

# Convergência da série de Mayer em altas temperaturas

Armando G. M. Neves

## 1 Introdução

O objetivo deste artigo é o de dar uma introdução auto-contida a alguns problemas matemáticos da Mecânica Estatística. Faremos isto dando uma demonstração completa do teorema título deste artigo, baseada na que está no capítulo 2 de [7]. No decorrer da demonstração aparecerão os conceitos necessários, assim como métodos para resolver problemas típicos da Mecânica Estatística do equilíbrio.

Não supomos portanto nenhum conhecimento prévio de Mecânica Estatística. Os argumentos usados nas demonstrações são bastante elementares, ao nível de um curso introdutório de Cálculo de funções de várias variáveis e de um primeiro curso de Análise [10, 5]. Usam-se ainda fatos sobre séries de potências normalmente aprendidos sem demonstração nos cursos de Cálculo e justificados num primeiro curso de funções de variável complexa, por exemplo [4, 14]. A elementaridade dos argumentos não quer dizer porém que a demonstração seja fácil, uma vez que combina várias técnicas importantes e resultados não-imediatos.

Como a demonstração aqui apresentada não é original, cumpre-nos ressaltar que o objetivo principal do artigo é didático. Optamos portanto por explicar bastante os argumentos de [7], de forma a torná-los compreensíveis a um estudante brasileiro de Matemática ou Física, assim como discorrer sobre as idéias importantes neles contidas.

## 2 Mecânica Estatística: objetivo e histórico

A Termodinâmica, ramo da Física que investiga processos onde há transferência de calor, desenvolveu-se durante o século XIX de maneira bastante independente da Mecânica e do Eletromagnetismo. A Termodinâmica lida com sistemas *macroscópicos*, por exemplo um pistão cheio de gás, um copo de água, ou um ímã, estudando como grandezas quais temperatura, pressão, densidade, calor específico, compressibilidade, etc se relacionam umas com as outras quando o sistema se encontra em equilíbrio termodinâmico.<sup>1</sup> As relações entre estas grandezas para sistemas particulares são obtidas através de postulados bastante gerais (as leis da Termodinâmica) e de informações específicas sobre as substâncias que formam o sistema estudado, geralmente obtidas de forma empírica, por exemplo a chamada equação de estado. Em particular, a Termodinâmica, com sua visão puramente macroscópica, não se ocupa de questões como a dedução das equações de estado de substâncias diversas ou a explicação de porque os sistemas atingem o equilíbrio termodinâmico. Boas referências para o leitor matemático que se interesse em saber algo mais sobre Termodinâmica, em particular a relação desta com a Mecânica Estatística, são [12, 15, 3]. Excelentes do ponto de vista da História para a Termodinâmica e a Mecânica Estatística são os livros de Brush [1, 2].

A Mecânica Estatística é o ramo da Física que procura deduzir a Termodinâmica a partir da Mecânica, fazendo a ponte entre o mundo macroscópico descrito pela Termodinâmica e o mundo microscópico das partículas (átomos e moléculas) que formam o sistema em estudo. A Mecânica Estatística parte portanto do pressuposto de que existem partículas microscópicas que, em grande número, formam os sistemas macroscópicos. Pressupõe ainda que estas partículas se movem segundo as leis da Mecânica (Clássica ou Quântica, segundo o contexto) e que o comportamento médio (daí o nome Estatística) dos movimentos microscópicos deve estar relacionado com as grandezas termodinâmicas macroscópicas. Consegue assim explicar de um ponto de vista mecânico as leis (postulados) da Termodinâmica e também, pelo menos em princípio, deduzir a equação de estado de uma substância a partir das leis

---

<sup>1</sup> Observa-se empiricamente que após algum tempo um sistema isolado atinge um estado em que as grandezas termodinâmicas não mais mudam com o tempo. Este estado é chamado equilíbrio termodinâmico.

de força existentes entre as partículas que formam esta substância.

Uma das grandes questões da ciência do século XIX era exatamente a da natureza da matéria: contínua ou atômica? Embora os fenômenos químicos (estequiometria) sugerissem que a matéria fosse atômica, como não se podia enxergar as partículas, muitos dos cientistas de então tendiam a aceitar a hipótese da continuidade da matéria. A Termodinâmica, em particular, ao ignorar os aspectos microscópicos, era compatível com ambas as tendências. A Mecânica Estatística surgiu no meio desta polêmica em meados do século, alimentando-a ao aceitar explicitamente a hipótese atômica para fornecer uma dedução mecânica para a Termodinâmica. A hipótese atômica somente foi definitivamente aceita no início do século XX, com a teoria de Einstein do movimento browniano, um exemplo do sucesso da própria Mecânica Estatística, e os experimentos de Perrin comprovando esta teoria.

Alguns precursores da Mecânica Estatística foram os trabalhos de Daniel Bernoulli no séc. XVIII e os de Herapath, Waterston, Joule, Krönig, Clausius e Maxwell, já no séc. XIX, tentando, a partir de uma hipótese atômica, uma dedução mecânica das leis que regem os gases. Este trabalho foi sistematizado primeiramente por Boltzmann, numa série de artigos começada em 1864, e mais tarde por Gibbs, que publicou em 1901 o livro *Princípios Elementares em Mecânica Estatística desenvolvidos com referência especial aos fundamentos racionais da Termodinâmica*.

Em seus trabalhos, Boltzmann dedicou-se tanto à questão de porque os sistemas atingem um equilíbrio termodinâmico, quanto à questão de estudar as propriedades de um sistema já em equilíbrio. A primeira questão tornou-se o ramo conhecido como Teoria Cinética, ou Mecânica Estatística fora do equilíbrio. A segunda questão gerou o que chamamos hoje de Mecânica Estatística do equilíbrio. Em ambos os ramos há ainda uma grande quantidade de problemas em aberto. No resto deste artigo trataremos exclusivamente da Mecânica Estatística do equilíbrio.

Após os trabalhos iniciais, principalmente sobre os gases, a Mecânica Estatística comparece ainda no trabalho de Planck sobre a radiação do corpo negro, em 1900, ajudando assim a dar início à Física Quântica e no trabalho já citado de Einstein sobre o movimento browniano. Ainda no início do século XX, grandes avanços vieram com a consolidação da Mecânica Quântica e a conseqüente Mecânica Estatística Quântica.

Desta época são os trabalhos de Bose, Einstein, Fermi e Dirac descrevendo os gases ideais quânticos (sistemas de partículas quânticas com força nula entre partículas) e suas relações com o gás ideal clássico, já descrito por Maxwell, Boltzmann e Gibbs. No entanto, a descrição de sistemas clássicos ou quânticos de partículas interagentes, ou seja, sistemas em que a força entre as partículas é não-nula, é, como veremos, muito mais difícil e interessante.

O trabalho pioneiro sobre gases não-ideais é o de van der Waals em 1873. Mais tarde, Kamerlingh Onnes introduziu a chamada expansão do virial, uma maneira de tratar um sistema interagente como uma série de correções ao gás ideal. Este formalismo foi sistematizado por Ursell e Mayer no final da década de 30 e é o assunto principal deste artigo. A demonstração da convergência da série, provavelmente usando métodos diferentes dos que usamos aqui, deve ser bem mais tardia, provavelmente da década de 50, embora não tenhamos encontrado uma referência exata.

A Mecânica Estatística é hoje um ramo dentre os mais desenvolvidos da Física, sendo capaz de explicar fenômenos os mais variados: transições de fase, magnetismo, supercondutividade, etc. Apesar disto, há ainda uma grande variedade de problemas em aberto, tanto do ponto de vista da explicação física de fenômenos, quanto da justificativa matemática rigorosa desta explicação.

