(\frac{f(\mathbf{x})}{\|\nabla H\|^2} \right) \cdot \nabla H \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|} \\ &= \frac{d}{dE} \int_{H<E} \nabla \cdot \left(f(\mathbf{x}) \frac{\Delta H}{\|\nabla H\|^3} \nabla H \right) d\mathbf{x} + \frac{d}{dE} \int_{H<E} \nabla \cdot \left(\nabla \cdot \left(\frac{f(\mathbf{x})}{\|\nabla H\|} \right) \right) d\mathbf{x} \\ &= \int_{H=E} \nabla \cdot \left(f(\mathbf{x}) \frac{\Delta H}{\|\nabla H\|^3} \nabla H \right) \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|} + \int_{H=E} \Delta \left(\frac{f(\mathbf{x})}{\|\nabla H\|} \right) \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \int_{H=E} \frac{(\Delta H)^2}{\|\nabla H\|^4} f(\mathbf{x}) d\sigma + \int_{H=E} \nabla \left(f(\mathbf{x}) \frac{\Delta H}{\|\nabla H\|^3} \right) \cdot \frac{\nabla H}{\|\nabla H\|} d\sigma \\
&\quad + \int_{H=E} \Delta \left(\frac{f(\mathbf{x})}{\|\nabla H\|} \right) \frac{1}{\|\nabla H\|} d\sigma \\
&= \int_{H=E} A_1^2 f(\mathbf{x}) d\sigma + \int_{H=E} A_2 A_1 f(\mathbf{x}) d\sigma \\
&\quad + \int_{H=E} A_3 f(\mathbf{x}) d\sigma
\end{aligned}$$

Nel seguito applicheremo il precedente teorema considerando

$$f(\mathbf{x}) = \frac{1}{\|\nabla H\|} \quad (3.11)$$

per cui avremo:

$$\omega(E) = \int_{H=E} \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|} \quad (3.12)$$

$$\frac{d^n \omega}{dE^n} = \int_{H=E} A^n \left(\frac{1}{\|\nabla H\|} \right) d\sigma \quad (3.13)$$

$$A \left(\frac{1}{\|\nabla H\|} \right) = \nabla \cdot \left(\frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right) \frac{1}{\|\nabla H\|} \quad (3.14)$$

3.2 Definizione di entropia

La quantità fondamentale nell'insieme microcanonico è l'*entropia*. Essa può essere considerata una specie di potenziale poiché derivando rispetto ai parametri E, V si ottengono le altre grandezze termodinamiche:

$$\begin{aligned}
\frac{1}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V & \frac{1}{C_V} &= \left(\frac{\partial T}{\partial E} \right)_V \\
\frac{P}{T} &= \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_E & \frac{1}{V\alpha_E} &= \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_E
\end{aligned}$$

dove α_E è definito in maniera consistente con l'usuale definizione del coefficiente di espansione termica (α_T).

La corretta definizione di entropia deve soddisfare le proprietà osservate sperimentale nella termodinamica dei sistemi macroscopici:

- a) invarianza nel caso di trasformazioni adiabatiche reversibili
- b) aumento nel caso di trasformazioni abiatiche irreversibili

c) additività: se consideriamo un sistema macroscopico e supponiamo di suddividerlo in due porzioni macroscopiche A e B (la quantità di materia della superficie divisoria essendo trascurabile rispetto a quella dei due sottosistemi A e B) allora si deve avere

$$S_{A+B} = S_A + S_B$$

Diverse scelte sono possibili, in particolare (in unità $K_B = 1$)

$$\begin{aligned}
 A) \quad S(E, N, V) &= \ln(c_N \cdot \omega(E, N, V)) \\
 &= \ln\left(c_N \cdot \int_{\Gamma} d\mathbf{q}d\mathbf{p}\delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p}))\right) \\
 &= \ln\left(c_N \cdot \int_{H=E} \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|}\right) \quad (3.15)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B) \quad S(E, N, V) &= \ln(c'_N \cdot \Omega(E, N, V)) \\
 &= \ln\left(c'_N \cdot \int_{\Gamma} d\mathbf{q}d\mathbf{p}\theta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p}))\right) \\
 &= \ln\left(c'_N \cdot \int_{H < E} dV\right) \quad (3.16)
 \end{aligned}$$

dove le c_N e c'_N sono costanti arbitrarie che servono a rendere adimensionale l'argomento del logaritmo. La prima scelta è quella rigorosamente compatibile con il vincolo $H = E$, e individua i microstati con i punti della ipersuperficie ad energia costante. In effetti è questa la definizione usata anche da Rugh[1].

D'altra parte è convinzione comune che nel limite termodinamico le diverse definizioni di entropia siano sostanzialmente equivalenti; questa convinzione si basa sul fatto che per uno spazio delle fasi di un sistema con un grande numero di gradi di libertà (ad esempio il numero di Avogadro) la misura della ipersuperficie ad energia costante Σ_E coincida con la misura di tutto il volume racchiuso da tale ipersuperficie.

Come esempio riportiamo il casi semplici del gas ideale e quello di un sistema di oscillatori armonici disaccoppiati, per i quali è possibile calcolare esplicitamente il volume in fase, essendo dato da una ipersfera di raggio $\sqrt{2E}$.

In generale si consideri una sfera di raggio r in uno spazio di ν dimensioni; il suo volume V è dato da

$$V(r) = \frac{\pi^{\nu/2}}{\Gamma(\frac{\nu}{2} + 1)} r^\nu = C_\nu r^\nu$$

Il volume di una buccia sferica V_s di spessore s si ottiene facilmente come:

$$V_s = V(r + s) - V(r - s) = C_\nu(r^\nu - (r - s)^\nu) = V(r) \left(1 - \left(1 - \frac{s}{r}\right)^\nu\right)$$

e quindi se $s/r \ll 1$ e $\nu \gg 1$

$$V_s \simeq V(r) \left(1 - e^{-\nu s/r}\right)$$

Si vede come nel caso in cui s è solo un ordine di grandezza maggiore di r/ν , $V(r)$ e V_s sono praticamente uguali. Se ν è dell'ordine di 10^{20} , il volume totale della sfera è già contenuto in una buccia estremamente sottile sotto la superficie della sfera.

3.3 Temperatura e calore specifico nell'insieme microcanonico

Fino ad oggi, in mancanza di espressioni esplicite per le quantità termodinamiche fondamentali nell'ambito dell'insieme microcanonico, si è cercato di esprimere tali quantità basandosi sulla descrizione canonica, usando dunque la corrispondenza degli insiemi nel limite termodinamico. In questo senso il lavoro di Lebowitz-Percus-Verlet (che viene riassunto nell'appendice B) è stato senza dubbio il risultato più significativo: in esso viene stabilita sia la relazione che intercorre fra i valori medi di una osservabile calcolati con le diverse misure statistiche (quella uniforme microcanonica e quella Gibbsiana canonica) sia la relazione fra le fluttuazioni nei diversi insiemi.

Usando i risultati di geometria differenziale riportati nei precedenti paragrafi è possibile arrivare a dare un'espressione esplicita esclusivamente *microcanonica* della temperatura e del calore specifico a volume costante. L'importanza di questo risultato è duplice: da un lato esso permette

di studiare direttamente nel μ -canonico il comportamento delle principali osservabili termodinamiche; dall'altro esso costituisce l'espressione *rigorosa* da usare nelle simulazioni di dinamica molecolare, che normalmente si effettuano proprio con sistemi ad energia fissata.

Dato un sistema chiuso e isolato descritto dalla Hamiltoniana $H = H(\mathbf{q}, \mathbf{p})$, consideriamo lo spazio delle fasi come una varietà di Riemann $\Gamma = R^{2N}$ dotata della due forma simplettica fondamentale $\omega_2 = \sum_{i=1}^N dq_i \wedge dp_i$. La funzione Hamiltoniana $H : \Gamma \rightarrow R$ genera un campo vettoriale $\mathbf{J} \cdot dH$, dove \mathbf{J} è la matrice simplettica fondamentale (1.3), ed un flusso ad esso associato che preserva la misura di Lebesgue. Supponiamo (come è ragionevole fare nel caso di potenziali smooth) che l'insieme $V_E = \{(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \in \Gamma \mid H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) < E\}$ sia limitato e che l'insieme $\Sigma_E = \{(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \in \Gamma \mid H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = E\}$ sia smooth e connesso. Ricaveremo adesso, per via puramente geometrica, la temperatura ed il calore specifico come media in fase di determinati funzionali $f(\mathbf{q}, \mathbf{p})$. La notazione $\langle f \rangle_{mc}$ indicherà la media secondo la misura microcanonica uniforme (1.15)

$$\langle f \rangle_{mc} = \frac{\int f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})) d\mathbf{q} d\mathbf{p}}{\int \delta(E - H(\mathbf{q}, \mathbf{p})) d\mathbf{q} d\mathbf{p}} = \frac{\int_{\Sigma_E} f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|}}{\int_{\Sigma_E} \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|}}$$

Se il sistema in esame soddisfa l'ipotesi ergodica, sarà poi possibile sostituire le medie in fase con le medie temporali, che possono essere calcolate tramite l'integrazione diretta delle equazioni del moto per mezzo del calcolatore.

3.3.1 Caso A : $S(E) = \ln \omega(E)$

In questo paragrafo considereremo la definizione di entropia come logaritmo della misura dell'ipersuperficie ad energia costante.

La temperatura inversa si ottiene considerando la variazione dell'entropia rispetto all'energia:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} (\ln \omega) = \frac{1}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial E}$$

Usando il teorema (3.7) con $n = 1$ si ha

$$\frac{\partial \omega}{\partial E} = \int_{H=E} \nabla \cdot \left(\frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right) \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|}$$

e quindi

$$\frac{1}{T} = \frac{\int_{H=E} \nabla \cdot \left(\frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right) \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|}}{\int_{H=E} \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|}}$$

La temperatura è dunque uguale alla seguente media in fase:

$$\frac{1}{T} = \langle \nabla \cdot \left(\frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right) \rangle_{mc} \quad (3.17)$$

Usando la identità (3.10) possiamo semplificare l'espressione 3.17:

$$\nabla \cdot \left(\frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right) = \frac{\Delta H}{\|\nabla H\|^2} + \nabla \cdot \left(\frac{1}{\|\nabla H\|^2} \right) \cdot \nabla H$$

Nel caso *standard* di un sistema fisico che abbia hamiltoniana separabile in una parte cinetica dipendente dagli impulsi ed in una parte di energia potenziale dipendente dalle coordinate

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2} + V(q_1, \dots, q_N) \quad (3.18)$$

e per il quale dunque vale

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial p_i} &= \frac{\partial V}{\partial q_i} = -F_i \\ \frac{\partial H}{\partial p_i} &= p_i \quad i = 1, \dots, N \end{aligned} \quad (3.19)$$

si ottiene la seguente espressione esplicita:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \left(\frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right) &= \frac{N - \sum_{i=1}^N \frac{\partial F_i}{\partial q_i}}{\sum_{i=1}^N p_i^2 + F_i^2} \\ &+ 2 \cdot \frac{\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^N F_k F_i \frac{\partial F_i}{\partial q_k} - \sum_{k=1}^N p_k^2}{(\sum_{i=1}^N p_i^2 + F_i^2)^2} \end{aligned} \quad (3.20)$$

Per quanto riguarda il calore specifico a volume costante si ha

$$\frac{1}{C_v} = \frac{\partial T}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\omega}{\frac{\partial \omega}{\partial E}} \right) = \frac{\left(\frac{\partial \omega}{\partial E} \right)^2 - \omega \frac{\partial^2 \omega}{\partial E^2}}{\left(\frac{\partial \omega}{\partial E} \right)^2} = 1 - \frac{\omega^2}{\left(\frac{\partial \omega}{\partial E} \right)^2} \cdot \frac{\partial^2 \omega}{\omega \partial E^2}$$

Usando il teorema (3.7) con $n = 2$ si ha

$$\frac{\partial^2 \omega}{\partial E^2} = \int_{H=E} \nabla \cdot \left[\nabla \cdot \left(\frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right) \frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right] \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|}$$

e quindi:

$$\frac{1}{C_v} = 1 - \frac{\left(\int_{H=E} \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|} \right)^2}{\left(\int_{H=E} \nabla \cdot \left(\frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right) \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|} \right)^2} \cdot \frac{\left(\int_{H=E} \nabla \cdot \left[\nabla \cdot \left(\frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right) \frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right] \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|} \right)}{\left(\int_{H=E} \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|} \right)}$$

