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

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

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

Sulla dimostrazione:

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

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

Per noi:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

"attività"

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

Commento: Per esempio

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

Punto (a) della proposizione non è vero:

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

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

"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 stabile $\iff \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=1}^{n}\Phi(q_i-q_j)\geq 0$.

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

È anche vero se Φ è un potenziale di "positive type" / di tipo positivo:

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

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

Lemma: 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.

"Dimostrazione": Scriviamo

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

Allora

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

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

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

Proposizione: 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.

Esempio: (potenziale stabile e temperato)

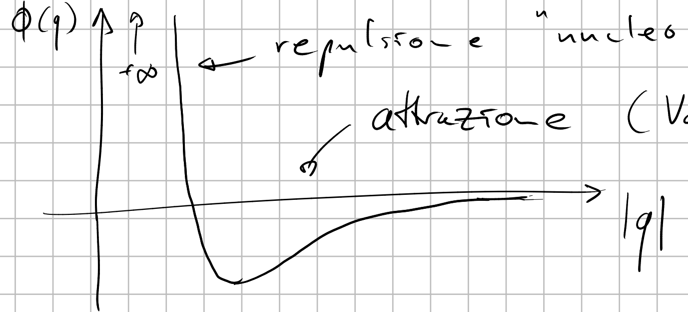
Un potenziale Φ si chiama di tipo Lennard-Jones se esistono $C, C', \varepsilon, r > 0$ tale che:

$$\Phi(q) \geq C\left(\frac{r}{|q|}\right)^{3+\varepsilon} \quad \text{per } |q| < r$$

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 <u>Il limite termodinamico per l'insieme microcanonico configurazionale</u>

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

<u>Definizione:</u> La <u>funzione di partizione microcanonica configurazionale estesa</u> 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: 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 $E \geq -nB$. ∎

Invece di dimostrare l'esistenza direttamente di

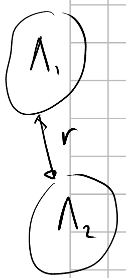
$$\lim_{\substack{\Lambda \to \infty \text{ (Fisher)} \\ \frac{N}{|\Lambda|} \to \rho,\ \frac{E}{|\Lambda|} \to e}} \frac{S(\Lambda, n E)}{V(\Lambda)}$$

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: 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 $\operatorname{dist}(\Lambda_1, \Lambda_2) := \inf\limits_{\substack{x \in \Lambda_1 \\ y \in \Lambda_2}} |x - y| = r \geq R_0$

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 $\Lambda_1, \Lambda_2, \dots \Lambda_m$ con tutte le distanze tra coppie di insiemi $\geq r \geq R_0$ abbiamo:
$$E\Big(\bigcup_{i=1}^m \Lambda_i, \sum_{i=1}^m n_i, \sum_{i=1}^m S_i\Big) \leq \sum_{i=1}^m E(\Lambda_i, n_i, S_i) + \frac{\frac{1}{2} A \left(\sum_{i=1}^n n_i\right)^2}{r^{3+\varepsilon}}.$$