### 3 O ensemble grand-canônico e o gás ideal clássico

A Mecânica Estatística dá vários conjuntos de prescrições equivalentes de como calcular as quantidades termodinâmicas de equilíbrio em termos das interações (forças) entre as partículas constituintes da matéria. Cada conjunto de prescrições é chamado um *ensemble* e é particularmente adequado a certos tipos de problemas. Até onde sabemos, não existe uma dedução matematicamente rigorosa dos ensembles. Por isto, cremos que o melhor a fazer é, num texto de cunho matemático como este, *postular* os ensembles, sendo a justificativa para este procedimento baseada *a posteriori* no sucesso da comparação das previsões feitas a partir deles com os dados experimentais. Este é também o ponto de vista da maior parte dos textos matemáticos sobre Mecânica Estatística, quais [13, 7, 6, 15]. No entanto, há argumentos físicos não inteiramente

rigorosos que justificam cada um dos ensembles. Deixaremos ao leitor interessado o trabalho de pesquisar estas razões em textos quais [15, 9, 12]. Neste artigo adotaremos o chamado *ensemble grand-canônico*, que passamos a descrever.

Suponha  $n$  partículas idênticas de massa  $m$  contidas num conjunto  $\Lambda \subset \mathbb{R}^d$ , sendo  $d$  a dimensão do espaço. O conjunto  $\Lambda$  deve ser interpretado como o vaso que encerra a substância que estamos estudando. Para simplificar, considere  $\Lambda$  como sendo o cubo de lado  $L$  dado por  $[-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}]^d$ . Sejam  $p_i \in \mathbb{R}^d$  e  $x_i \in \Lambda$ ,  $i = 1, 2, \dots, n$  respectivamente o momento e a posição da  $i$ -ésima partícula. A interação entre as partículas é especificada através da função hamiltoniana, que dá a a energia mecânica total do sistema de partículas. Na maioria dos casos de interesse, a hamiltoniana é da forma

$$H_n(p_1, \dots, p_n, x_1, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^n \frac{\|p_i\|^2}{2m} + \Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n), \quad (3.1)$$

onde  $\sum_{i=1}^n \frac{\|p_i\|^2}{2m}$  é a energia cinética total e  $\Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n)$  a energia potencial de interação entre as partículas. O caso mais simples, interessante e suficientemente complexo é o de que as partículas interajam em pares com energia dependente somente da distância entre as partículas que formam o par, ou seja,

$$\begin{aligned} \Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n) &= \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n V(\|x_i - x_j\|) \\ &\equiv \sum_{i < j}^n V_{ij}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

onde na última linha da equação introduzimos uma abreviatura para a soma dupla e uma para  $V(\|x_i - x_j\|)$ . A função  $V$  é a energia potencial de interação entre cada par. Suporemos daqui em diante que  $V : I \rightarrow \mathbb{R}$  é uma função contínua, onde  $I \subset [0, \infty)$  é um intervalo. Esta hipótese acomoda a possibilidade fisicamente interessante de que  $V \rightarrow \infty$  no extremo esquerdo de  $I$  (por exemplo, se  $V$  for o potencial eletrostático entre 2 cargas). Mais adiante teremos que especificar outras hipóteses sobre  $V$ .

De um ponto de vista puramente mecânico, o conhecimento da função hamiltoniana fornece um sistema de equações diferenciais (em geral

acopladas) cuja solução descreve o movimento de cada uma das partículas. Em princípio o sistema poderia ser resolvido, sendo a posição e o momento de cada partícula num instante inicial usados como condições iniciais. Portanto, o conhecimento de todas as posições e momenta das partículas especifica completamente o *estado* do sistema. Ao se resolver o sistema estaria determinado de maneira única o movimento de cada uma das partículas em todos os instantes de tempo passados e futuros. Obviamente, este programa é inexecutável para sistemas termodinâmicos, com números de partículas da ordem de  $10^{23}$ .

O ponto de vista da Mecânica Estatística é realizar uma soma sobre todos os estados do sistema, cada estado possuindo um determinado peso estatístico. No caso do ensemble grand-canônico, esta soma sobre os estados é a chamada *função partição grand-canônica*, definida como

$$Z_{\Lambda}(\beta, z) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} \int_{\Lambda^n} \int_{(\mathbb{R}^d)^n} e^{-\beta H_n(p_1, \dots, p_n, x_1, \dots, x_n)} dp dx, \quad (3.3)$$

onde o termo  $n = 0$  no somatório é por convenção igual a 1 e  $dp = dp_1 \dots dp_n$ ,  $dx = dx_1 \dots dx_n$ . Os parâmetros  $\beta$  e  $z$  são

$$\beta = \frac{1}{kT} \quad (3.4)$$

e

$$z = e^{\beta\mu}, \quad (3.5)$$

sendo  $k$  a *constante de Boltzmann*, uma constante física fundamental,  $T > 0$  a *temperatura absoluta* (na escala Kelvin) e  $\mu$  o *potencial químico*, um parâmetro físico relacionado com a densidade do sistema em uma maneira que veremos adiante. O parâmetro  $z$  costuma ser chamado de *fugacidade*.

A partir de  $Z_{\Lambda}$  calculam-se as quantidades

$$p_{\Lambda}(\beta, z) = \frac{1}{\beta|\Lambda|} \log Z_{\Lambda}(\beta, z) \quad (3.6)$$

e

$$\rho_{\Lambda}(\beta, z) = \frac{z}{|\Lambda|} \frac{\partial}{\partial z} \log Z_{\Lambda}(\beta, z), \quad (3.7)$$

onde  $|\Lambda| = L^d$  é o volume de  $\Lambda$ . A pressão  $p(\beta, z)$  e a densidade de partículas  $\rho(\beta, z)$ , número de partículas por unidade de volume, são

definidas respectivamente como o *limite termodinâmico* das quantidades precedentes, isto é,

$$p(\beta, z) = \lim_{L \rightarrow \infty} p_{\Lambda}(\beta, z) \quad (3.8)$$

e

$$\rho(\beta, z) = \lim_{L \rightarrow \infty} \rho_{\Lambda}(\beta, z). \quad (3.9)$$

Pode-se mostrar<sup>2</sup> que toda a termodinâmica de um sistema pode ser obtida dos limites termodinâmicos de (3.6) e (3.7). O ensemble grand-canônico é portanto a prescrição de derivar toda a termodinâmica de um sistema a partir de sua função partição grand-canônica.

Valem aqui algumas palavras sobre o limite termodinâmico. Uma vez que o conjunto  $\Lambda = [-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}]^d$  representa o recipiente que encerra o sistema que estamos estudando, o qual obviamente possui um volume finito, parece estranho que tenhamos que tomar um limite quando  $L \rightarrow \infty$ . Porém o volume de um sistema termodinâmico é muito maior (da ordem de  $10^{30}$  vezes) que o volume ocupado por uma única partícula e o comportamento termodinâmico experimentalmente observado é independente do volume da amostra (por exemplo, a pressão de um gás depende de sua densidade e temperatura, mas não do volume), de forma que é fisicamente razoável que a Termodinâmica apareça a volumes infinitos. De um ponto de vista mais matemático, é interessante notar [6, 13] que os diversos ensembles somente se tornam equivalentes no limite termodinâmico.

Outro motivo matemático independente para justificar a necessidade do limite termodinâmico é que as transições de fase somente podem ser descritas neste limite. De fato, iremos demonstrar mais adiante, ver proposição 4.1, que a função partição grand-canônica é uma função analítica inteira, sendo então inteiras também suas derivadas. Como a "termodinâmica de volume finito" é obtida exatamente da função partição grand-canônica e de suas derivadas, ver (3.6) e (3.7), então todas as "grandezas termodinâmicas a volume finito" são analíticas. Uma transição de fase é caracterizada exatamente por uma não-analiticidade nas grandezas termodinâmicas.<sup>3</sup> Esta não-analiticidade só é possível por-

<sup>2</sup>Consulte para isto a seção sobre o ensemble grand-canônico em qualquer texto de Mecânica Estatística.