Il calore specifico è dunque uguale alla seguente media in fase:

$$\frac{1}{C_v} = 1 - \frac{\langle \nabla \cdot \left[\nabla \cdot \left(\frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right) \frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right] \rangle_{mc}}{\langle \nabla \cdot \left(\frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right) \rangle_{mc}^2} \quad (3.21)$$

Per scrivere l'espressione esplicita nel caso standard conviene prima semplificare l'espressione per $\frac{\partial^2 \omega}{\partial E^2}$ come si è visto nel corollario:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 \omega}{\partial E^2} \\ &= \int_{H=E} \frac{(\Delta H)^2}{\|\nabla H\|^4} \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|} + \int_{H=E} \nabla \left(\frac{\Delta H}{\|\nabla H\|^4} \right) \cdot \nabla H \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|} \\ & \quad + \int_{H=E} \Delta \left(\frac{1}{\|\nabla H\|^2} \right) \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|} \end{aligned}$$

In definitiva il calore specifico a volume costante si può scrivere:

$$\frac{1}{C_v} = 1 - \frac{\langle \frac{(\Delta H)^2}{\|\nabla H\|^4} + \nabla \left(\frac{\Delta H}{\|\nabla H\|^4} \right) \cdot \nabla H + \Delta \left(\frac{1}{\|\nabla H\|^2} \right) \rangle_{MC}}{\langle \nabla \cdot \left(\frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right) \rangle_{MC}^2}$$

Nel caso (3.18) i tre termini al numeratore si esplicitano nel seguente modo:

$$\begin{aligned} \frac{(\Delta H)^2}{\|\nabla H\|^4} &= \frac{\left(N - \sum_{i=1}^N \frac{\partial F_i}{\partial q_i} \right)^2}{\left(\sum_{i=1}^N p_i^2 + F_i^2 \right)^2} \\ \nabla \left(\frac{\Delta H}{\|\nabla H\|^4} \right) \cdot \nabla H &= \frac{\left(\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^N F_k \frac{\partial^2 F_i}{\partial q_k \partial q_i} \right)}{\left(\sum_{i=1}^N p_i^2 + F_i^2 \right)^2} \\ & \quad + 4 \cdot \frac{\left(N - \sum_{i=1}^N \frac{\partial F_i}{\partial q_i} \right) \left(\sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^N F_k F_i \frac{\partial F_i}{\partial q_k} - \sum_{k=1}^N p_k^2 \right)}{\left(\sum_{i=1}^N p_i^2 + F_i^2 \right)^3} \end{aligned}$$

$$\Delta \left(\frac{1}{\|\nabla H\|^2} \right) = -2 \cdot \frac{\left(N + \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial F_i}{\partial q_k} \right)^2 + \left(F_i \frac{\partial^2 F_i}{\partial q_k^2} \right) \right)}{\left(\sum_{i=1}^N p_i^2 + F_i^2 \right)^2} \\ + 8 \cdot \frac{\left(\sum_{k=1}^N p_k^2 + \sum_{k=1}^N \left(\sum_{i=1}^N F_i \frac{\partial F_i}{\partial q_k} \right)^2 \right)}{\left(\sum_{i=1}^N p_i^2 + F_i^2 \right)^3}$$

3.3.2 Caso B : $S(E) = \ln \Omega(E)$

In maniera analoga a quanto si è fatto nel paragrafo precedente, ricaveremo ora le espressioni per la temperatura ed il calore specifico che si ottengono a partire dalla definizione di entropia come logaritmo della estensione in fase (misura dell'insieme racchiuso dall'ipersuperficie ad energia costante).

Consideriamo un vettore che abbia divergenza uguale ad 1

$$\boldsymbol{\eta}_{2N} = (0, \dots, 0, x_i, 0, \dots, 0).$$

Per la temperatura si ottiene:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} &= \frac{\partial}{\partial E} \ln(\Omega) = \frac{\omega}{\Omega} \\ &= \frac{\int_{H=E} \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|}}{\int_{H<E} d\boldsymbol{x}} \\ &= \frac{\int_{H=E} \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|}}{\int_{H<E} \nabla \cdot \boldsymbol{\eta} d\boldsymbol{x}} \\ &= \frac{\int_{H=E} \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|}}{\int_{H=E} \frac{\nabla H}{\|\nabla H\|} \cdot \boldsymbol{\eta} d\sigma} \\ &= \frac{\int_{H=E} \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|}}{\int_{H=E} x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|}} \end{aligned}$$

Quello che si ottiene, in definitiva, è il ben noto teorema del viriale, qui ricavato in maniera semplice ed elegante:

$$T = \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle_{mc} \quad (3.22)$$

Nel caso standard (3.18)

$$T = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N p_i^2 \right\rangle_{mc}$$

Per quanto riguarda il calore specifico a volume costante si ha

$$\frac{1}{C_v} = \frac{\partial T}{\partial E} = \frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\Omega}{\omega} \right) = \frac{\omega^2 - \Omega \frac{\partial \omega}{\partial E}}{\omega^2} = 1 - \frac{\Omega}{\omega} \cdot \frac{\frac{\partial \omega}{\partial E}}{\omega}$$

Usando i risultati del caso A si ha:

$$\frac{1}{C_v} = 1 - \left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \right\rangle_{mc} \cdot \left\langle \nabla \cdot \left(\frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right) \right\rangle_{mc} \quad (3.23)$$

Capitolo 4

Misure di temperatura e di calore specifico

4.1 Introduzione

Nel capitolo precedente abbiamo visto come usando la sola ipotesi ergodica sia possibile dare una definizione rigorosa della temperatura e del calore specifico nell'ambito dell'insieme microcanonico. In questo capitolo mostreremo i risultati degli esperimenti numerici che si sono effettuati per misurare tali quantità nel sistema $FPU - \beta$ con condizioni fisse ai bordi. La scelta di questo modello non è restrittiva: in generale, se si considera un qualsiasi altro potenziale smooth, come ad esempio il modello di Lennard-Jones o quello ϕ^4 , si ritrovano proprietà analoghe, che sono caratteristiche dei sistemi Hamiltoniani a molti gradi di libertà.

La temperatura è stata misurata usando sia la definizione usuale che si ottiene dal teorema di equipartizione sia la nuova definizione di carattere geometrico che si è introdotta nel capitolo 3. Ricordiamo che la definizione

$$T_{kin} = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N p_i^2 \right\rangle$$

si ottiene a partire dalla entropia $S = \ln \Omega$ (logaritmo del volume in fase) e coincide con quella dell'insieme canonico, mentre l'altra definizione

$$1/T_{mc} = \left\langle \nabla \cdot \left(\frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right) \right\rangle$$

è l'espressione che segue da $S = \ln \omega$ (logaritmo della superficie ergodica).
 Assumendo che il sistema sia ergodico, possiamo stimare le medie in fase con le medie temporali calcolate lungo un generica traiettoria mediante l'integrazione numerica delle equazioni del moto.

Fissata la costante di accoppiamento non lineare (nel nostro caso in tutti gli esperimenti ($\beta = 0.1$)) i parametri significativi del sistema sono:

- il numero di particelle N
- la densità di energia $\epsilon = E/N$
- il tempo totale di osservazione t_{max}

Come è usuale negli esperimenti di dinamica molecolare per una generica quantità $f(q(t), p(t))$, gli oggetti che si misurano sono la *media running temporale* e la *varianza* lungo una generica traiettoria:

$$\langle f \rangle_t = \frac{1}{t} \int_0^t f(p(t'), q(t')) dt' \quad (4.1)$$

$$Var(f) = \frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2} \quad (4.2)$$

Una questione che si pone in maniera non banale, soprattutto nelle regioni in cui il sistema è solo debolmente caotico, è la dipendenza dalle condizioni iniziali. Una scelta conveniente è quella random nello spazio delle fasi, per cui l'energia inizialmente è solo cinetica, con distribuzione gaussiana fra le particelle, seguita da un transitorio che serve a termalizzare il sistema. Vedremo più avanti come nelle regioni di bassa densità di energia la media temporale $\langle T_{mc} \rangle_t$ risenta fortemente della scelta condizioni iniziali.

4.2 Simulazione numerica della dinamica Hamiltoniana

Considerazioni sulla importanza e sui limiti delle simulazioni numeriche al calcolatore, sono già state fatte nel capitolo 2, a proposito del resoconto dell'esperimento numerico di Fermi, Pasta e Ulam. In questo paragrafo si vuole descrivere l'algoritmo alle differenze finite che si è usato per l'integrazione delle equazioni del moto (1.1).

In generale, l'integrazione numerica di un qualsiasi sistema di equazioni differenziali

$$\dot{\mathbf{x}} = \phi(\mathbf{x}) \quad (4.3)$$

viene effettuata nel modo seguente: innanzitutto si sostituiscono le equazioni con una mappa discreta

$$f_{\Delta t} : \mathbf{x}(t) \mapsto \mathbf{x}(t + \Delta t) \quad (4.4)$$

tale da approssimare il flusso generato da (4.3) fino all'ordine voluto in Δt ; in seguito si itera la mappa a partire da una data condizione iniziale $\mathbf{x}(0)$. In questo modo la mappa diventa un modello del sistema originario. Possiamo così studiare una dinamica che è tanto più vicina a quella data dalle equazioni (4.3) quanto più Δt è piccolo. Il fatto che la dinamica discretizzata sia effettivamente una buona approssimazione di quella originaria è giustificato da una serie di teoremi, il più noto dei quali è il teorema di *interpolazione* di Moser [40].

Il flusso associato ad un sistema Hamiltoniano è una trasformazione simplettica dello spazio delle fasi in se stesso [12]. Ricordiamo che una trasformazione di coordinate $T(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ si dice simplettica se

$$M^T J M = J$$

dove M è la matrice Jacobiana della trasformazione e J è la matrice simplettica fondamentale (1.3); come conseguenza, $\det M = 1$. La proprietà simplettica dello spazio delle fasi pone dei vincoli alla geometria delle traiettorie: oltre al teorema di Liouville sulla conservazione del volume in fase, essa implica la conservazione degli invarianti integrali di Poincaré, ovvero degli integrali

$$\int \sum_i dq_i dp_i \quad , \quad \int \sum_{i \neq k} dq_i dp_i dq_k dp_k \quad , \dots$$

Ora, l'algoritmo di integrazione deve essere scelto in modo da garantire una rappresentazione locale adeguata di un flusso Hamiltoniano, cioè deve conservare la struttura simplettica della teoria: in particolare nelle simulazioni a tempi lunghi un algoritmo che non rispetti tale proprietà

può introdurre smorzamenti ed eccitazioni spurie in equazioni conservative, alterando in modo significativo alcune caratteristiche qualitative della dinamica.

Consideriamo d'ora in poi Hamiltoniane standard, della forma (3.18)

$$H(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2} + V(\mathbf{q})$$

con $N \gg 1$, come accade di solito nei problemi di dinamica molecolare.

Il più classico algoritmo di integrazione è l'algoritmo di Verlet - noto come "leap-frog". Anche se originariamente scritto in una forma che non è esplicitamente simplettica, esso può essere posto nella forma canonica ¹

$$\begin{aligned} q_i(t + \Delta t) &= q_i(t) + \Delta t p_i(t) \\ p_i(t + \Delta t) &= p_i(t) - \Delta t \frac{\partial}{\partial q_i} V(\mathbf{q}(t + \Delta t)) \end{aligned} \quad (4.5)$$

È immediato mostrare che si tratta di uno schema simplettico: ogni trasformazione canonica è una mappa simplettica ed ogni passo (4.5) è una trasformazione canonica. Infatti, se consideriamo una funzione generatrice della forma

$$F(\mathbf{Q}, \mathbf{p}, \Delta t) = -\mathbf{Q} \cdot \mathbf{p} + \Delta t G(\mathbf{Q}, \mathbf{p}) \quad (4.6)$$

le equazioni della trasformazione canonica sono [12]

$$\begin{aligned} q_i &= -\frac{\partial F}{\partial p_i} = Q_i - \Delta t \frac{\partial G}{\partial p_i} \\ P_i &= -\frac{\partial F}{\partial Q_i} = p_i - \Delta t \frac{\partial G}{\partial Q_i} \end{aligned} \quad (4.7)$$

scegliendo $G(\mathbf{Q}, \mathbf{p}) = H(\mathbf{Q}, \mathbf{p})$, la funzione generatrice diventa

$$F(\mathbf{Q}, \mathbf{p}, \Delta t) = -\mathbf{Q} \cdot \mathbf{p} + \Delta t H(\mathbf{Q}, \mathbf{p}) \quad (4.8)$$

e le equazioni (4.7) coincidono con lo schema (4.5), se le variabili in maiuscolo sono identificate con le coordinate al tempo $t + \Delta t$.

