David Ruelle - Statistical Mechanics:
Rigorous results,
2nd printing 1974.

2 Il limite termodinamico

È naturale studiare ~~la~~ la densità dell'entropia invece dell'entropia (entropia per volume) in un limite

$$|\Lambda| \longrightarrow +\infty,$$

tale che la densità dell'energia ~~e~~ e la densità di particelle tendono ad un limite finito.

$$\sigma(\rho, e) := \lim_{\substack{|\Lambda| \to \infty \\ \frac{N}{|\Lambda|} \to \rho \text{ e } \frac{E}{|\Lambda|} \to e}} \frac{1}{|\Lambda|} \log \Omega(N, E, \Lambda)$$

(per semplicità con $k_B = 1$).

Per le quantità termodinamiche, questo significa:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}(N,E,V) \qquad \text{con } V = |\Lambda|$$

$$= \frac{\partial}{\partial e} \frac{1}{V} S(\rho V, eV, V) \qquad \left[\begin{array}{l} S(\rho V, eV, V) \\ = V\, S(\rho, e, 1) \end{array} \right]$$

$$= \frac{\partial}{\partial e} \sigma(\rho, e).$$

(se possiamo scambiare limite e derivata).

Per la pressione: $\rho = \frac{N}{V}$ o usiamo $u := \rho^{-1} = \frac{V}{N}$.

Così otteniamo

$$\frac{p}{T} = \frac{\partial S}{\partial V}(N,E,V) = \frac{\partial}{\partial u} \frac{1}{N} S(N, E, uN)$$

$$= \frac{\partial}{\partial u} \underbrace{\frac{V}{N}}_{=u} \underbrace{\frac{S(N,E,uN)}{V}}_{\to \sigma(\rho, e)} = \frac{\partial}{\partial u}\left(u\, \sigma(u^{-1}, e)\right).$$

Da questo punto prendiamo queste formule come definizione della pressione e temperatura nel limite termodinamico.

<u>Definizione</u>: (1) Siano Λ_n, N_n, E_n successioni, tale che $\frac{N_n}{|\Lambda_n|} \longrightarrow \rho$ e $\frac{E_n}{|\Lambda_n|} \longrightarrow e$.

La <u>densità dell'entropia</u> è definita come

$$\sigma(\rho, e) := \lim_{n\to\infty} \frac{1}{|\Lambda_n|} \log \Omega(N_n, E_n, \Lambda_n).$$

La <u>temperatura</u> è definita tramite

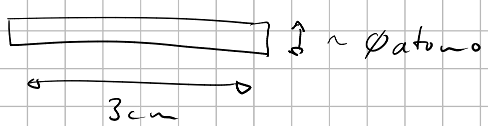
$$\frac{1}{T} := \frac{\partial}{\partial e} \sigma(\rho, e)$$

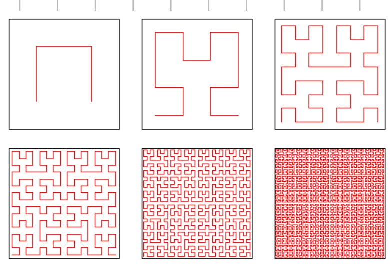
e la <u>pressione</u> tramite

$$\frac{p}{T} := \frac{\partial}{\partial u}\left(u\, \sigma(u^{-1}, e)\right) \quad \text{dove } \rho^{-1} = u.$$

(2) Se $\sigma(\rho, e)$ esiste per <u>tutte</u> le successioni di un certo tipo (di Fisher, di van Hove) e il limite non dipende dalla scelta della successione, si dice che <u>il limite termodinamico esiste</u>.

Perché la discussione del tipo di successioni Λ_n di insiemi?





curva di Peano

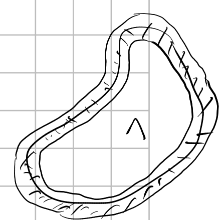
Definizione: (limite di insiemi nel senso di Fisher)

Sia $\Lambda_n \subset \mathbb{R}^d$ una successioni di insiemi.
Siano Λ_n misurabili (rispetto la misura di Lebesgue)

Il diametro di Λ è $d(\Lambda) := \sup_{x,y\in\Lambda} |x-y|$.
Il volume di Λ è $V(\Lambda) := |\Lambda| := \mathcal{L}ebesgue(\Lambda)$.