<sup>3</sup>Por exemplo, a transição de fase líquido-vapor é caracterizada por ser a pressão da substância em uma temperatura fixada (menor que a chamada temperatura crítica) uma função de sua densidade com derivada descontínua.

tanto no limite termodinâmico, baseada no fato de que o limite de uma seqüência de funções contínuas pode ser descontínuo. Não se pode deixar de notar que este último fato, que poderia ser considerado uma patologia da Análise Matemática, possui então aplicação física, sendo o responsável pela existência das transições de fase no contexto da Mecânica Estatística.

Falamos até agora da necessidade física e matemática de se tomar o limite termodinâmico. É claro porém que, assim como qualquer outro limite, o limite termodinâmico poderia não existir. Como veremos neste artigo, a própria existência do limite termodinâmico é por si só um problema delicado e interessante.

Antes de passar aos casos não-triviais, vejamos o que a prescrição (3.3), (3.6), (3.7) do ensemble grand-canônico nos diz num caso especial bem conhecido. Dizemos que um sistema de partículas é um *gás ideal* se a força de interação entre as partículas for nula. Conseqüentemente, a energia potencial de interação será

$$\Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n) = 0.$$

É possível calcular explicitamente a função partição grand-canônica de um gás ideal. Como  $H_n$  passa a não depender das posições  $x_1, \dots, x_n$ , a integração em cada um dos  $x_i$  dá como resultado um fator  $|\Lambda|$ . A integração nos momenta  $p_1, \dots, p_n$  pode ser feita sempre que  $H_n$  tiver a forma (3.1), bastando usar que, se  $a > 0$ ,

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ay^2} dy = \sqrt{\frac{\pi}{a}}.$$

Daí, tem-se

$$\begin{aligned} Z_{\Lambda}(\beta, z) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} |\Lambda|^n \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{dn/2} \\ &= \exp\left[z |\Lambda| \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{d/2}\right]. \end{aligned}$$

Usando (3.6) e (3.7), chega-se a

$$p_{\Lambda}(\beta, z) = \frac{z}{\beta} \left(\frac{2\pi m}{\beta}\right)^{d/2} \quad (3.10)$$



e

$$\rho_{\Lambda}(\beta, z) = z \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{d/2}. \quad (3.11)$$

Como  $p_{\Lambda}$  e  $\rho_{\Lambda}$  são independentes de  $|\Lambda|$ , o limite termodinâmico  $\lim_{L \rightarrow \infty}$  é aqui trivial:

$$p(\beta, z) = \frac{z}{\beta} \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{d/2} \quad (3.12)$$

$$\rho(\beta, z) = z \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{d/2}. \quad (3.13)$$

A última equação mostra ainda que no caso do gás ideal a fugacidade  $z$  é exatamente proporcional à densidade de partículas.

A equação de estado de uma substância é obtida no ensemble grand-canônico resolvendo-se para  $z$  a equação (3.9), que dá a densidade  $\rho$  em função da fugacidade  $z$  e da temperatura inversa  $\beta$  e substituindo o resultado em (3.8), obtendo-se assim a pressão como função da temperatura e da densidade. No caso do gás ideal, este procedimento com (3.12) e (3.13) conduz à equação de estado

$$p = \frac{\rho}{\beta}, \quad (3.14)$$

que pode ser reescrita em forma mais conhecida usando-se (3.4) e escrevendo a densidade de partículas como

$$\rho = \frac{\text{número de partículas}}{|\Lambda|} = \frac{\nu N_A}{|\Lambda|},$$

onde  $\nu$  é o número de moles da substância e  $N_A$  o número de Avogadro. Obtém-se então

$$p|\Lambda| = \nu RT,$$

forma da equação de estado dos gases ideais que usualmente aparece nos textos básicos de Física, sendo  $R$  a constante universal dos gases dada por  $R = N_A k$ .

#### 4 A hipótese de estabilidade e a analiticidade da função partição.

Conforme vimos na última seção, a existência de limite termodinâmico é trivial no caso do gás ideal. Tal fato é conseqüência de termos podido

calcular exatamente a função partição grand-canônica e de o volume  $|\Lambda|$  ter sido cancelado nas expressões para  $p$  e  $\rho$ .

Caso o nosso sistema não seja um gás ideal, torna-se muito difícil calcular exatamente a função partição<sup>4</sup>, mesmo no caso mais simples de interação entre pares (3.2), caso que consideraremos daqui em diante. De fato, como cada partícula interage com todas as demais, torna-se impossível calcular a integral em uma das posições  $x_i$  separadamente das outras. A integral nos momenta pode ainda ser calculada exatamente como antes, o que nos permite reescrever a função partição grand-canônica como

$$Z_\Lambda(\beta, \lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n Q_\Lambda^{(n)}(\beta), \quad (4.15)$$

onde a variável  $z$  foi trocada por

$$\lambda = z \left( \frac{2\pi m}{\beta} \right)^{d/2} \quad (4.16)$$

e a integral sobre as posições está contida em

$$Q_\Lambda^{(n)}(\beta) = \frac{1}{n!} \int_{\lambda^n} e^{-\beta\Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n)} dx. \quad (4.17)$$

A função  $Q_\Lambda^{(n)}(\beta)$  é conhecida como *função partição canônica* por exercer no formalismo do ensemble canônico papel análogo à função  $Z_\Lambda$  definida em (3.3) no ensemble grand-canônico. A nova variável  $\lambda$ , trivialmente relacionada à fugacidade  $z$  por (4.16) é conhecida como *atividade*.

Sendo difícil (ou impossível) calcular-se  $Q_\Lambda^{(n)}(\beta)$ , resta a questão de saber se continuam existindo os limites termodinâmicos para a pressão e a densidade de partículas. Para isto, será necessário fazer hipóteses sobre a interação  $\Phi^{(n)}$ . A primeira delas é a chamada *hipótese de estabilidade*. De agora em diante suporemos válida a

**Hipótese de Estabilidade:** *Existe uma constante  $B > 0$  tal que  $\forall n \in \mathbb{N}$  e  $\forall x_1, \dots, x_n \in \mathbb{R}^d$  tem-se*

$$\Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n) \geq -nB. \quad (4.18)$$

<sup>4</sup>O cálculo exato da função partição somente foi feito até hoje em alguns casos muito especiais. O mais famoso é o modelo de Ising bidimensional, resolvido por Onsager em 1944.

De um ponto de vista físico, pode-se mostrar que a hipótese acima visa garantir que seja energeticamente desfavorável que todas as partículas colapsem num único ponto, o que não acontece termodinamicamente. É trivial que qualquer interação entre pares (3.2) onde o potencial  $V$  é positivo é estável. Pode-se ver também sem muita dificuldade que uma interação entre pares com o potencial  $V$  tendo transformada de Fourier positiva também é estável. Outros critérios de estabilidade úteis podem ser encontrados em [6, 13].