¹Come esempio consideriamo lo schema di integrazione del primo ordine, ma è ovvio che il discorso può essere generalizzato ad un ordine qualunque. Ricordiamo che convenzionalmente un metodo di integrazione si dice di ordine k se l'errore su (\mathbf{q}, \mathbf{p}) ad ogni singolo passo è $\mathcal{O}(\Delta t^{k+1})$.

Quando $\Delta t \rightarrow 0$ la funzione (4.8) diventa esattamente la funzione generatrice del moto naturale del sistema nello spazio delle fasi [12]. C'è una certa arbitrarietà nella scelta della (4.8) per costruire l'algoritmo numerico: infatti, una funzione Φ ottenuta dalla (4.8) scambiando il ruolo delle coordinate con quello dei momenti coniugati,

$$\Phi(\mathbf{q}, \mathbf{P}, \Delta t) = \mathbf{q} \cdot \mathbf{P} + \Delta t H(\mathbf{q}, \mathbf{P}), \quad (4.9)$$

ha lo stesso significato di F quando Δt va a zero; la trasformazione generata dalla (4.9) è infatti una forma alternativa dell'algoritmo di Verlet.

La funzione (4.8) genera una trasformazione che coincide con il moto naturale nel limite $\Delta t \rightarrow 0$, $\mathbf{Q} \rightarrow \mathbf{q}$, *mantenendo le \mathbf{p} fissate*, mentre secondo la (4.9) questo avviene *mantenendo le \mathbf{q} fissate* nell'effettuare il limite $\Delta t \rightarrow 0$, $\mathbf{P} \rightarrow \mathbf{p}$. La differenza fra questi due limiti si manifesta solo per Δt finiti, cioè proprio nell'implementazione pratica della trasformazione canonica nella forma di un algoritmo numerico. È l'esistenza di tale differenza per Δt finiti che, recentemente, ha suggerito ad alcuni autori [41] di sviluppare un algoritmo "bilaterale", nel quale cioè le trasformazioni generate dalla (4.8) e dalla (4.9) sono effettuate una dopo l'altra; in questo modo la trasformazione risultante è più vicina a quella limite, dato che quest'ultima viene approssimata da "parti" opposte.

La trasformazione generata dalla (4.9) può essere scritta [12]

$$\begin{aligned} p_i &= \frac{\partial \Phi}{\partial q_i} = P_i + \Delta t \frac{\partial}{\partial q_i} H(\mathbf{q}, \mathbf{P}) \\ Q_i &= \frac{\partial \Phi}{\partial P_i} = q_i - \Delta t \frac{\partial}{\partial P_i} H(\mathbf{q}, \mathbf{P}) \end{aligned} \quad (4.10)$$

e quindi lo schema esplicito dell'algoritmo bilaterale, il cui blocco fondamentale è costituito da *due* passi di integrazione, invece che da uno, risulta

$$\begin{aligned} q_i(t + \Delta t) &= q_i(t) + \Delta t p_i(t) \\ p_i(t + \Delta t) &= p_i(t) - \Delta t \frac{\partial}{\partial q_i} V(\mathbf{q}(t + \Delta t)) \\ p_i(t + 2\Delta t) &= p_i(t + \Delta t) - \Delta t \frac{\partial}{\partial q_i} V(\mathbf{q}(t + \Delta t)) \\ q_i(t + 2\Delta t) &= q_i(t + \Delta t) + \Delta t p_i(t + 2\Delta t) \end{aligned} \quad (4.11)$$

Le prime due equazioni sono ancora le (4.5), mentre le altre sono ottenute dalle (4.10). Ovviamente si tratta di un algoritmo symplettico, dato che non è altro che la composizione di due trasformazioni canoniche.

Le prestazioni dell'algoritmo bilaterale (4.11) sono decisamente superiori a quelle dello schema di Verlet (4.5) per due motivi fondamentali: prima di tutto, la conservazione dell'energia, che per sistemi Hamiltoniani con $N \gg 1$ è l'unico test di accuratezza di uso immediato, è ottenuta con una precisione maggiore (ciò è dovuto al fatto che l'errore di ordine Δt^2 introdotto nel primo passo di integrazione, $t \mapsto t + \Delta t$, è compensato da un termine analogo che proviene dalla trasformazione $(\mathbf{q}(t+\Delta t), \mathbf{p}(t+\Delta t)) \mapsto (\mathbf{q}(t+2\Delta t), \mathbf{p}(t+2\Delta t))$). In secondo luogo, le derivate del potenziale devono essere calcolati solo *una volta* ogni *due* passi di integrazione: $\mathbf{p}(t+2\Delta t)$ si calcola usando gli stessi valori di $\nabla_{\mathbf{q}}V(t+\Delta t)$ già usati per calcolare $\mathbf{p}(t+\Delta t)$. Nelle simulazioni di dinamica molecolare la procedura che consuma più tempo macchina è di gran lunga il calcolo delle forze, e quindi l'algoritmo bilaterale (4.11) può essere più veloce di quello di Verlet per un fattore vicino a 2.

Il metodo dell'algoritmo bilaterale può essere facilmente generalizzato al caso di schemi di ordine più elevato [41]. In particolare, nelle simulazioni numeriche presentate in questo lavoro, si è usato un algoritmo del quarto ordine. Tutti gli esperimenti sono stati effettuati utilizzando workstation HP serie 730 ed il tempo di CPU complessivo ammonta a circa 700 ore.

4.3 Misure di temperatura

4.3.1 Medie temporali

Tutti gli esperimenti sono stati eseguiti in doppia precisione (64 bits) con un passo temporale $\Delta t = 0.005$. Questo assicura la conservazione dell'energia entro $1/10^6$ nei casi peggiori ed inoltre misure di prova effettuate con un passo temporale ancora più piccolo non hanno mostrato differenze significative. La media temporale viene registrata ogni 10000 passi, dopo aver effettuato un transitorio di 200000 passi. Il numero totale di passi di integrazione è di 10^8 e poiché la durata di un passo di evoluzione è pari a $2 \cdot \Delta t$, il tempo totale di integrazione è $t_{max} = 10^6$. Questo corrisponde approssimativamente a 320.000

periodi armonici minimi (questi sono indipendenti da N , mentre i periodi massimi divergono con N , vedi formula (2.6)).

Innanzitutto si sono effettuate misure della media running in regime di alta densità di energia ($\epsilon = 10$), dove il sistema è fortemente caotico e dunque ci si aspetta che le previsioni della meccanica statistica classica siano confermate. I risultati di queste misure sono riportati in figura (4.1), per diversi valori di $N = 2^n, n = 5, \dots, 9$.

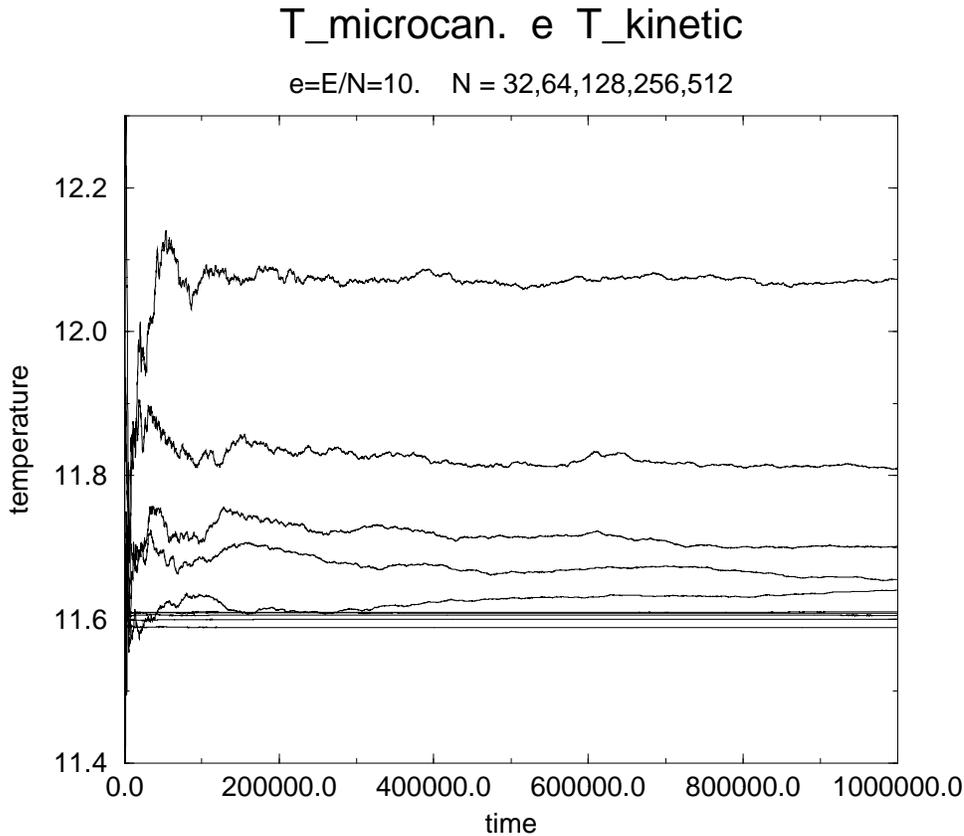


Figura 4.1: Medie running temporali della T_{kin} e della T_{mc} ad alta densità di energia per diversi valori di N : la T_{mc} (quella con evidenti fluttuazioni) approssima il valore asintotico del limite termodinamico da sopra, la T_{kin} da sotto

Si vede subito come, anche nella regione di caos fortemente sviluppato, l'osservabile T_{mc} è una quantità che, a causa della complicata dipendenza dalle coordinate dello spazio delle fasi (q_i, p_i) , ha bisogno di tempi di integrazione molto lunghi per rilassare al suo valore di equilibrio.² Viceversa, la T_{kin} ha delle ottime proprietà di rilassamento, tali da rendere impercettibili le sue fluttuazioni. Già da questa prima osservazione, si vede che, se ci si pone il problema del calcolo della media temporale di una fissata quantità termodinamica (come ad esempio la temperatura), attraverso una simulazione di dinamica molecolare, i tempi di integrazione debbono tener conto della espressione esplicita dell'osservabile.

Considerando i valori asintotici (ossia per $t = t_{max}$) della media temporale della temperatura secondo le due definizioni, si vede (fig.4.2) come all'aumentare del numero di oscillatori N essi tendano ad un valore comune (≈ 11.61 per $\epsilon = 10.$), l'una in modo decrescente, l'altra in senso crescente. La dipendenza dal numero di gradi di libertà risulta molto più accentuata per la temperatura microcanonica.

È noto dalla meccanica statistica che, finchè si lavora su sistemi con un numero finito N di gradi di libertà, si ottengono delle stime del valor medio nel limite termodinamico a meno di correzioni ordine $1/N$. In effetti questo è stato verificato in maniera molto soddisfacente per entrambe le definizioni di temperatura, come risulta dalle figure (4.3),(4.4), dove l'andamento rettilineo è estremamente pulito.

Inoltre, affinché le variabili considerate siano *normali* è richiesto che il rapporto fra le fluttuazioni quadratiche medie ed il valor medio scali come $1/N$ nel limite termodinamico, ossia

$$\frac{\sqrt{\Delta f}}{\langle f \rangle} = \frac{\sqrt{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2}}{\langle f \rangle} \simeq \frac{1}{N}$$

Questo è mostrato nelle figure (4.5),(4.6), rispettivamente per le osservabili T_{kin} e T_{mc} .

²È ragionevole supporre che il valore asintotico della media running approssimi il valore di equilibrio.

