Def.: (1) U stabile $\Leftrightarrow \exists B \geq 0 : U(q) \geq -BN \quad \forall q \in \mathbb{R}^{3N}$.

(2) ϕ temperato $\Leftrightarrow \exists C, \varepsilon, R_0 > 0 : |\phi(q)| \leq \dfrac{C}{|q|^{3+\varepsilon}}$

per $|q| > R$

il numero 3 qua è la dimensione

Prop.: Sono equivalenti

(a) $\displaystyle\sum_{i,j=1}^{N} \phi(q_i - q_j) \geq 0 \quad \forall n \in \mathbb{N} \ \forall q \in \mathbb{R}^{3n}$.

(b) $\exists B \geq 0 : \forall n \in \mathbb{N} \ \forall q \in \mathbb{R}^{3n} : U(q) \geq -Bn$.

(c) $\displaystyle \Xi_\Lambda := 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n!} \int_{\Lambda^n} dq \, e^{-\beta U(q)} \quad \forall \Lambda$ misurabile, $|\Lambda| < +\infty$ e $z \in \mathbb{R}$.

Sulla dimostrazione:

Perché diverge $\displaystyle\sum_{s=1}^{\infty} \frac{a^{sn}}{(sn)!} e^{bs^2} \quad a, b > 0$.

Criterio del rapporto: $\displaystyle\left|\frac{x_{n+1}}{x_n}\right| \geq 1 \Rightarrow \sum_{n=0}^{\infty} x_n$ diverge.

Per noi:

$$\frac{x_{s+1}}{x_s} = \frac{a^{(s+1)n}}{((s+1)n)!} e^{b(s+1)^2} \Big/ \frac{a^{sn}}{(sn)!} e^{bs^2}$$

$$= \frac{\cancel{a^{sn}} a^n \cancel{e^{bs^2}} e^{2bs} e^b (sn)!}{\cancel{a^{sn}} \cancel{e^{bs^2}} (sn+n)!}$$

$$= a^n e^b \frac{(sn)!}{(sn+n)!} e^{2bs}$$

$$= C \frac{1}{(\underline{sn}+1)(\underline{sn}+2)\cdots(\underline{sn}+n)} e^{2bs}$$

$$= C \frac{e^{2bs}}{s^n} \longrightarrow +\infty \quad (s \to +\infty).$$

Commento: La serie Ξ_Λ qua è la funzione di partizione grancanonica.

$$1+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}e^{\beta\mu n}\int dp\,dq\;e^{-\beta H(p,q)}$$

$$=1+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}e^{\beta\mu n}\underbrace{\int dp\;e^{-\sum_{i=1}^{n}p_i^2\beta}}\int dq\;e^{-\beta U(q)}$$

$$=\int dp_1\ldots dp_n\prod_{i=1}^{n}e^{-p_i^2\beta}=\prod_{i=1}^{n}\int_{\mathbb{R}^3}dp_i^3\;e^{-p_i^2\beta}$$

$$=\prod_{i=1}^{n}\left(\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}\right)^3$$

$$=1+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\Bigg(\underbrace{e^{\beta\mu}\left(\frac{\pi}{\beta}\right)^{3/2}}_{=:\,z}\Bigg)^n\int_{\Lambda^n}dq\;e^{-\beta U(q)}$$

"attività"

$$=1+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}z^n\int_{\Lambda^n}dq\;e^{-\beta U(q)}=\Xi_\Lambda.$$

Commento: Per esempio

$$\phi(q)=\begin{cases}0 & \text{per } |q|>R\\ -\phi_0 & \text{per } |q|\le R\end{cases}\qquad \text{con } R>0 \text{ e } \phi_0>0.$$

Punto (a) della proposizione non è vero:

$$\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\phi(q_i-q_j)\qquad \text{con } q_1=q_2=\ldots=q_n=0$$

$$=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\phi(0)=-n^2\phi_0<0.$$

"catastrofe ultravioletta".

Commento: Il potenziale di Coulomb

$$\phi(q_i-q_j)=\frac{z_i z_j}{|q_i-q_j|}\qquad z_i,z_j\in\mathbb{R}$$

Per esempio per tutte le particelle elettroni ($z_i=-1$) $\rightsquigarrow$ "catastrofe infrarossa".

Anche per i sistemi con interazione di Coulomb il limite termodinamico esiste, ma la dimostrazione è molto più complicata. (Lieb & Lebowitz)

Come abbiamo visto <u>stabile</u> $\Leftarrow$ $\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \phi(q_i - q_j) \geq 0$.