Há ainda uma outra hipótese sobre  $\Phi^{(n)}$  que faremos mais adiante, mas podemos, usando somente a de estabilidade, estabelecer um primeiro fato importante:

**Proposição 4.1** *Se  $V : I \rightarrow \mathbb{R}$  é uma função contínua, onde  $I \subset [0, \infty)$  é um intervalo, e as energias de interação  $\Phi^{(n)}$  dadas por (3.2) obedecem a hipótese de estabilidade (4.18), então a função partição grand-canônica é uma função inteira de  $\lambda$ . Em outras palavras, a série de potências de  $\lambda$  em (4.15) converge  $\forall \lambda \in \mathbb{C}$ .*

**Prova:** O coeficiente de  $\lambda^n$  em (4.15) é  $Q_{\Lambda}^{(n)}(\beta)$ . Substituindo em sua definição (4.17) a hipótese de estabilidade (4.18), temos

$$Q_{\Lambda}^{(n)}(\beta) \leq \frac{e^{\beta B n}}{n!} \int_{\Lambda^n} dx_1 \dots dx_n = \frac{(e^{\beta B} |\Lambda|)^n}{n!},$$

donde, como  $Q_{\Lambda}^{(n)}(\beta) \geq 0$ , tem-se

$$|Q_{\Lambda}^{(n)}(\beta)| \leq \frac{(e^{\beta B} |\Lambda|)^n}{n!}.$$

O lado direito na última desigualdade é o coeficiente de  $\lambda^n$  na série para  $\exp[\lambda e^{\beta B} |\Lambda|]$ . Como esta última série possui raio de convergência infinito, então também a série para  $Z_{\Lambda}(\beta, \lambda)$  terá também raio de convergência infinito.  $\square$

A proposição 4.1 possui a importância de garantir que a função partição grand-canônica, da qual todo o formalismo depende, está bem definida. Servirá também, mais adiante, para justificar a convergência de outras séries de potências. Não serve porém para afirmar nada sobre o limite termodinâmico, já que a própria cota que permite afirmar a convergência da série (4.15) diverge no limite termodinâmico.

## 5 A expansão de Mayer.

Vamos descrever agora aquele que parece ter sido o primeiro método sistemático para tratar no ensemble grand-canônico um sistema de partículas com interação entre pares. Neste caso, tem-se

$$Z_{\Lambda}(\beta, \lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \int_{\Lambda^n} \prod_{i < j}^n e^{-\beta V_{ij}} dx_1 \dots dx_n,$$

onde  $\prod_{i < j}^n$  significa  $\prod_{i=1}^{n-1} \prod_{j=i+1}^n$  e a abreviatura  $V_{ij}$  foi introduzida em (3.2). A idéia agora é definir

$$f_{ij} = e^{-\beta V_{ij}} - 1, \quad (5.19)$$

de forma que o produto  $\prod_{i < j}^n e^{-\beta V_{ij}}$  se torna  $\prod_{i < j}^n (1 + f_{ij})$ , o qual pode ser expandido como uma soma de  $2^{\frac{1}{2}n(n-1)}$  parcelas. Por exemplo, para  $n = 3$ , tem-se

$$\begin{aligned} \prod_{i < j}^3 (1 + f_{ij}) &= (1 + f_{12})(1 + f_{13})(1 + f_{23}) \\ &= 1 + f_{12} + f_{13} + f_{23} + f_{12}f_{13} + f_{12}f_{23} \\ &\quad + f_{13}f_{23} + f_{12}f_{13}f_{23}. \end{aligned} \quad (5.20)$$

A cada parcela da expansão de  $\prod_{i < j}^n (1 + f_{ij})$  associa-se de maneira biunívoca um *grafo de Mayer com vértices*  $\{1, 2, \dots, n\}$ . Um tal grafo é definido como um conjunto de vértices numerados  $1, 2, \dots, n$  e linhas não-orientadas ligando estes vértices segundo a regra de que *entre cada par de vértices pode existir uma única linha, ou então não existir linha alguma*. Se houver alguma linha ligando o vértice  $i$  ao vértice  $j$ , ela representará um fator  $f_{ij}$ . A cada grafo associa-se o produto dos fatores  $f_{ij}$  correspondentes a todas as suas linhas. Desta forma,  $\prod_{i < j}^n (1 + f_{ij})$  pode ser pictoricamente representado como uma soma de grafos de Mayer. Como exemplo, mostramos na figura 1 os grafos de Mayer que representam os termos de  $\prod_{i < j}^3 (1 + f_{ij})$  na mesma ordem em que aparecem em (5.20).

Como se vê deste exemplo, os grafos podem ser conexos ou desconexos. Um grafo é dito conexo caso seja possível de qualquer vértice escolhido sobre o grafo alcançar qualquer outro vértice por algum caminho

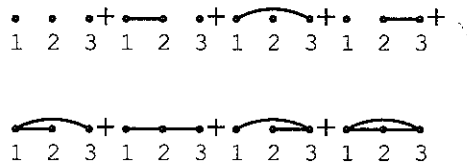


Figura 1: A expansão em grafos de Mayer de  $\prod_{i < j}^3 (1 + f_{ij})$ .

constituído unicamente por linhas do grafo. Por exemplo, dos grafos da figura 1 são conexos somente os últimos quatro.

Se definirmos o valor  $\text{Val}_\Lambda(g)$  do grafo  $g$  como sendo a integral em  $\Lambda^n$  nas variáveis  $x_1, \dots, x_n$  do produto dos fatores  $f_{ij}$  relativos às linhas de  $g$ , temos então

$$Z_\Lambda(\beta, \lambda) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \sum_{g \in \mathcal{G}_n} \text{Val}_\Lambda(g), \quad (5.21)$$

onde  $\mathcal{G}_n$  é definido como sendo o conjunto de todos os grafos de Mayer com vértices  $\{1, 2, \dots, n\}$  e o termo  $n = 0$  é convencionalmente igual a 1.

Como as quantidades  $p_\Lambda$  e  $\rho_\Lambda$  que nos interessam são obtidas a partir de  $\log Z_\Lambda$ , precisamos conseguir uma expressão para esta quantidade em termos de grafos de Mayer. Já que  $Z_\Lambda(\beta, 0) = 1$  e, pela Proposição 4.1,  $Z_\Lambda$  é analítica, então  $Z_\Lambda(\beta, \lambda)$  será positivo em alguma vizinhança de  $\lambda = 0$ . Nesta vizinhança,  $\log Z_\Lambda$  poderá portanto ser expresso como série de potências de  $\lambda$ . Os coeficientes desta série podem ser obtidos substituindo-se a série de potências  $x = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \sum_{g \in \mathcal{G}_n} \text{Val}_\Lambda(g)$  em  $\log(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \dots$ . O resultado desta substituição pode ser descrito em termos de grafos de Mayer:

**Proposição 5.1** *Se o conjunto de todos os grafos de Mayer conexos com vértices  $\{1, 2, \dots, n\}$  é denotado  $\mathcal{G}_n^C$ , então*

$$\log Z_\Lambda(\beta, \lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \sum_{g \in \mathcal{G}_n^C} \text{Val}_\Lambda(g). \quad (5.22)$$

*Ou seja, a tomada do logaritmo elimina da expressão (5.21) os termos relativos a grafos desconexos.*

Iremos omitir a demonstração desta proposição. O leitor deve verificar que um grafo desconexo pode ser encarado como o produto de suas componentes conexas e verificar que nas primeiras ordens da série obtida por substituição da série do logaritmo na série da função partição grand-canônica os grafos desconexos são exatamente cancelados. Este fato acontece em todas as ordens na série para  $\log Z_\Lambda$ , como pode ser demonstrado com um argumento combinatório. A demonstração pode ser encontrada em [9], capítulo 14.