T_{kin} e T_{micro} vs. N

e=E/N=10. N = 32,64,128,256,512

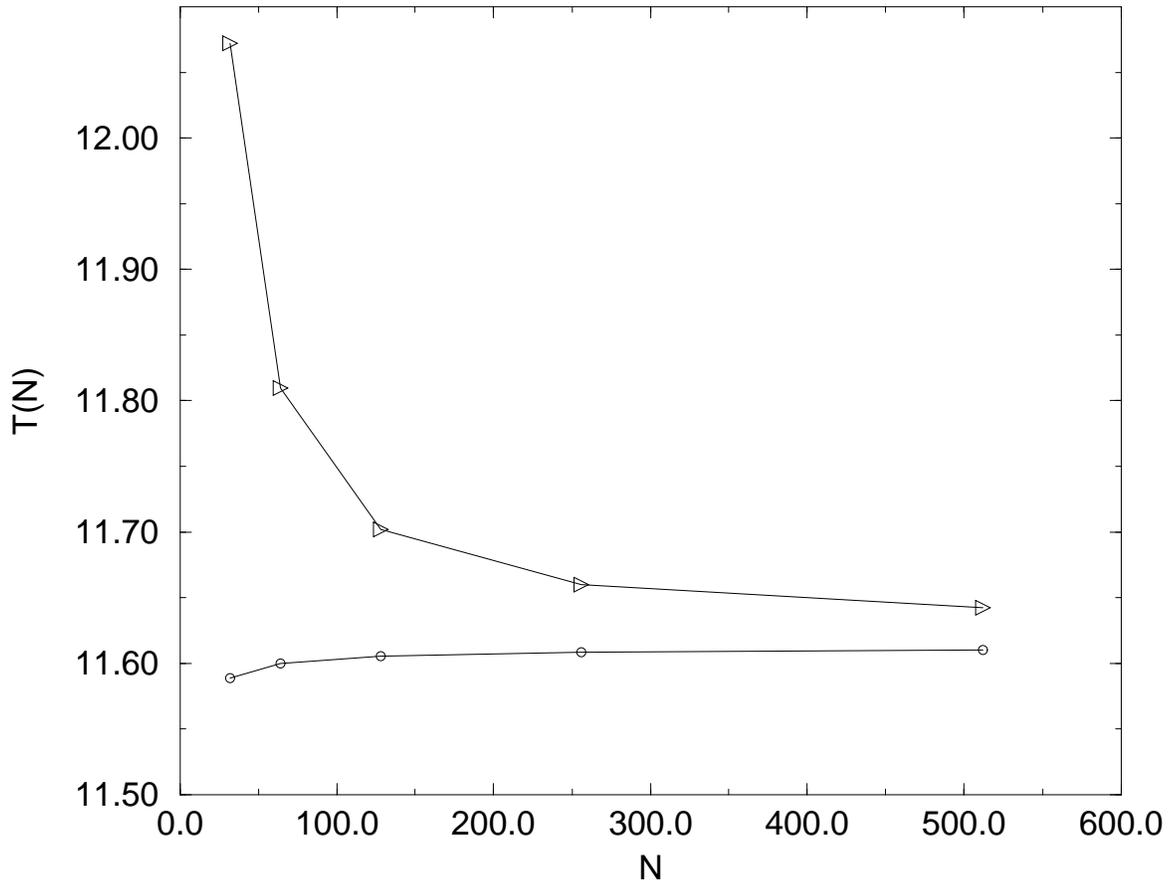


Figura 4.2: Valori asintotici ($t = t_{max}$) delle medie temporali di T_{kin} (cerchi) e della T_{mc} (triangoli) ad alte densità di energia in funzione di N

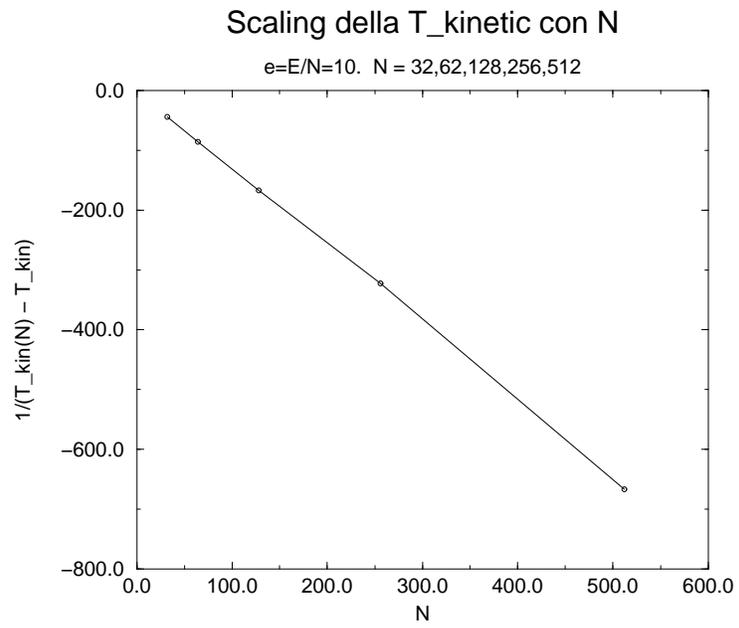


Figura 4.3: Correzioni $1/N$ per T_{kin} ad alte densità di energia

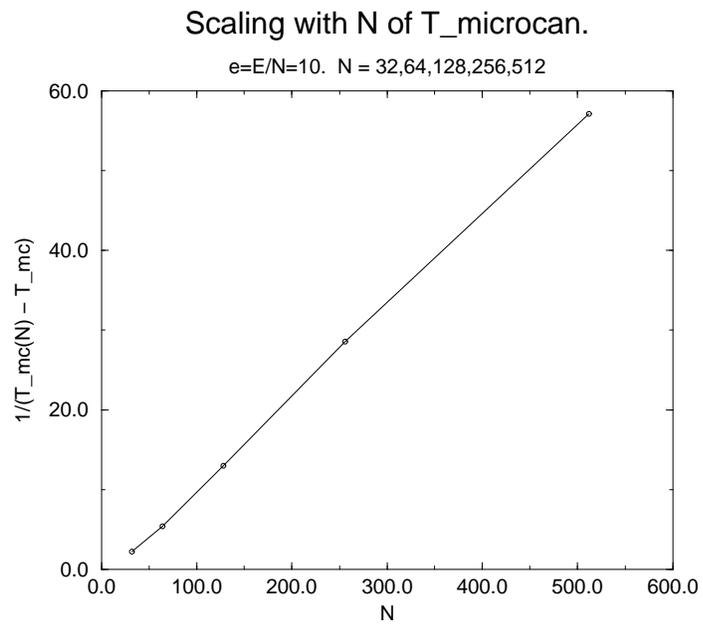


Figura 4.4: Correzioni $1/N$ per T_{mc} ad alte densità di energia

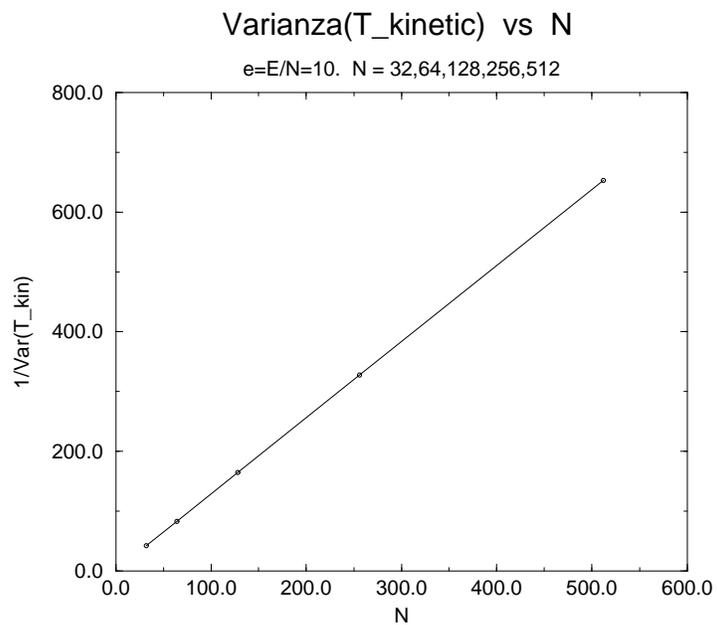


Figura 4.5: Correzioni $1/N$ per la varianza di T_{kin} ad alte densità di energia

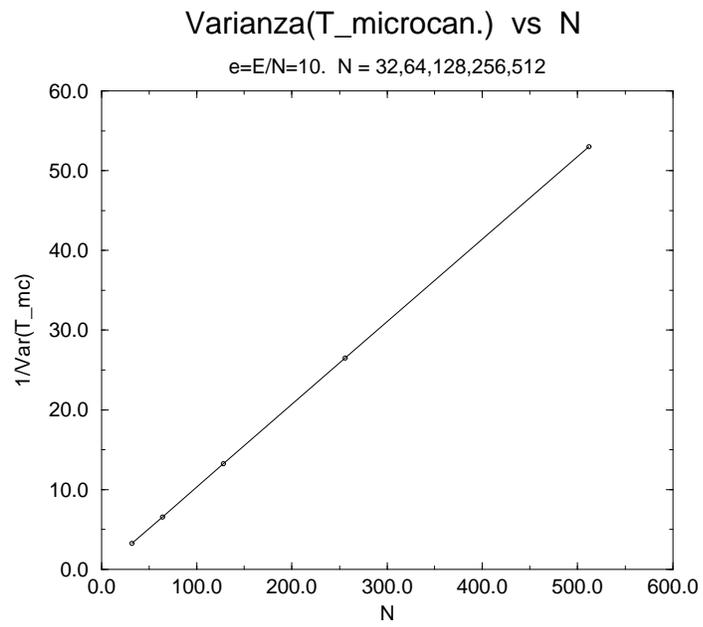


Figura 4.6: Correzioni $1/N$ per la varianza di T_{mc} ad alte densità di energia

Dopo aver ottenuto questo confortante risultato, si è proceduto ad effettuare misure abbassando la densità di energia, andando dunque ad esplorare regioni dove via via il sistema è meno caotico. Quello che si è osservato è che mentre la T_{kin} non risente sostanzialmente del passaggio dal caos debole al caos forte, i tempi di rilassamento necessari per avere un buon valore asintotico di T_{mc} aumentano man mano che si cala la densità di energia. Al tempo stesso diventa sempre più evidente la *dipendenza dalle condizioni iniziali*. Nelle figure (4.7) e (4.8) sono riportate rispettivamente le due situazioni estreme di alta densità di energia ($\epsilon = 10.$) e di bassa densità di energia ($\epsilon = 0.01$), ossia "limite armonico" in cui la perturbazione non lineare pesa poco rispetto al potenziale lineare). In entrambe i casi T_{kin} non è sensibile al cambiamento delle condizioni iniziali, mentre T_{mc} ha una debole dipendenza nel caso di caos forte che si fa sempre più "drammatica" abbassando la densità di energia fino a far sì che nel limite armonico per un insieme di diverse condizioni iniziali si hanno diversi valori della media temporale.

Poichè l'ipotesi fondamentale nella derivazione di T_{mc} è che il sistema sia ergodico, la dipendenza dalle condizioni iniziali è un chiaro segno della rottura di ergodicità del sistema su tempi finiti "anche se molto lunghi" quali sono quelli delle nostre simulazioni. Al contrario, relativamente all'osservabile T_{kin} , il sistema è effettivamente ergodico.

La spiegazione qualitativa della situazione finora descritta è la seguente. È ragionevole supporre che ci siano diverse classi di osservabili e che l'ipotesi di ergodicità vada messa in relazione con la classe di appartenenza dell'osservabile. In particolare la media temporale di T_{kin} , forse a causa della forma particolarmente semplice dell'osservabile (forma quadratica negli impulsi), risulta insensibile al cambio di regime dinamico che si ha fra le zone di alta e bassa densità di energia: dopo un tempo relativamente breve si raggiunge comunque il valore di equilibrio, indipendentemente dalla condizione iniziale da cui si è partiti. Viceversa, per quanto riguarda T_{mc} si osserva invece un chiara necessità di aumentare i tempi su cui si effettuano le medie temporali man mano che il sistema viene portato in condizioni di minore caoticità.