Sia $V_h(\Lambda)$ il volume di punti al massimo una distanza $h \in \mathbb{R}$ da $\partial\Lambda$:

$$V_h(\Lambda) := \mathcal{L}ebesgue\left(\{x \in \mathbb{R}^d : dist(x, \partial\Lambda) \leq h\}\right).$$



Si dice che $\underline{\Lambda_n \longrightarrow \infty \text{ nel senso di Fisher}}$ se

- $\lim_{n\to\infty} V(\Lambda_n) = +\infty$

e

- esiste un $\alpha_0 > 0$ e una funzione $\pi : (-\alpha_0, \alpha_0) \longrightarrow \mathbb{R}$ tale che
  - $\lim_{\alpha\to 0} \pi(\alpha) = 0$
  - $$\frac{V_{\alpha\, d(\Lambda_n)}(\Lambda_n)}{V(\Lambda_n)} \leq \pi(\alpha).$$
    $\forall \alpha \in (-\alpha_0, \alpha_0)$
    $\forall n \in \mathbb{N}$.

Compito: Cercate una succesione Λ_n tale che $\lim_{n\to\infty} V(\Lambda_n) = +\infty$ e

(i) tende ad $+\infty$ nel senso di Fisher

(ii) non " " " " .

2.1 Le interazioni stabili e temperate

<u>Ipotesi</u>: Per tutto il capitolo consideriamo

$$H(p,q) = \sum_{i=1}^{N} p_i^2 + U(q_1, \dots q_N)$$

dove $U(q_1, \dots q_N) = \sum_{1 \le i < j \le N} \phi(q_i - q_j)$

con $\phi : \mathbb{R}^3 \longrightarrow \mathbb{R} \cup \{+\infty\}$ tale che

$\phi(q) = \phi(Rq) \quad \forall R \in SO(3)$.

(si scrive "$\phi(q) = \phi(|q|)$").

<u>Commento</u>: Permettiamo il valore $+\infty$ per descrivere delle particelle "hard core".

Anche nell'insieme canonico e grancanonico una configurazione q tale che esistono i, j: $\phi(q_i - q_j) = +\infty$ contribuisce

$$e^{-H(p,q)\beta} = e^{-\infty} = 0.$$

Proprietà di interazioni ragionevoli:

(i) le particelle non possono tutti crollare in un sottoinsieme limitato di $\mathbb{R}^3$

(ii) l'interazione tra particelle a distanze lunghe non è rilevante.

(i) diventa "stabilità" dell'interazione.

<u>Definizione</u>

(1) Si dice che U è <u>stabile</u> se esiste una costante $B \ge 0$ tale che

$$U(q) \geq -BN \quad \forall q \in \mathbb{R}^{3N} \quad \forall N \in \mathbb{N}.$$

(2) Si dice che Φ è <u>temperata</u> se esistono tre costanti $C>0$, $\varepsilon>0$, $R>0$ tale che

$$|\Phi(q)| \leq \frac{C}{|q|^{3+\varepsilon}} \quad \text{per } |q|>R.$$

<u>Proposizione</u> (Caratterizzazione di stabilità)

Sia $\Phi : \mathbb{R}^3 \longrightarrow \mathbb{R}$ semicontinua superiormente (vuol dire $\{x : f(x) < a\}$ aperto per ogni $a \in \mathbb{R}$).

Sia anche $\Phi(q) = \phi(-q)$ $\forall q \in \mathbb{R}^3$.

Se $U(q) = \sum_{1 \leq i < j \leq n} \phi(q_i - q_j)$, allora sono equivalenti i seguenti proprietà:

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

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

(c) la serie $\Xi_\Lambda := 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n!} \int_{\Lambda} dq \, e^{-\beta U(q)}$ converge per ogni $\Lambda \subset \mathbb{R}^3$ misurabile, e per tutti $z \in \mathbb{R}$.