Usando (3.6) e a Proposição 5.1, temos

$$\begin{aligned} p_\Lambda(\beta, \lambda) &= \frac{1}{\beta^{|\Lambda|}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\lambda^n}{n!} \sum_{g \in \mathcal{G}_n^C} \text{Val}_\Lambda(g) \\ &\equiv \sum_{n=1}^{\infty} b_{\Lambda n} \lambda^n, \end{aligned} \quad (5.23)$$

onde  $b_{\Lambda n}$  são dados por

$$b_{\Lambda n} = \sum_{g \in \mathcal{G}_n^C} b_{\Lambda n}(g)$$

com

$$b_{\Lambda n}(g) = \frac{1}{\beta^{|\Lambda|} n!} \text{Val}_\Lambda(g).$$

Para referência futura, convém enfatizar que a positividade de  $Z_\Lambda(\beta, 0)$  e a Proposição 4.1 *garantem* que a série (5.23) acima converge numa vizinhança de  $\lambda = 0$ . O tamanho desta vizinhança em princípio pode depender de  $\Lambda$  e pode tender a zero quando  $|\Lambda| \rightarrow \infty$ , de forma que a Proposição 5.1 garante a existência de uma série convergente para  $p_\Lambda$  e  $\rho_\Lambda$ , *mas não para os limites termodinâmicos destas quantidades.*

## 6 Limite termodinâmico e a expansão de Mayer

Podemos agora, no caso presente de interação estável entre pares de partículas, voltar à questão da existência de limite termodinâmico, subdividindo-a em 2 problemas:

(i) *Existência de limite termodinâmico dos coeficientes da série (5.23), ou seja, existência de*

$$b_n = \lim_{L \rightarrow \infty} b_{\Lambda n};$$

(ii) *Convergência da série*

$$p(\beta, \lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \lambda^n. \quad (6.24)$$

O problema (i) é mais fácil, porém precisa ser analisado e, para que seja resolvido positivamente, mais condições sobre o potencial  $V$  estipuladas. De fato, para cada  $L$  finito os  $b_{\Lambda n}(g)$  estão bem definidos, sendo dados por integrais complicadas, porém bem comportadas. Quando  $L \rightarrow \infty$  as integrais tornam-se integrais impróprias que precisam de condições sobre  $V$  para que converjam. Como cada  $b_{\Lambda n}$  é soma de um número finito (que pode ser grande, mas é independente de  $\Lambda$ ) de contribuições de grafos  $b_{\Lambda n}(g)$ , basta portanto que garantamos a existência de  $\lim_{L \rightarrow \infty} b_{\Lambda n}(g)$  para cada  $g \in \mathcal{G}_n^C$  e  $\forall n \in \mathbb{N}$  para que o problema (i) seja resolvido.

Iremos mostrar em seguida que uma segunda hipótese sobre a interação suficiente para garantir a convergência das integrais impróprias é:

**Hipótese de Integrabilidade:**

$$\int_{\mathbb{R}^d} |V(\|x\|)| dx < \infty. \quad (6.25)$$

Tal hipótese requer que o potencial de interação entre 2 partículas decresça a zero rápido o suficiente quando a distância entre as partículas tende a infinito. Matematicamente, veremos que ela garante, junto com a hipótese de estabilidade já mencionada, a existência do limite termodinâmico dos coeficientes da série de Mayer para a pressão, como veremos na próxima proposição.

**Proposição 6.1** *Se a energia de interação  $\Phi^{(n)}$  satisfaz as hipóteses da Proposição 4.1 e também a hipótese de integrabilidade, então para cada  $g \in \mathcal{G}_n^C$  a integral imprópria que define  $b_n(g) = \lim_{L \rightarrow \infty} b_{\Lambda n}(g)$  converge absolutamente. Além do mais, existe constante  $C > 0$  tal que*

$$|b_n(g)| < \frac{1}{\beta n!} C^{l(g)}, \quad (6.26)$$

onde  $l(g)$  é o número de linhas do grafo  $g$ .

**Prova:** Denotando  $(i, j)$  uma linha genérica em  $g$  ligando os vértices  $i$  e  $j$ , temos

$$b_{\Lambda n}(g) = \frac{1}{\beta n! |\Lambda|} \int_{\Lambda^n} \prod_{(i,j) \in g} f_{ij} dx_1 \dots dx_n,$$

donde

$$|b_{\Lambda n}(g)| \leq \frac{1}{\beta n! |\Lambda|} \int_{\Lambda^n} \prod_{(i,j) \in g} |f_{ij}| dx_1 \dots dx_n.$$

A integral do lado direito da desigualdade acima é uma função monótona não-decrescente de  $L$ . Mostraremos que é limitada quando  $L \rightarrow \infty$ , o que demonstra a convergência absoluta da integral imprópria que define  $b_n(g)$ .

Como  $g$  é conexo, então possui algum subgrafo  $g'$  (não necessariamente único) que ainda conecte todos os vértices, mas que é mínimo, no sentido de que qualquer sub-grafo  $g''$  propriamente contido em  $g'$  é necessariamente desconexo. O produto no lado direito da última integral pode ser então separado em um produto sobre as linhas de  $g'$  multiplicado pelo produto sobre as linhas de  $g$  que não estão em  $g'$ :

$$|b_{\Lambda n}(g)| \leq \frac{1}{\beta n! |\Lambda|} \int_{\Lambda^n} \prod_{(i,j) \in g'} |f_{ij}| \prod_{(i,j) \in g \setminus g'} |f_{ij}| dx_1 \dots dx_n.$$

Pode-se ver da continuidade de  $V$  e da hipótese de estabilidade que  $V$  não pode tender a  $-\infty$  em ponto algum<sup>5</sup>. Portanto, como  $\beta > 0$ , vê-se que  $M \equiv \sup_{x \in \mathbb{R}^d} |e^{-\beta V(\|x\|)} - 1|$  é finito. Se limitamos por  $M$  a contribuição de cada uma das linhas em  $g \setminus g'$ , tem-se então

$$|b_{\Lambda n}(g)| \leq \frac{1}{\beta n! |\Lambda|} M^{l(g) - l(g')} \int_{\Lambda^n} \prod_{(i,j) \in g'} |f_{ij}| dx_1 \dots dx_n.$$

Na integral acima temos  $n$  variáveis de integração e  $n - 1$  fatores  $f_{ij}$ , pois  $g'$  tem obrigatoriamente  $n - 1$  linhas. Os fatores  $|f_{ij}|$  misturam porém as variáveis de uma maneira complicada. Podemos conseguir

<sup>5</sup>Caso acontecesse que  $V(r) \rightarrow -\infty$  quando  $r \rightarrow r_0$ , uma configuração com 2 partículas colocadas a distância  $d$  violaria a hipótese de estabilidade, bastando para isto fazer  $d$  próximo o suficiente de  $r_0$ .



uma cota para a integral se realizarmos uma mudança de variáveis como explicamos a seguir.

Tome um vértice  $v_1$  na extremidade de  $g'$ , ou seja, um vértice  $v_1$  que esteja conectado a somente um outro vértice, denotado  $v_2$ . Defina  $x'_1 = x_{v_1}$  e  $x'_2 = x_{v_2} - x_{v_1}$ . Em seguida, chame  $v_3$  a um dos vértices distintos de  $v_1$  conectado a  $v_2$  e defina  $x'_3 = x_{v_3} - x_{v_2}$  e continue o procedimento definindo novas variáveis "ao longo das linhas de  $g'$ " até esgotar todos os vértices.

Por exemplo, se  $g'$  for o grafo na figura 2, então as novas variáveis podem ser  $x'_1 = x_2$ ,  $x'_2 = x_3 - x_2$ ,  $x'_3 = x_1 - x_3$ ,  $x'_4 = x_4 - x_1$ ,  $x'_5 = x_5 - x_3$ .

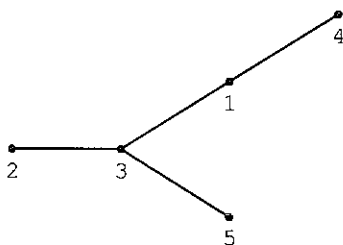


Figura 2: Um exemplo da mudança de variáveis.