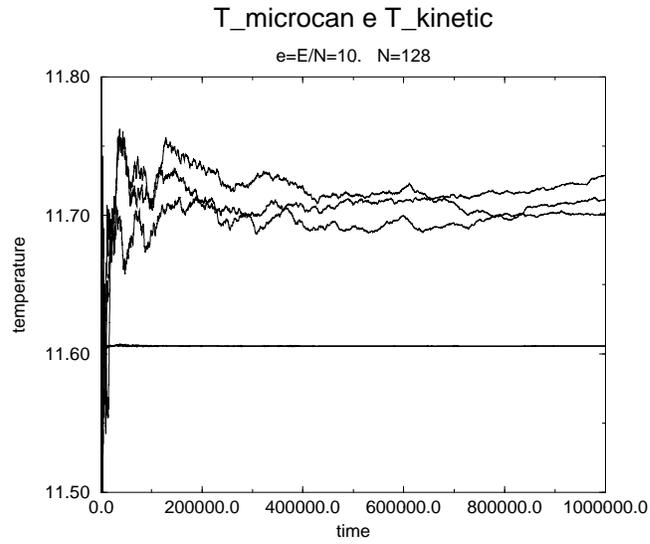


Figura 4.7: Dipendenza dalle condizioni iniziali per $\epsilon = 10$. ad $N = 128$: per entrambi le osservabili sono riportate tre realizzazioni (per T_{kin} coincidono, per T_{mc} si nota una debole dipendenza)

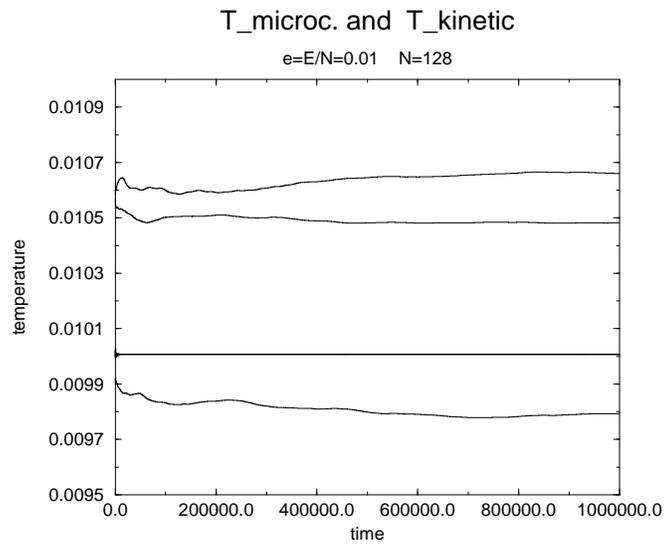


Figura 4.8: Dipendenza dalle condizioni iniziali per $\epsilon = 0.01$: per entrambi le osservabili sono riportate tre realizzazioni (per T_{kin} coincidono, per T_{mc} si ottengono valori nettamente diversi)

4.3.2 Funzioni di autocorrelazione

Per avere una spiegazione quantitativa del diverso comportamento delle due osservabili si è ricercata una quantità che fosse in grado di misurare i tempi di rilassamento necessari per raggiungere l'equilibrio. Tale informazione è naturalmente contenuta nella funzione di autocorrelazione, che misura la capacità del sistema di perdere memoria e quindi di essere caotico. Poiché finora si sono considerate medie cumulate, è logico aspettarsi che il tempo caratteristico di decadimento possa essere ottenuto attraverso un'operazione di media su molte condizioni iniziali. Ricordiamo che la definizione di funzione di autocorrelazione è la seguente:

$$C_f(t) = \frac{\langle f(t+t') \cdot f(t') \rangle - \langle f(t') \rangle^2}{\langle f(t')^2 \rangle - \langle f(t') \rangle^2} \quad (4.12)$$

Si noti la normalizzazione $C(0) = 1$.

Chiamiamo

- $C_{kin}(t)$ la correlazione di $\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N p_i^2$
- $C_{mc}(t)$ la correlazione di $\nabla \cdot \left(\frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right)$.

Lo studio del rilassamento all'equilibrio attraverso la misura della correlazione permette di rilevare come effettivamente esista una transizione stocastica che si rivela in un brusco cambiamento della dinamica. Considereremo separatamente il comportamento sopra la soglia e quello sotto.

Alte densità di energia

L'andamento delle funzioni di autocorrelazione $C_{kin}(t)$, $C_{mc}(t)$ per grandi valori della densità di energia è mostrato rispettivamente nelle figure ((4.9),(4.10)). Entrambi mostrano un rapido decadimento esponenziale, modulato da un'oscillazione che si smorza rapidamente. Nella figura (4.11) è riportato un ingrandimento in scala lineare-logaritmica dell'involuppo dei massimi.

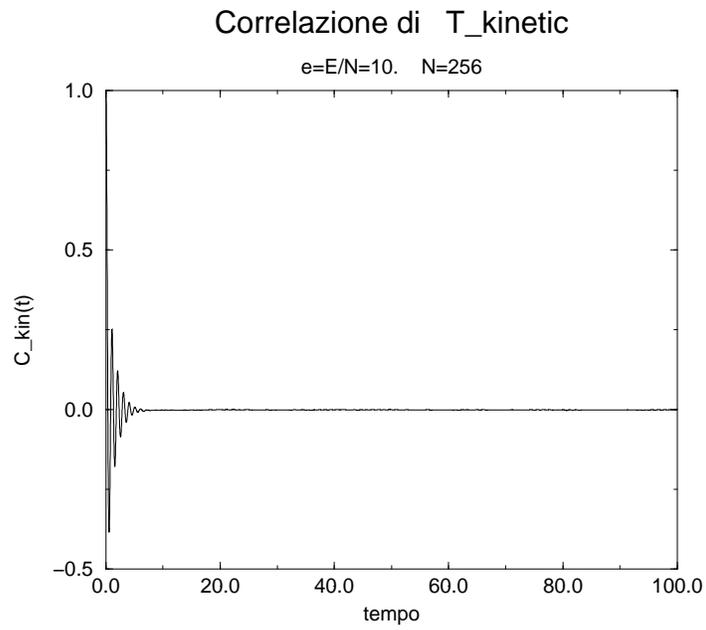


Figura 4.9: Funzione di autocorrelazione $C_{kin}(t)$ ad alte densità di energia

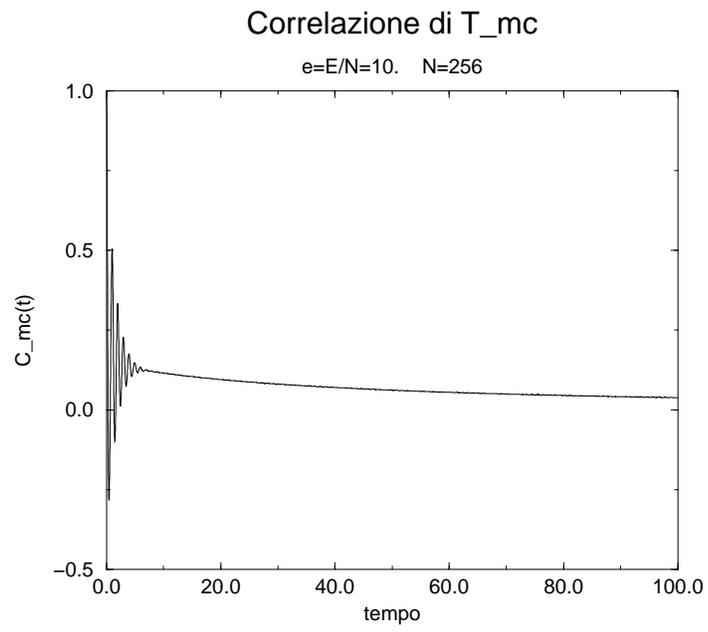


Figura 4.10: Funzione di autocorrelazione $C_{mc}(t)$ ad alte densità di energia

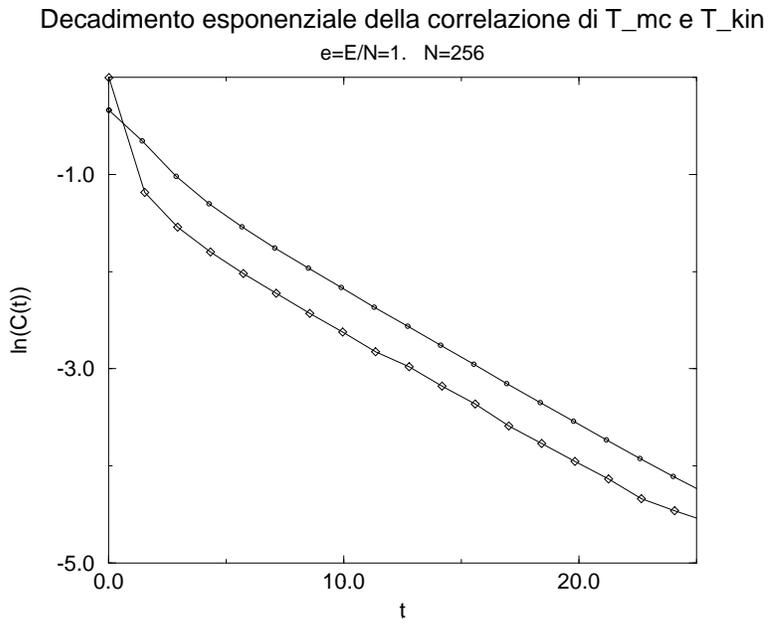


Figura 4.11: Autocorrelazioni $C_{kin}(t)$ e di $C_{mc}(t)$ in scala lin-log

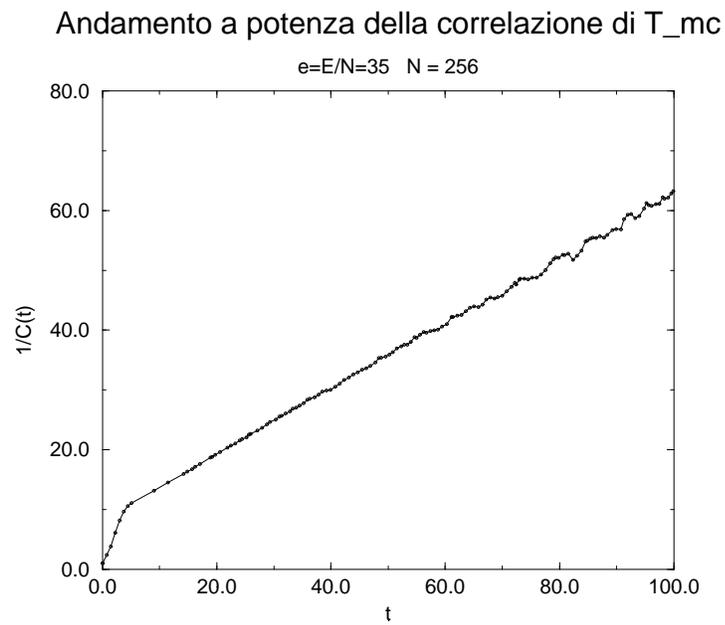


Figura 4.12: Legge a potenza di $C_{mc}(t)$: in ordinata è riportato l'inverso di $C_{mc}(t)$

Nel caso di $C_{mc}(t)$ si osserva una coda "idrodinamica" (così detta perché tipica delle simulazioni di dinamica molecolare su modelli di liquidi o fluidi) con un decadimento più lento a potenza (vedi fig.(4.12)). Questo andamento ricorda molto quello che accade nella teoria cinetica standard di sistemi di particelle interagenti, dove si hanno due scale di tempo, una breve legata al raggiungimento dell'equilibrio locale, ed un'altra più lunga sulla quale il sistema raggiunge l'equilibrio globale e una temperatura omogenea. L'analisi dei dati numerici, ottenuti mediando su 5×10^5 condizioni iniziali, mostra le seguenti leggi di decadimento, ottenute dal best fit delle misure:

$$C_{kin}(t) = e^{-t/\tau_1} \quad (4.13)$$

$$C_{mc}(t) = Ae^{-t/\tau_1} + \frac{1-A}{1+t/\tau_2} \quad (4.14)$$

La quantità interessante da analizzare è il tempo caratteristico del decadimento esponenziale τ_1 : esso è lo stesso per entrambe le osservabili e, al diminuire della densità energia, aumenta fino a divergere per un valore finito di $\epsilon_c \approx 0.8$, consistente con le stime precedentemente date attraverso l'uso di altre osservabili come l'esponente di Lyapunov [23][25] o le curvature generalizzate [33][34]. I dati sperimentali (fig.(4.13)) sono consistenti con la legge

$$\frac{1}{\tau_1} = B\sqrt{\epsilon - \epsilon_c} \quad (4.15)$$

dove B è una costante.