<u>Dimostrazione:</u> <u>(a) $\Rightarrow$ (b):</u>

$$0 \leq \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \phi(q_i - q_j) = \sum_{i=1}^{n} \underbrace{\phi(q_i - q_i)}_{=0} + \sum_{\substack{i,j=1 \dots n \\ i \neq j}} \phi(q_i - q_j)$$

$$= n\phi(0) \quad + 2 \sum_{1 \leq i < j \leq n} \phi(q_i - q_j)$$

$$\Rightarrow \sum_{i<j} \phi(q_i - q_j) \geq -\frac{n}{2} \phi(0).$$

<u>(b) $\Rightarrow$ (c):</u> Dobbiamo usare $U(q) \geq -nB$ per dimostrare che la serie converge.

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

$$\leq 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n!} \int_{\Lambda^n} dq \; e^{\beta B n}$$

$$= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{z^n}{n!} |\Lambda|^n \left(e^{\beta B}\right)^n$$

$$= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(z|\Lambda| e^{\beta B}\right)^n$$

$$= \exp\left(z|\Lambda| e^{\beta B}\right) < +\infty.$$

$\underline{(c) \Rightarrow (a):}$ $\underline{\neg(a) \Rightarrow \neg(c):}$

$\neg(a)$: $\exists \tilde{n} \in \mathbb{N}$ $\exists \tilde{q} \in \mathbb{R}^{3\tilde{n}}$ tale che:

$$\underbrace{\sum_{i=1}^{\tilde{n}} \sum_{j=1}^{\tilde{n}} \Phi(\tilde{q}_i - \tilde{q}_j)}_{=: -2\varepsilon} < 0. \quad \varepsilon > 0.$$

La $\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \Phi(q_i - q_j)$ è semicontinua superiormente.

Allora esiste $\delta > 0$ tale che:

$\forall y_1, z_1 \in B_\delta(\tilde{q}_1)$, $\forall y_2, z_2 \in B_\delta(\tilde{q}_2)$, ... $\forall y_n, z_n \in B_\delta(\tilde{q}_n)$:

$$\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \Phi(z_j - y_i) < -\varepsilon.$$

Per $s \in \mathbb{N}$ definiamo

$$M_s := \{ (q_1, \dots, q_{sn}) \in \mathbb{R}^{3sn} : \text{per ogni } p = 0, \dots s-1 \text{ e ogni } i = 1, \dots n \text{ abbiamo } |q_{pn+i} - \tilde{q}_i| < \delta \}$$

Allora per $q \in M_s$:

$$U(q) = \sum_{i<j}^{sn} \Phi(q_i - q_j)$$

$$= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{sn} \sum_{j=1}^{sn} \phi(q_i - q_j) - \frac{sn}{2}\phi(0)$$

$$= \frac{1}{2}\Big(\sum_{p=1}^{s} \sum_{r=1}^{s} \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \underbrace{\phi(q_{rn+j} - q_{pn+i})}_{< -\varepsilon} \Big) - \frac{sn}{2}\phi(0)\Big)$$

$$= -\frac{1}{2}\left(s^2 \varepsilon + sn\,\phi(0)\right).$$

Con la $\Lambda := \bigcup_{i=1}^{n} B_\delta(\tilde{q}_i)$; $z > 0$:

$$\Xi_\Lambda \geq \sum_{s=1}^{\infty} \frac{z^{sn}}{(sn)!} \int_{M_s} dq_1 \dots dq_{n_s}\, e^{-\beta\, U(q)}$$

$$\geq \sum_{s=1}^{\infty} \frac{z^{sn}}{(sn)!} \int_{M_s} dq_1 \dots dq_{n_s}\, e^{\frac{\beta}{2}(s^2 \varepsilon + sn\,\phi(0))}$$

$$\geq \sum_{s=1}^{\infty} \frac{z^{sn}}{(sn)!} |\underbrace{B_\delta(0)}_{\subset \mathbb{R}^3}|^{sn} \left(e^{\frac{\beta\phi(0)}{2}}\right)^{sn} e^{\frac{\beta}{2} s^2 \varepsilon}$$

$$= \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\left(z\,|B_\delta(0)|\, e^{\beta\phi(0)/2}\right)^{sn}}{(sn)!} \underbrace{e^{\frac{\beta}{2} s^2 \varepsilon}}$$

$$= +\infty.$$

$\Rightarrow \neg(C)$.

$\blacksquare$