Um breve cálculo mostra que o valor absoluto do determinante jacobiano de uma tal mudança de variáveis é sempre igual a 1.

Com esta mudança, o integrando torna-se um produto de funções, cada uma dependendo de somente uma das variáveis  $x'_2, \dots, x'_n$  e independente de  $x'_1$ . Podemos integrar esta variável, obtendo daí um fator  $|\Lambda|$  que cancela um outro fator igual no denominador. Ficamos assim com

$$|b_{\Lambda n}(g)| \leq \frac{1}{\beta n!} M^{l(g)-l(g')} \int_{\Lambda'} \prod_{i=2}^n |e^{-\beta V(\|x'_i\|)} - 1| dx'_2 \dots dx'_n,$$

onde  $\Lambda'$  é a região de integração nas novas variáveis  $x'_2, \dots, x'_n$ . Podemos agora majorar a última integral pela integral da mesma função em  $\mathbb{R}^{d(n-1)}$ , o que termina de desacoplar as variáveis  $x'_2, \dots, x'_n$ . Obtemos portanto

$$|b_{\Lambda n}(g)| \leq \frac{1}{\beta n!} M^{l(g)-l(g')} \left[ \int_{\mathbb{R}^d} |e^{-\beta V(\|y\|)} - 1| dy \right]^{n-1},$$

onde a última integral é finita, como consequência da hipótese da integrabilidade<sup>6</sup>. Chamando  $M' = \int_{\mathbb{R}^d} |e^{-\beta V(\|y\|)} - 1| dy$ , obtemos

$$|b_{\Lambda n}(g)| < \frac{1}{\beta n!} M^{l(g)-l(g')} M^{u(g')},$$

demonstrando a existência de limite termodinâmico para  $b_{\Lambda n}(g)$ . Tomando  $C = \max\{M, M'\}$ , obtemos a estimativa (6.26).  $\square$

Apesar de a Proposição 6.1 resolver de maneira positiva o problema (i) de existência de limite termodinâmico para os coeficientes da série de Mayer, o próprio método utilizado de uma certa forma dificulta a solução do problema (ii) de convergência da série. De fato, para que a série (6.24) possua raio de convergência não-nulo, é necessário que exista  $D > 0$  tal que  $|b_n| < D^n$ . Caso contrário, ter-se-ia  $\limsup_{n \rightarrow \infty} \sqrt[n]{|b_n|} = +\infty$  e o raio de convergência seria nulo. Como  $l(g) \leq \frac{1}{2}n(n-1)$ , a estimativa (6.26) acaba levando a um resultado desfavorável para cada grafo:

$$|b_n(g)| < \frac{C^{\frac{1}{2}n(n-1)}}{\beta n!}.$$

Este é ainda piorado quando nos lembramos que para obter  $b_n$  temos também que somar as contribuições de todos os grafos conexos com vértices  $\{1, 2, \dots, n\}$ . Como não temos controle sobre os sinais das contribuições dos grafos, o melhor que conseguimos é portanto

$$|b_n| < \frac{C^{\frac{1}{2}n(n-1)}}{\beta n!} \#(\mathcal{G}_n^C),$$

onde  $\#(\mathcal{G}_n^C)$  designa o número de elementos de  $\mathcal{G}_n^C$ . Embora não conheçamos o número exato destes grafos, sabemos que o número de elementos de  $\mathcal{G}_n$  é  $2^{\frac{1}{2}n(n-1)}$ , que é portanto uma cota superior para  $\#(\mathcal{G}_n^C)$ . Suspeitamos que esta cota é assintoticamente ótima, já que à medida que  $n$  cresce, é comparativamente mais difícil que um grafo seja desconexo.

<sup>6</sup>De modo informal, quando  $\|y\| \rightarrow \infty$  tem-se  $|V(\|y\|)|$  pequeno, portanto vale a aproximação  $e^{-\beta V(\|y\|)} \approx 1 - \beta V(\|y\|)$  e a hipótese de integrabilidade garante a finitude da integral. O leitor deve procurar uma demonstração formal para isto através de uma desigualdade para  $|e^{-\beta V(\|y\|)} - 1|$  válida para  $\|y\|$  suficientemente grande.

O resultado do parágrafo anterior indica portanto que, mesmo que se conseguisse melhorar a estimativa da contribuição de cada grafo, obtendo por exemplo algo do tipo  $|b_n(g)| < C^n$ , o grande número de grafos de Mayer conexos acabaria atrapalhando a estimativa para  $b_n$  e dificultando a demonstração da convergência de (6.24).

Estamos diante de um problema típico da Mecânica Estatística, conhecido como o problema da competição energia - entropia. A estimativa dos  $b_n(g)$  envolve as hipóteses de estabilidade e integrabilidade da energia de interação e é portanto aquilo que se chama a *parte de energia* do problema (ii). Por outro lado, a questão do número de grafos de Mayer a se somar para obter os coeficientes  $b_n$  é puramente combinatória, independente da energia de interação, e é conhecida como a *parte de entropia* do problema. A palavra entropia é utilizada aqui num senso metafórico de desordem: quanto maior o número de grafos a somar, maior a entropia.

Para resolver o problema (ii) precisamos de um método que combine uma estimativa de energia boa sem que a parte de entropia seja ruim. Como custo a pagar por uma estimativa de energia não muito complicada na Proposição 6.1, acabamos com uma estimativa de entropia ruim. Apesar do resultado negativo até aqui alcançado, tem-se o seguinte

**Teorema 1** *Se a interação é somente entre pares de partículas e é estável, a energia potencial  $V$  obedece à hipótese de integrabilidade e  $\|V\|_1$  denota, como de costume,  $\int_{\mathbb{R}^d} |V(\|x\|)| dx$ , então a série de Mayer*

$$p(\beta, \lambda) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \lambda^n$$

*converge se  $\beta|\lambda| < \frac{1}{e^{\beta B} + 1 \|V\|_1}$ , ou seja, para temperaturas  $T = \frac{1}{k\beta}$  altas e/ou atividade  $\lambda$  pequena.*

A demonstração de tal resultado envolve cotas de energia mais cuidadosas do que as que obtivemos até agora, de forma a evitar a produção de entropia demais. Dedicaremos a esta demonstração o restante deste artigo. Antes porém de passar a esta tarefa, terminemos esta seção explicando o significado físico da atividade  $\lambda$  e portanto a interpretação física da condição de  $\lambda$  pequeno no enunciado do teorema. Como o potencial químico  $\mu$  está relacionado a  $\lambda$  por (4.16), obteremos também a relação entre potencial químico e densidade, conforme prometido anteriormente.

Lembremo-nos de que a densidade de partículas de nossa substância é, como a pressão, dada por uma série de potências de  $\lambda$ . Usando a definição (3.7) da densidade em termos do logaritmo da função partição grand-canônica e escrevendo este logaritmo em termos da série de Mayer para a pressão, é fácil ver que

$$\rho_{\Lambda}(\beta, \lambda) = \beta \sum_{n=1}^{\infty} n b_{\Lambda n} \lambda^n,$$

donde segue que a Proposição 6.1 acaba demonstrando também a existência do limite termodinâmico para os coeficientes da série para a densidade  $\rho$  em potências de  $\lambda$ . Mais que isto, como  $\limsup \sqrt[n]{|b_n|} = \limsup \sqrt[n]{|n b_n|}$ , então o raio de convergência da série  $\rho(\beta, \lambda) = \beta \sum_{n=1}^{\infty} n b_n \lambda^n$  é exatamente o mesmo raio de convergência da série para a pressão e portanto o teorema 1 mostra também a existência de limite termodinâmico para a densidade.