La misura di τ_1 diventa sempre più precisa man mano che dalle alte densità di energia ci si avvicina alla soglia. Anche il tempo caratteristico τ_2 del decadimento a potenza di $C_{mc}(t)$ diverge per lo stesso valore critico della densità di energia, ma la scarsa precisione dei fits sui dati numerici non consente di determinare una legge semplice per l'andamento in funzione della densità di energia.

Tempo caratteristico del decadimento exp. vs. $e=E/N$

$N = 256$

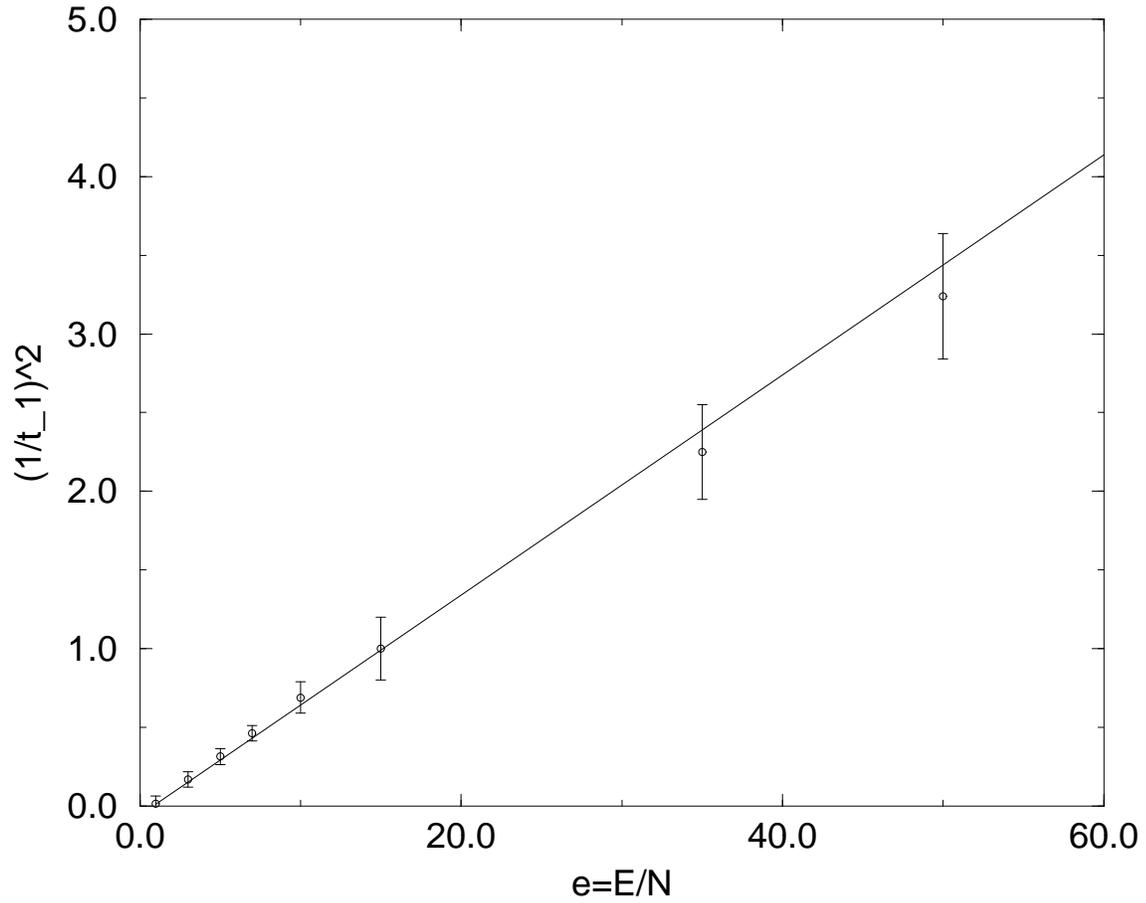


Figura 4.13: Divergenza del tempo caratteristico del decadimento esponenziale per $\epsilon \approx 0.8$

La stima della soglia di stocasticità appena data risulta ancor più interessante alla luce della seguente osservazione: i tempi di rilassamento dell'osservabile temperatura non dipendono dal numero di gradi di libertà N . Questo ha delle rilevanti conseguenze dal punto di vista della meccanica statistica, in quanto la soglia di stocasticità forte risulta essere una proprietà di limite termodinamico, come già rilevato da un'osservabile puramente dinamica quale è l'esponente di Lyapunov. Qui viene messo in evidenza che anche per un'osservabile di natura termodinamica come la T_{mc} la soglia distingue due differenti regimi *termodinamici*. Si osservi, come già detto nel capitolo 2, che questo non è in contraddizione con i recenti risultati [28][29] [30] nei quali si dimostra che la soglia di equipartizione fra i modi di Fourier va a zero all'aumentare di N : il problema del raggiungimento dell'equipartizione a partire da una situazione di non equilibrio in cui tutta l'energia è inizialmente concentrata in pochi modi in linea di principio corrisponde a un problema diverso da quello della misura diretta di quantità termodinamiche espresse sotto forma di osservabili geometriche. In particolare, si osservi che il criterio di equipartizione tra i modi di Fourier e' una condizione ragionevolmente ritenuta necessaria al raggiungimento dell' equilibrio termodinamico, ma sicuramente non sufficiente a garantirlo. Al contrario, il rilassamento di una quantità termodinamica fondamentale come la temperatura ad un valore compatibile con quello predetto dalla statistica degli insiemi (canonico, microcanico e grancanonico) non pone alcuna questione di ambiguità interpretativa." .

Basse densità di energia:

Se ci si pone in regime di basse densità di energia, al di sotto della soglia di stocasticità forte, lo scenario cambia drasticamente rispetto a quanto descritto sopra. L'andamento oscillante della funzione di autocorrelazione non mostra alcuna tendenza ad attenuarsi. (fig.(4.14),(4.15))

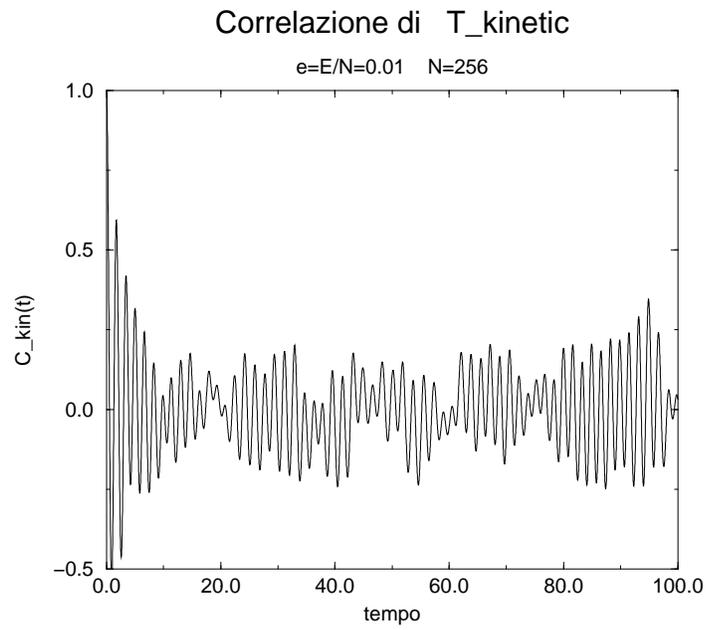


Figura 4.14: Funzione di autocorrelazione $C_{kin}(t)$ a basse densità di energia

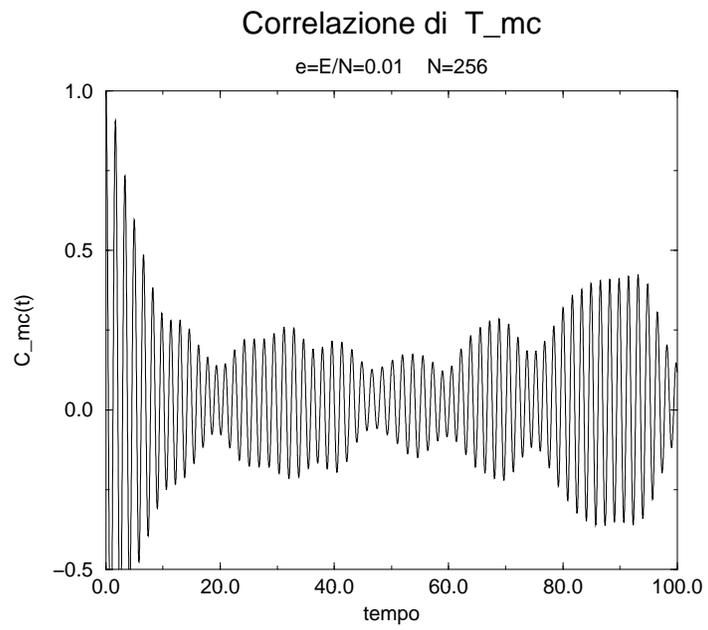


Figura 4.15: Funzione di autocorrelazione $C_{mc}(t)$ a basse densità di energia

4.3.3 Discussione

Attraverso la funzione di correlazione si ottiene la chiave di lettura degli effetti della soglia sulle osservabili **termodinamiche**:

- L'osservabile termodinamica T_{kin} , pur avendo proprietà dinamiche fortemente diverse a seconda che ci trovi ad alte o a basse densità di energia (come rilevato dalle misure di correlazione) non è sensibile alla presenza della soglia; equivalentemente per questa osservabile non c'è bisogno dell'ipotesi ergodica in senso stretto, ma basta probabilmente un'assunzione più debole. Anche nelle regioni di debole caoticità essa ha buone proprietà di automedia. L'idea originaria di Khinchin che alcune osservabili sono costanti quasi dappertutto sullo spazio delle fasi sembra adattarsi bene ad un osservabile di questo tipo

- Per quanto riguarda invece l'osservabile T_{mc} , essa risente fortemente degli effetti di soglia: in corrispondenza all'aumento dei tempi di rilassamento della correlazione si osserva un aumento dei tempi necessari affinché il valor medio temporale sia una buona stima del valor medio in fase. Sotto soglia il sistema, relativamente all'osservabile T_{mc} , non è più ergodico come si vede dalla netta dipendenza dalle condizioni iniziali.

Ad alte densità di energia il sistema è fortemente caotico e quindi in un tempo finito una qualunque traiettoria visita una porzione rilevante dello spazio delle fasi tale da far sí che le medie temporali coincidano con quelle in fase. Per valori della densità di energia sotto soglia il sistema è debolmente caotico e quindi la traiettoria rimane a lungo intrappolata in sottoregioni dello spazio delle fasi. D'altra parte oltre alle condizioni del sistema (fissate sostanzialmente dal valore della densità di energia) sembra contare in maniera determinante l'osservabile che si vuole misurare. Per l'osservabile t_{kin} , anche quando il sistema è debolmente caotico, ha senso calcolare la media temporale su tempi finiti; per l'osservabile T_{mc} no.

4.4 Misure di calore specifico

Per il calore specifico é stato eseguito il calcolo delle medie temporali cosí come si è fatto per la temperatura. Oltre alle due definizioni μ - *canoniche*, che riscriviamo di seguito per comodità

$$\frac{1}{C_v} = 1 - \frac{\langle \nabla \cdot \left[\nabla \cdot \left(\frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right) \frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right] \rangle_{mc}}{\langle \nabla \cdot \left(\frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right) \rangle_{mc}^2} \quad (4.16)$$

$$\frac{1}{C_v} = 1 - \langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_i} \rangle_{mc} \cdot \langle \nabla \cdot \left(\frac{\nabla H}{\|\nabla H\|^2} \right) \rangle_{mc} \quad (4.17)$$

si è considerata l'usuale definizione usata in dinamica molecolare (si veda l'appendice B) data da Lebowitz, Percus e Verlet:

$$\frac{1}{c_v} = 2 - N \frac{\langle K^2 \rangle - \langle K \rangle^2}{\langle K \rangle^2} \quad (4.18)$$

nella quale si assume come definizione di temperatura la T_{kin} .