Questo è sicuramente vero per $\phi(q) \geq 0 \ \forall q \in \mathbb{R}^3$.

È anche vero se ϕ è un potenziale di "<u>positive type</u>" / di <u>tipo positivo</u>:

$$\forall q_1, \dots q_n \in \mathbb{R}^3 \quad \forall z_1, z_2, \dots z_n \in \mathbb{C}$$

$$\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \overline{z_j}\, \phi(x_i - x_j)\, z_i \geq 0.$$

<u>Lemma:</u> Una funzione f è di tipo positivo se e solo se f è la trasformata di Fourier di una misura positiva con massa totale finita.

<u>"Dimostrazione"</u>: Scriviamo

$$f(x_i - x_j) = \int dk\, \hat{f}(k)\, e^{ik(x_i - x_j)}.$$

Allora $$\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \overline{z_j}\, f(x_i - x_j)\, z_i = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n} \overline{z_j} \int dk\, \hat{f}(k)\, e^{-ikx_j} e^{ikx_i} z_i$$

$$= \int dk\, \hat{f}(k) \sum_{j=1}^{n} \overline{z_j}\, e^{-ikx_j} \sum_{i=1}^{n} z_i\, e^{ikx_i}$$

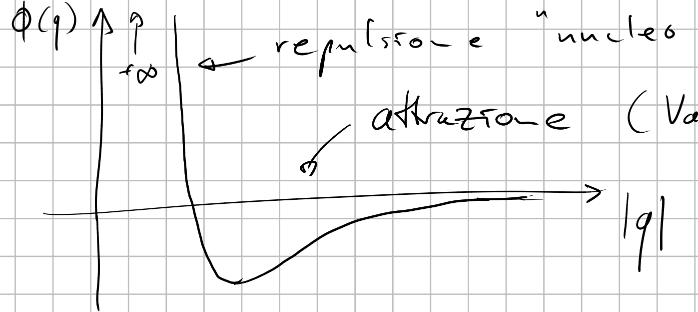
$$= \int dk\, \hat{f}(k) \left| \sum_{i=1}^{n} z_i\, e^{ikx_i} \right|^2. \quad \blacksquare$$

<u>Proposizione:</u> Se ϕ può essere scritto come $\phi = \phi_1 + \phi_2$ dove ϕ_1 è positivo e ϕ_2 è di tipo positivo e ϕ_2 è continua, allora ϕ è stabile.

<u>Esempio:</u> (potenziale stabile e temperato)

Un potenziale Φ si chiama di tipo Lennard-Jones se esistono $C, C', \varepsilon, r > 0$ tale che:
$$\Phi(q) \geq C\left(\frac{r}{|q|}\right)^{3+\varepsilon} \quad \text{per } |q| < r$$
e
$$|\Phi(q)| \leq C'\left(\frac{r}{|q|}\right)^{3+\varepsilon} \quad \text{per } |q| \geq r.$$

Un potenziale di tipo Lennard-Jones è stabile e temperato.



Questo è applicabile per esempio per un gas di atomi/molecole neutrali.

<u>Vogliamo arrivare a:</u> Se $\Lambda \to \infty$ nel senso di Fisher e Φ è stabile e temperata, allora esiste il limite termodinamico della densità dell'entropia per l'insieme microcanonico.

2.2 Il limite termodinamico per l'insieme microcanonico configurazionale

Sia $\Lambda \subset \mathbb{R}^3$ limitato e misurabile e sia $V(\Lambda) := |\Lambda|$.

<u>Definizione:</u> La funzione di partizione microcanonica configurazionale estesa è
$$\Omega(\Lambda, n, E) := \frac{1}{n!}\int_{\Lambda^n} dq\, \chi(U(q) \leq E)$$
$$= \frac{1}{n!}\left|\{q \in \Lambda^n : U(q) \leq E\}\right|.$$

L'entropia configurazionale è

$$S(\Lambda, n, E) := \log \Omega(\Lambda, n, E).$$

Il valore $S(\Lambda, n, E) = -\infty$ è permesso se $\Omega = 0$.