Voltando-se à definição (3.3) da função partição grand-canônica, vê-se que, como o hamiltoniano de uma única partícula é somente a energia cinética desta (que não tem outras partículas com as quais interagir), o coeficiente  $b_1$  é sempre independente da interação e portanto igual ao coeficiente  $b_1$  do gás ideal, ou seja,  $b_1 = \frac{1}{\beta}$ , conforme (3.12). As séries de Mayer para pressão e densidade começam portanto com os termos relativos ao gás ideal

$$\begin{aligned} p(\beta, \lambda) &= \frac{1}{\beta} \lambda + O(\lambda^2) \\ \rho(\beta, \lambda) &= \lambda + O(\lambda^2), \end{aligned}$$

de forma que se pode afirmar que a série de Mayer é uma série de correções ao gás ideal. Em particular, a última destas equações diz que a densidade de partículas  $\rho$  é aproximadamente igual à atividade quando esta é suficientemente pequena, o que dá uma interpretação física à atividade  $\lambda$ .<sup>7</sup>

O resultado do teorema diz portanto que a série de Mayer converge para altas temperaturas e/ou baixas densidades, que é o que se deve esperar fisicamente: a série de correções ao gás ideal converge exatamente

<sup>7</sup>Resolvendo-se a última equação para  $\lambda$  como série de potências de  $\rho$  e substituindo-a na série para a pressão, elimina-se a atividade e obtém-se a pressão como série de potências da densidade. Esta série é conhecida como *expansão do virial*.

na região física em que se pode esperar que um sistema seja próximo a um gás ideal. De fato, se a temperatura é alta, então a energia cinética média das partículas é muito maior que a energia potencial de interação e se a densidade é baixa, as distâncias médias entre partículas são grandes e portanto a energia potencial de interação é pequena. Em ambos os casos podemos desprezar a interação entre as partículas, de forma que um sistema a altas temperaturas ou baixas densidades deve ser aproximadamente um gás ideal.

Note-se ainda que o teorema 1 dá uma estimativa superior finita para o raio de convergência da série de Mayer. Pode acontecer que o raio de convergência da série seja infinito, mas é também típico que o raio de convergência seja finito, o que sinaliza uma singularidade da pressão como função da variável complexa  $\lambda$ , portanto uma transição de fase.

## 7 A energia de interação com parâmetros de acoplamento.

Iniciamos aqui um novo formalismo para escrever os coeficientes  $b_{\Lambda n}$  da série de Mayer para a pressão. Este nos possibilitará uma melhor estimativa de entropia e, conseqüentemente, a demonstração do teorema 1.

Para começar, definimos a função *energia de interação com parâmetros de acoplamento*:

$$\Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n; s_1, \dots, s_{n-1}) = \sum_{i < j}^n s_i s_{i+1} \dots s_{j-1} V_{ij}. \quad (7.27)$$

É claro que função energia de interação usual (3.2) é o caso particular

$$\Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n) = \Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n; 1, \dots, 1). \quad (7.28)$$

Os parâmetros  $s_1, \dots, s_{n-1}$ , com  $0 \leq s_i \leq 1$ , são chamados parâmetros de acoplamento. De fato, quando são todos iguais a 1 a energia usual é recuperada, mas quando um deles é nulo obtém-se um desacoplamento entre as partículas, como mostrado na seguinte

### Proposição 7.1

$$\begin{aligned} \Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n; s_1, \dots, s_{k-1}, 0, s_{k+1}, \dots, s_{n-1}) \\ = \Phi^{(k)}(x_1, \dots, x_k; s_1, \dots, s_{k-1}) \\ + \Phi^{(n-k)}(x_{k+1}, \dots, x_n; s_{k+1}, \dots, s_{n-1}). \end{aligned} \quad (7.29)$$

Convencionando-se que  $\Phi^{(1)}(x_1) = 0$ , o resultado vale também se  $k = 1$ .

**Prova:** Basta usar a definição (7.27).  $\square$

Uma outra propriedade da energia de interação com fatores de acoplamento é a sua estabilidade, se a energia de interação sem parâmetros de acoplamento é estável. Esta propriedade será usada mais adiante na seção 9 em uma das cotas que levará à demonstração do teorema 1.

**Proposição 7.2** *Se os fatores de acoplamento  $s_i$  são todos tais que  $0 \leq s_i \leq 1$  e a energia de interação obedece a hipótese de estabilidade, então a energia com fatores de acoplamento também a obedecerá (com a mesma constante  $B$ ).*

**Prova:** Defina para  $k < n$

$$\phi_k^{(n)}(x_1, \dots, x_n; s_1, \dots, s_k) = \Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n; s_1, \dots, s_k, 1, \dots, 1).$$

Iremos provar por indução em  $k$  que  $\phi_k^{(n)}(x_1, \dots, x_n; s_1, \dots, s_k) \geq -nB$   $\forall k < n$ . A proposição segue então do caso  $k = n - 1$  deste resultado.

Se  $k = 1$ , temos

$$\begin{aligned} \phi_1^{(n)}(x_1, \dots, x_n; s_1) &= s_1 \sum_{j=2}^n V_{1j} + \sum_{2 \leq i < j}^n V_{ij} \\ &= s_1 \sum_{j=2}^n V_{1j} + s_1 \sum_{2 \leq i < j}^n V_{ij} + (1 - s_1) \sum_{2 \leq i < j}^n V_{ij} \\ &= s_1 \Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n) + (1 - s_1) \Phi^{(n-1)}(x_2, \dots, x_n) \\ &\geq s_1(-nB) + (1 - s_1)(-(n-1)B) \geq -nB, \end{aligned}$$

onde usamos que tanto  $s_1$  quanto  $1 - s_1$  são não-negativos se  $0 \leq s_1 \leq 1$ . Isto prova o resultado para  $k = 1$ .

Suponha agora que  $\phi_k^{(n)}(x_1, \dots, x_n; s_1, \dots, s_k) \geq -nB$  para  $k = 1, 2, \dots, p < \hat{n} - 1$ . Vamos mostrar que vale  $\phi_{p+1}^{(n)}(x_1, \dots, x_n; s_1, \dots, s_{p+1}) \geq -nB$ . De fato,

$$\begin{aligned} \phi_{p+1}^{(n)}(x_1, \dots, x_n; s_1, \dots, s_{p+1}) &= \phi_p^{(p+1)}(x_1, \dots, x_{p+1}; s_1, \dots, s_p) \\ &+ \sum_{i=1}^{p+1} \sum_{j=p+2}^n s_i s_{i+1} \dots s_{p+1} V_{ij} + \Phi^{(n-p-1)}(x_{p+2}, \dots, x_n). \end{aligned}$$

Esta expressão pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} &= s_{p+1} \left\{ \phi_p^{(p+1)}(x_1, \dots, x_{p+1}; s_1, \dots, s_p) + \sum_{i=1}^{p+1} \sum_{j=p+2}^n s_i s_{i+1} \dots s_p V_{ij} \right. \\ &\quad \left. + \Phi^{(n-p-1)}(x_{p+2}, \dots, x_n) \right\} \\ &+ (1 - s_{p+1}) \left\{ \phi_p^{(p+1)}(x_1, \dots, x_{p+1}; s_1, \dots, s_p) \right. \\ &\quad \left. + \Phi^{(n-p-1)}(x_{p+2}, \dots, x_n) \right\} \end{aligned}$$

que é também igual a

$$\begin{aligned} &s_{p+1} \phi_p^{(n)}(x_1, \dots, x_n; s_1, \dots, s_p) \\ &+ (1 - s_{p+1}) \phi_p^{(p+1)}(x_1, \dots, x_{p+1}; s_1, \dots, s_p) \\ &+ (1 - s_{p+1}) \Phi^{(n-p-1)}(x_{p+2}, \dots, x_n) \\ &\geq s_{p+1}(-nB) + (1 - s_{p+1})[-(p+1)B - (n-p-1)B] = -nB, \end{aligned}$$

onde na última desigualdade usamos 2 vezes a hipótese de indução e uma vez a hipótese de estabilidade.  $\square$

## 8 A expansão em árvores.

Continuando na estrada que nos levará à demonstração do teorema 1, iremos aqui reescrever os coeficientes  $b_{\Lambda n}$  da série de Mayer para a pressão em termos de um novo tipo de grafo, os chamados *grafos árvore*. Com a nova expressão para os  $b_{\Lambda n}$  em termos das árvores, obteremos de novo a

prova da existência de limite termodinâmico para os  $b_{\Lambda_n}$  mas, mais ainda, devido a um melhor controle da entropia, obteremos na seção 9 cota para os  $b_n$  do tipo  $|b_n| < C^n$ , da qual segue diretamente a convergência da série de Mayer no limite termodinâmico.