Ad alte densità di energia si è trovato un perfetto accordo tra le definizioni (4.16) e (4.18) come é mostrato in figura (4.16), dove si vede che al crescere di N si ha lo stesso valore asintotico indipendentemente dalle condizioni iniziali, a meno di correzioni ordine $1/N$. Sorprendentemente, l'espressione (4.17), che ricordiamo segue dalla definizione di entropia come logaritmo del volume in fase, non è in accordo con le altre: essa mostra inizialmente delle grosse fluttuazioni e poi si stabilizza su valori asintotici prossimi ad 1, il valore che ci si aspetterebbe dalla legge di Dulong-Petit, come se non ci fosse la non linearità.

È bene ricordare che l'espressione di LPV (4.18) fornisce il calore specifico *canonico* in funzione delle fluttuazioni microcanoniche dell'energia cinetica (o equivalentemente di quella potenziale, essendo $H = T + V = E$ costante). Ne segue che, se si vuole mantenere la corrispondenza fra i diversi *ensembles*, la definizione (4.17) è da rigettare.

Cv_Lebo e Cv_micro vs. N

$e=E/N=10$. $N = 32,64,128,256,512$

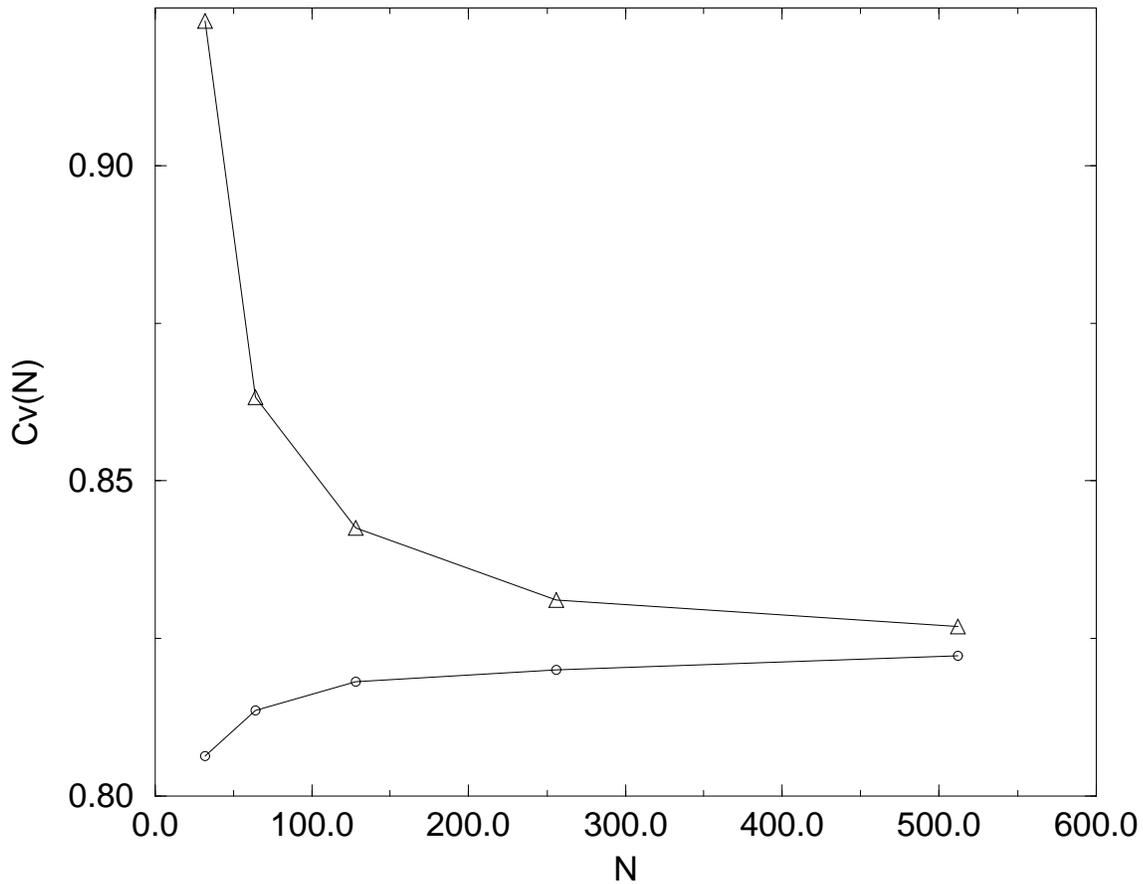


Figura 4.16: Valori asintotici ($t = t_{max}$) delle medie temporali del calore specifico ad alte densità di energia. I triangoli rappresentano il calore specifico microcanonico calcolato a partire dalla definizione $S = \ln \omega$; i cerchi il calore specifico canonico di Lebowitz-Percus-Verlet

Conclusioni e prospettive

I risultati originali di questo lavoro di tesi possono essere riassunti nei seguenti punti:

- Un nuovo approccio, di carattere geometrico, alla termodinamica dei sistemi Hamiltoniani, secondo la formulazione dell'insieme microcanonico. La possibilità di esprimere, usando semplici teoremi di geometria differenziale, la derivata di qualsiasi ordine dell'entropia rispetto all'energia, ha permesso di ottenere rigorose espressioni dinamiche per fondamentali osservabili termodinamiche come la temperatura ed il calore specifico. Tramite le simulazioni numeriche si è verificato che, per entrambe queste quantità, le nuove espressioni μ -canoniche coincidono, nel limite termodinamico, con le usuali definizioni dell'insieme canonico, a meno di correzioni ordine $1/N$ dovute alla taglia finita del sistema.
- Si è affrontato in modo preliminare la questione della ergodicità relativamente al tipo di osservabile. In particolare, nel sistema FPU- β , nella regione sotto soglia, dove il sistema è solo debolmente caotico, la temperatura calcolata come doppio dell'energia cinetica media è una quantità ancora effettivamente misurabile; viceversa la temperatura calcolata secondo la definizione μ -canonica non è più ben definita, dipendendo fortemente dalle condizioni iniziali. Si ha dunque un comportamento estremamente diverso di due osservabili che rappresentano la stessa quantità termodinamica. Questo è una forte indicazione del fatto che la corrispondenza fra medie temporali e medie

di insieme può essere una questione che non riguarda solo le proprietà del sistema ma anche e soprattutto quelle dell'osservabile.

- L'osservabile temperatura si è rilevata un buon indicatore di stocasticità, tale da fornire una nuova definizione operativa della soglia nel sistema FPU- β , complementare a quelle già citate e note in letteratura. I tempi caratteristici di rilassamento sono stati determinati misurando le funzioni di autocorrelazione. Il tempo tipico del decadimento esponenziale cresce al diminuire della densità di energia, fino a divergere per un valore finito della densità di energia che è in ottimo accordo con le stime già date della soglia SST attraverso l'utilizzo di altre osservabili (esponente di Lyapunov, curvature generalizzate). Questo tempo tipico di decadimento non dipende dal numero di gradi di libertà del sistema e dunque la soglia è un effetto che persiste anche dopo aver effettuato il limite termodinamico. Questo risultato, ottenuto dalla misura di un'osservabile più ricca di informazione rispetto alle precedenti, poiché di natura intrinsecamente termodinamica, è una forte evidenza che i fenomeni transizionali della dinamica Hamiltoniana, possano avere un legame con fenomenologie fisiche, verificabili con esperimenti di laboratorio.

Le prospettive aperte da questo lavoro sono molteplici.

A tutt'oggi al crossover nella dipendenza del massimo esponente di Lyapunov dalla densità di energia, è sempre stato associato, sinotticamente, un brusco cambiamento del tempo di rilassamento all'equilibrio di qualche osservabile. In questo caso le condizioni iniziali considerate sono di non- equilibrio. Al contrario, la divergenza del tempo di autocorrelazione τ_1 della temperatura concerne una misura di equilibrio, ciò che meglio si combina con $\lambda_1(\epsilon)$, poiché anche λ_1 è un'osservabile di equilibrio. La circostanza appena descritta ci permette di intravedere una interessante direzione di sviluppo del lavoro fin qui svolto, infatti in alcuni recentissimi lavori [L.Caiani, C.Clementi, L.Casetti, M. Pettini, *chao-dyn* /970211 e L.Caiani, C.Clementi, L.Casetti, G.Pettini, M. Pettini, R.Gatto, *hep-th*/9706081] è stato mostrato che in corrispondenza di una transizione di fase di seconda specie $\lambda_1(T)$ [T essendo

definita tramite l'energia cinetica] mostra dei comportamenti peculiari (una SST "brusca", cioè con un punto angoloso per λ_1) alla temperatura di transizione T_c . Si può quindi congetturare che le modalità con cui τ_1 diverge quando $T \rightarrow T_c$ possano essere peculiari del tipo di transizione (seconda specie o Kosterlitz-Thouless) e dipendere dalle proprietà del modello (classe di universalità). L'indagine sull'esistenza di esponenti critici dinamici non banali trova qui un promettente strumento di lavoro.

Si stanno intensificando gli sforzi per riuscire a produrre un apparato sperimentale in grado di rilevare gli effetti della soglia sia su fenomeni di non equilibrio (come il tempo di rilassamento di un'osservabile), sia su fenomeni di equilibrio relativamente ad un cristallo molecolare, di cui il modello FPU costituisce una rozza approssimazione.

Visti i notevoli risultati che si sono ottenuti dalla misura della correlazione della temperatura è ragionevole aspettarsi che anche il calore specifico sia un'osservabile ricca di informazioni, soprattutto nel contesto delle transizioni di fase. Anche su questo punto le prospettive di lavoro sono molteplici ed interessanti.

Appendice A

Formula di coarea e misura invariante sulla ipersuperficie ergodica

In questa appendice, si dimostra la formula di coarea e da questa si ottiene l'espressione della misura dell'ipersuperficie ad energia costante, invariante rispetto al flusso Hamiltoniano. Le notazioni sono le stesse del capitolo 1 e la dimostrazione è tratta dal testo di Khinchin [3].

L'idea è quella di effettuare una sorta di cambiamento di coordinate dividendo il volume di integrazione nello spazio delle fasi Γ in "bucce" comprese fra due ipersuperfici a distanza infinitesima. Consideriamo l'integrale di una funzione di fase sul volume V_E :

$$\int_{V_E} f(\mathbf{x}) d\mathbf{x} \quad (\text{A.1})$$

L'elemento di volume $d\mathbf{x}$ può essere scritto nella forma $dn \cdot d\sigma$, dove $d\sigma$ è l'elemento di volume della ipersuperficie ad energia costante contenuta in $d\mathbf{x}$, e dn è l'elemento della normale esterna a questa superficie. Dunque l'integrale di partenza risulta

$$\int_{V_E} f(\mathbf{x}) dn d\sigma \quad (\text{A.2})$$

Per esprimere la distanza fra due superfici Σ_E e Σ_{E+dE} osserviamo che l'incremento di energia dE può essere scritto al primo ordine come:

$$\begin{aligned}
dE &= H(\mathbf{x} + d\mathbf{x}) - H(\mathbf{x}) \\
&= \nabla H \cdot d\mathbf{x} \\
&= \|\nabla H\| dn
\end{aligned}$$

da cui si ottiene

$$dn = \frac{dE}{\|\nabla H\|}.$$

Sostituendo nella (A.2) si ha la formula di coarea (3.4):

$$\int_{V_E} f(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int_{V_E} f(\mathbf{x}) d\sigma \frac{dE}{\|\nabla H\|} = \int_0^E dE \int_{\Sigma_E} f(\mathbf{x}) \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|}. \quad (\text{A.3})$$

Per avere ora una misura invariante sulla ipersuperficie Σ_E si consideri un insieme misurabile A su di essa. In ogni suo punto si individui la normale esterna e se ne prenda l'intersezione con la ipersuperficie a distanza infinitesima Σ_{E+dE} . Il volume della regione R dello spazio delle fasi che è riempito da queste normali è chiaramente invariante rispetto al flusso Hamiltoniano in virtù del teorema di Liouville e può essere scritto nella forma:

$$\int_R d\mathbf{x} = \int_{E < H < E+dE} \chi(\mathbf{x}) d\mathbf{x}$$

dove $\chi(\mathbf{x})$ è la funzione caratteristica dell'insieme R . Prendendo la derivata rispetto all'energia e usando la formula di coarea si ottiene:

$$\frac{d}{dE} \int_R d\mathbf{x} = \frac{d}{dE} \int_{E < H < E+dE} \chi(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \int_{\Sigma_E} \chi(\mathbf{x}) \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|} = \int_A \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|}$$

Dunque se si definisce la misura di A come nella (1.8)

$$\mu(A) = \int_A \frac{d\sigma}{\|\nabla H\|} \quad (\text{A.4})$$

si ha una definizione della misura sulla ipersuperficie Σ_E invariante rispetto al moto associato al flusso Hamiltoniano.