Lemma 2.2.1: L'entropia configurazionale $S(\Lambda, n, E)$ è crescente rispetto Λ e rispetto E.
(Vuol dire $\Lambda' \supset \Lambda$ allora $S(\Lambda', n, E) \geq S(\Lambda, n, E)$.)
Se invertiamo la funzione rispetto E (con Λ come un parametro) otteniamo $E(\Lambda, n, S)$.
Per n fisso la funzione $E(\Lambda, n, S)$ è:

(a) crescente rispetto S, e

(b) decrescente rispetto Λ.

Inoltre: $E(\Lambda, n, S) \geq -nB$. (con B la costante della stabilità di Φ).

Dimostrazione: Per $E' > E$ abbiamo:

$$\{q \in \Lambda^n : U(q) \leq E\} \subset \{q \in \Lambda^n : U(q) \leq E'\}$$

allora $|\{q \in \Lambda^n : U(q) \leq E\}| \leq |\{q \in \Lambda^n : U(q) \leq E'\}|$
allora anche $S(\Lambda, n, E)$ è crescente rispetto E.
Allora la funzione inversa $E(\Lambda, n, S)$ esiste ed è anche crescente.

Se $\Lambda' \supset \Lambda$, allora:

$$\{q \in \Lambda^n : U(q) \leq E\} \subset \{q \in (\Lambda')^n : U(q) \leq E\}.$$

Allora $S(\Lambda, n, E)$ è crescente rispetto l'insieme Λ.

(b) Questo è completamente generale:
per una funzione f di due variabili (diciamo x e y), crescente rispetto x e crescente rispetto y abbiamo:

per y fisso esiste una funzione inversa rispetto x, chiamiamola g (dipende da x e y):

$$f(g(x,y),y) = x \quad \forall x \ \forall y.$$

Ipotesi: esiste un $y' > y$ tale che

$$g(x,y') > g(x,y).$$

Allora otteniamo

$$f(g(x,y'),y') > f(g(x,y'),y)$$
$$> f(g(x,y),y).$$

Non è compatibile con

$$f(g(x,y'),y') = x = f(g(x,y),y). \lightning$$

Contradizione. Allora g è decrescente rispetto y. $\Rightarrow$ (b)

Finalmente: $E \geq U(q)$ per la definizione dell'insieme, e stabilità $U(q) \geq -nB$. Allora $E \geq -nB$. $\blacksquare$

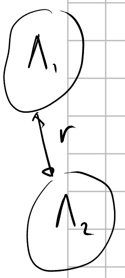
Invece di dimostrare l'esistenza direttamente di

$$\lim_{\substack{\Lambda \to \infty \text{ (Fisher)} \\ \frac{N}{|\Lambda|} \to \rho,\ \frac{E}{|\Lambda|} \to e}} \frac{S(\Lambda, n, E)}{V(\Lambda)}$$

dimostriamo prima l'esistenza di

$$\lim_{\substack{\Lambda \to \infty \text{ (Fisher)} \\ \frac{N}{|\Lambda|} \to \rho,\ \frac{E}{|\Lambda|} \to e}} \frac{E(\Lambda, n, S)}{V(\Lambda)}.$$

Lemma 2.2.2: Sia Φ temperata: $\Phi(q) \leq \dfrac{A}{|q|^{3+\varepsilon}}$ per $|q| \geq R_0$:
Allora:



(a) Per $\Lambda_1 \cap \Lambda_2 = \emptyset$, $\Lambda_1 \subset \mathbb{R}^3$, $\Lambda_2 \subset \mathbb{R}^3$

con $$\mathrm{dist}(\Lambda_1, \Lambda_2) := \inf_{\substack{x \in \Lambda_1 \\ y \in \Lambda_2}} |x - y| = r \geq R_0$$

allora $$E(\Lambda_1 \cup \Lambda_2, n_1 + n_2, S_1 + S_2) \leq E(\Lambda_1, n_1, S_1) + E(\Lambda_2, n_2, S_2) + \frac{A n_1 n_2}{r^{3+\varepsilon}}.$$

(b) Per $\Lambda_1, \Lambda_2, \ldots \Lambda_m$ con tutte le distanze tra coppie di insiemi $\geq r \geq R_0$ abbiamo:

$$E\left(\bigcup_{i=1}^{m} \Lambda_i, \sum_{i=1}^{m} n_i, \sum_{i=1}^{m} S_i\right) \leq \sum_{i=1}^{m} E(\Lambda_i, n_i, S_i) + \frac{\frac{1}{2} A \left(\sum_{i=1}^{m} n_i\right)^2}{r^{3+\varepsilon}}.$$