Appendice B

Calore specifico di Lebowitz-Percus-Verlet

In un noto lavoro del 1967 [39] di Lebowitz Percus e Verlet si trova una relazione generale per il calcolo delle fluttuazioni di una osservabile usando diversi insiemi statistici. Questo permette di ottenere un'espressione per il calore specifico *canonico* in funzione delle fluttuazioni μ -canoniche dell'energia cinetica. Vediamo brevemente come si ottiene tale espressione.

Ci interessa qui studiare la relazione fra le fluttuazioni calcolate con la misura uniforme μ -canonica $\delta(E-H)$ e quelle calcolate utilizzando la misura canonica $e^{-\beta H}$. Il calcolo delle fluttuazioni di una generica grandezza intensiva $f = F/N$, nel limite termodinamico, dipende dalla scelta della misura di probabilità, al contrario di quanto accade per i valori medi. Ciò risulta evidente da un semplice esempio.

Se consideriamo $F = E, f = \epsilon = E/N$ allora le fluttuazioni microcanoniche sono evidentemente nulle,

$$\langle(\delta\epsilon)^2\rangle_\mu = \frac{1}{N}\langle(E - \langle E \rangle_\mu)^2\rangle_\mu = 0 \quad (\text{B.1})$$

mentre per le fluttuazioni canoniche si ha:

$$\langle(\delta\epsilon)^2\rangle_\beta = \frac{1}{N}\langle(E - \langle E \rangle_\beta)^2\rangle_\beta = \frac{1}{\beta^2}c_V \quad (\text{B.2})$$

dove c_V è il calore specifico per particella a volume costante. Il fatto che i due risultati non coincidano, nemmeno nel limite termodinamico, è una

conseguenza della differenza fondamentale fra i due *ensembles*: quello μ -canonico é definito fissando una variabile *estensiva*, l'energia totale E , mentre in quello canonico si fissa una variabile *intensiva*, la temperatura β^{-1} . Il volume totale V ed il numero di particelle N sono fissate in entrambi.

Il passaggio *formale* dalla misura microcanonica a quella canonica può essere effettuato tramite una trasformata di Legendre in cui la temperatura inversa β è la varibile coniugata alla energia. Nel limite termodinamico la distribuzione canonica si fa sempre più piccata attorno al valor medio dell'energia. Se N è grande ma finito, possiamo espandere $\langle F \rangle_\mu$ attorno al valore limite $\langle F \rangle_{\beta(E)}$: la correzione sarà data da una serie di potenze crescenti di $1/N$. Rimandando al lavoro [39] per un'esposizione dettagliata, il risultato che si ottiene, al primo ordine, è il seguente:

$$\langle F \rangle_\mu = \langle F \rangle_{\beta(E)} + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial E} \langle F \rangle_\beta \quad (\text{B.3})$$

Nella (B.3), il primo termine è $\mathcal{O}(N)$, e dividendo per N rimane finito nel limite termodinamico, mentre le correzioni si annullano, essendo $\mathcal{O}(\infty)$. Per $N \rightarrow \infty$ si trova dunque

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \langle F \rangle_\mu = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \langle F \rangle_{\beta(E)} \quad (\text{B.4})$$

ossia la coincidenza dei valori medi calcolati nei due *ensembles* per una generica grandezza intensiva $f = F/N$.

Applicando la (B.3) al prodotto FG e ricordando che vale in generale

$$N \langle \delta f \delta g \rangle = \langle \delta F \delta G \rangle = \langle FG \rangle - \langle F \rangle \langle G \rangle \quad (\text{B.5})$$

$$\frac{\partial \langle E \rangle_\beta}{\partial \beta} = - \frac{N c_V}{\beta^2} \quad (\text{B.6})$$

si ottiene la formula di trasformazione per le fluttuazioni:

$$\langle \delta F \delta G \rangle_\mu = \langle \delta F \delta G \rangle_{\beta(E)} - \frac{\beta^2}{N c_V} \frac{\partial \langle F \rangle_{\beta(E)}}{\partial \beta} \frac{\partial \langle G \rangle_{\beta(E)}}{\partial \beta} \quad (\text{B.7})$$

In questo caso il termine di correzione è $\mathcal{O}(N)$ come il termine precedente, e rimane finito nel limite termodinamico.

Considerando infine $F = G = K$ (energia cinetica totale) ed usando la relazione

$$\langle(\delta K)^2\rangle_\beta = -\frac{\partial\langle K\rangle_\beta}{\partial\beta} = \frac{dN}{2\beta^2} \quad (\text{B.8})$$

dove d è il numero di dimensioni, si ha l'espressione per il calore specifico per particella in funzione delle fluttuazioni microcanoniche

$$\frac{1}{c_V} = \frac{2}{d} - N\frac{\langle(\delta K)^2\rangle}{\langle K\rangle^2} \quad (\text{B.9})$$

Si osservi che nella (B.9) si è assunta come definizione di temperatura il doppio dell'energia cinetica media per particella:

$$\frac{1}{\beta} = T = \frac{2\langle K\rangle}{Nd}$$

Ringraziamenti

Ai professori R.Livi e G.Venturi va tutto la mia riconoscenza per avermi dato sia la possibilità di svolgere il mio lavoro di tesi su un argomento per me molto affascinante, sia il sostegno necessario ad affrontare le molte difficoltà pratiche che questo ha comportato. L'entusiasmo e la disponibilità sono state caratteristiche che il gruppo di ricerca del dipartimento di fisica di Firenze non hanno mai fatto mancare e per questo, oltre al professor Livi, che mi ha sempre assistito pazientemente durante il mio cammino, desidero ringraziare il dott. S.Lepri, il dott. M.Pettini, il dottor A.Politi, Roberto, Fabio e Mauro. Le loro osservazioni ed i loro commenti sono stati fondamentali per la realizzazione di questo lavoro.

Allo stesso modo sono debitore nei confronti di tanti amici che a Bologna mi hanno aiutato in vari modi. Grazie ad Alessandro V., fedele compagno di casa, ad Alessandro G., sempre ironico e complice nello studio, a Davide, che pazientemente si è "fatto un pò di Rugh", ad Aldo, cui auguro buon lavoro, a Veronica, che mi ha benevolmente distratto con le sue "simpatiche" visite, a Lorenzo, che mi ha salvato una sera dal pericolo di passare una notte a fisica.

Grazie a Cristian M., Raffaella, Leo, alla mamma.

Referenze

- [1] H.H.Rugh, Phys.Rev.Lett **78**, 772 (1997)
- [2] L.D.Landau, E.M.Lifsits, *Fisica statistica (Fisica teorica 5)*, Editori Riuniti - Edizioni Mir, Roma - Mosca (1986)
- [3] A.Ya.Kinchin, *Mathematical Foundations of Statistical Mechanics*, Dover, New York (1949)
- [4] L.Boltzmann, J.f.Math **100**, 201 (1887)
- [5] L.Bunimovic,
C.Liverani, A.Pellegrinotti, Yu.Suhov, Commun. Math.Phys.**146**, 357 (1992)
- [6] P.Bergé, Y.Pomeau,Ch.Vidal, *L'ordre dan le chaos*, Hermann, Paris (1984)
- [7] P.Mazur, E.Montroll, J.Math.Phys.**1**, 70 (1960)
- [8] N.S.Krilov, *Works on the foundations of Statistical Mechanics*, Princeton University Press, Princeton(1979) (si veda in particolare la tesi di PhD, pp.193-238)
- [9] R.Livi, M.Pettini, S.Ruffo, A.Vulpiani, J.Stat.Phys.**48**, 539 (1987)
- [10] G.Benettin, L.Galgani, J.M.Strelcyn, Phys.Rev. A**14**, 2338 (1976)
- [11] G.Benettin, L.Galgani, A.Giorgilli, J.M.Strelcyn, Meccanica **15**, 9 (1980);**15**, 21 (1980)

- [12] V.I.Arnol'd, *Metodi matematici della meccanica classica*, Editori Riuniti - Edizioni Mir, Roma - Mosca (1988)
- [13] H.Poincaré, *Les Méthodes Nouvelles de la Méchanique Celeste*, Blanchard, Parigi (1987)
- [14] E.Fermi, Nuovo Cimento **25**, 267 (1923);**26** 105 (1923)
- [15] G.Benettin, *Nekhoroshev-like results for Hamiltonian dynamical system*, in *Non linear evolution and chaotic phenomena*, a cura di G.Gallavotti e P.F.Zweitel, NATO ASI series B 176, Plenum, New York (1988)
- [16] A.N.Kolmogorov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **98**, 527 (1954); V.I.Arnol'd, Russ. Math. Surv. **18**, 9 (1963); J.Moser, Nachr. Akad. Wiss. Gottingen Math. Phys. Kl 2 **1**, 1 (1962)
- [17] L.Cerchia, G.Gallavotti, Nuovo Cimento **B67**, 277 (1982); G.Benettin, L.Galgani, A.Giorgilli, J.M.Strelcyn, Nuovo Cimento **B79**, 201 (1984)
- [18] N.N.Nekhoroshev, Funct. Anal. Appl. **5**, 338 (1971); Russ. Math. Surv **32**, 1 (1977)
- [19] P.Lochak, Phys. Lett. **A143**, 39 (1990)
- [20] M.P.Do Carmo, *Riemann Geometry*, Birkhauser, Boston, 1992
- [21] M.Pettini, Phys. Rev. **E47**, 828 (1993)
- [22] L.Casetti,C.Clementi,M.Pettini, Phis.Rev.**E54**, 5969 (1996)
- [23] M.Pettini, M.Landolfi, Phis.Rev. **A41**, 768 (1990)
- [24] M.Pettini, M.Cerruti-Sola, Phis. Rev. **A44**, 975 (1991)
- [25] L.Casetti, R.Livi, M.Pettini Phys. Rev. Lett. **74**, 375 (1995)
- [26] R.Livi, M.Pettini, S.Ruffo, M.Sparpaglione, A.Vulpiani, Phis. Rev. **A31**,1039 (1985); R.Livi, M.Pettini, S.Ruffo, A.Vulpiani, Phys.Rev. **A31**, 2740 (1985)
- [27] H.Kantz, R.Livi, S.Ruffo, J. Stat. Phys. **76**, 627 (1994)

- [28] J.De Luca, A.J.Lichtenberg, S.Ruffo, Phys. Rev. E**51**, 2877 (1995)
- [29] J.De Luca, A.J.Lichtenberg, M.A.Lieberman, CHAOS **5**, 283 (1995)
- [30] D.Shepelyansky: preprint, Novembre 1996
- [31] R.Simonazzi, A.Tenenbaum, Phys. Rev. E**54**, 964 (1996)
- [32] M.Toda, *Theory of Nonlinear Lattices*, Springer-Verlag, Berlino (1978)
- [33] C.Alabiso, N.Besagni, M.Casartelli, P.Marenzoni, J.Phys. A**29** 3733 (1996)
- [34] C.Alabiso, M.Casartelli: preprint Gennaio 1997
- [35] F.M.Izrailev, B.V.Chirikov, Dokl.Akad.Nauk SSSR **166**, 57 (1966)
[Sov.Phys.Dokl. **11**, 30 (1966)]
- [36] M.P.Do Carmo, *Riemann Geometry*, Birkhauser, Boston, 1992
- [37] D.Ruelle, *Statistical Mechanics: Rigorous Results*, Addison-Wesley (1989)
- [38] P.Laurence, Jour. Appl. Math. Phys.**40**, 258 (1989)
- [39] J.L.Lebowitz,J.K.Percus,L.Verlet, Phis.Rev.**153**, 250 (1967)
- [40] J.Moser, *Lectures on Hamiltonian System*, in Mem.Americ.Math.Soc**81**, 1 (1968)
- [41] E.Forest,R.D.Ruth, Physica**43**, 105 (1990)