Começamos pela definição dos grafos árvore. Daremos uma definição indutiva:

- A única árvore com vértice  $\{1\}$  é



Figura 3: A única árvore com vértice  $\{1\}$ .

- A única árvore com vértices  $\{1, 2\}$  é

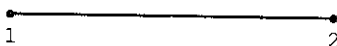


Figura 4: A única árvore com vértices  $\{1, 2\}$ .

- Dada uma árvore com vértices  $\{1, 2, \dots, n\}$ , obtêm-se a partir dela  $n$  árvores distintas com vértices  $\{1, 2, \dots, n+1\}$ . Cada uma destas árvores é obtida ligando com uma linha o vértice  $n+1$  a um dos vértices precedentes.

Assim, por exemplo, obtemos as duas únicas árvores com vértices  $\{1, 2, 3\}$  a partir da árvore com vértices  $\{1, 2\}$ :

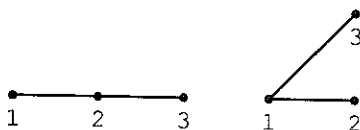


Figura 5: As duas árvores com vértices  $\{1, 2, 3\}$ .

Existem portanto exatamente  $(n-1)!$  árvores distintas com vértices  $\{1, 2, \dots, n\}$ . Cada árvore  $t$  com vértices  $\{1, 2, \dots, n\}$  é especificada por



uma função  $\eta_t : \{2, 3, \dots, n\} \rightarrow \{1, 2, \dots, n-1\}$  definida como

$$\begin{aligned} \eta_t(v) &= \text{predecessor do vértice } v \text{ em } t \\ &= \text{único vértice } v' < v \text{ ligado a } v \text{ por uma linha da} \\ &\quad \text{árvore.} \end{aligned}$$

Por exemplo, se  $t$  é a árvore abaixo,

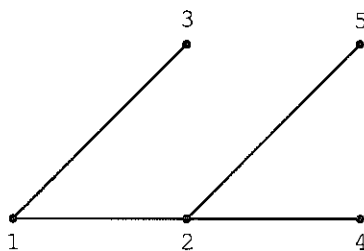


Figura 6: Um exemplo de árvore e predecessores.

então  $\eta_t(2) = 1$ ,  $\eta_t(3) = 1$ ,  $\eta_t(4) = 2$  e  $\eta_t(5) = 2$ .

Tendo definido as árvores, vejamos agora como aparecem em nosso formalismo. Primeiramente, definimos a função partição canônica com parâmetros de acoplamento da maneira óbvia, ou seja,

$$Q_{\Lambda}^{(n)}(\beta; s_1, \dots, s_{n-1}) = \frac{1}{n!} \int_{\Lambda^n} e^{-\beta \Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n; s_1, \dots, s_{n-1})} dx. \quad (8.30)$$

A função partição canônica (4.17) é obviamente recuperada fazendo todos os parâmetros de acoplamento iguais a 1. Vamos agora obter uma expansão para  $Q_{\Lambda}^{(n)}(\beta)$  usando sucessivamente a seguinte reformulação do teorema fundamental do Cálculo: se  $f : [0, 1] \rightarrow \mathbb{R}$  é de classe  $C^1$ , então  $f(1) = f(0) + \int_0^1 f'(s) ds$ .

Começamos com

$$\begin{aligned} Q_{\Lambda}^{(n)}(\beta) &= Q_{\Lambda}^{(n)}(\beta; 1, \dots, 1) = Q_{\Lambda}^{(n)}(\beta; 0, 1, \dots, 1) \\ &+ \int_0^1 \frac{\partial}{\partial s_1} Q_{\Lambda}^{(n)}(\beta; s_1, 1, \dots, 1) ds_1. \end{aligned} \quad (8.31)$$

Utilizando a Proposição 7.1, a primeira parcela vira

$$Q_{\Lambda}^{(n)}(\beta; 0, 1, \dots, 1)$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{n!} \int_{\Lambda^n} e^{-\beta(\Phi^{(1)}(x_1) + \Phi^{(n-1)}(x_2, \dots, x_n; 1, \dots, 1))} dx_1 \dots dx_n \\
&= \frac{1}{n!} \int_{\Lambda^n} e^{-\beta\Phi^{(n-1)}(x_2, \dots, x_n)} dx_1 \dots dx_n = \frac{|\Lambda|}{n} Q_{\Lambda}^{(n-1)}(\beta),
\end{aligned}$$

onde usamos que  $\Phi^{(1)}(x_1) = 0$  e a propriedade (7.28). O fator  $|\Lambda|$  veio da integração da variável  $x_1$ .

Utilizando as definições de  $Q_{\Lambda}^{(n)}$  e  $\Phi^{(n)}$  com parâmetros de acoplamento, vem

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial s_1} Q_{\Lambda}^{(n)}(\beta; s_1, 1, \dots, 1) \\
&= \frac{1}{n!} \int_{\Lambda^n} \frac{\partial}{\partial s_1} e^{-\beta\Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n; s_1, 1, \dots, 1)} dx_1 \dots dx_n \\
&= \frac{-\beta}{n!} \sum_{j=2}^n \int_{\Lambda^n} V_{1,j} e^{-\beta\Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n; s_1, 1, \dots, 1)} dx_1 \dots dx_n \\
&= \frac{-\beta}{n(n-2)!} \int_{\Lambda^n} V_{12} e^{-\beta\Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n; s_1, 1, \dots, 1)} dx_1 \dots dx_n,
\end{aligned}$$

onde a última igualdade foi obtida usando que todas as integrais a serem somadas são iguais e usando aquela com  $j = 2$  para representar as demais.

Substituindo os dois últimos resultados em (8.31), vem

$$\begin{aligned}
Q_{\Lambda}^{(n)}(\beta) &= \frac{|\Lambda|}{n} Q_{\Lambda}^{(n-1)}(\beta) \\
&\quad + \frac{-\beta}{n(n-2)!} \int_0^1 \int_{\Lambda^n} V_{12} e^{-\beta\Phi^{(n)}(\mathbf{x}_n; s_1, \mathbf{1}_n)} d\mathbf{x}_n ds_1, \quad (8.32)
\end{aligned}$$

onde  $\mathbf{x}_n = (x_1, \dots, x_n)$ ,  $d\mathbf{x}_n = dx_1, \dots, dx_n$  e  $\mathbf{1}_n = (1, \dots, 1)$

Com isto, completamos um passo do procedimento indutivo. Como ainda não é possível reconhecer bem aonde iremos chegar, façamos mais um passo antes de descrever o resultado geral.

A última parcela do lado direito da última equação pode ser reescrita, usando de novo o teorema fundamental do Cálculo, como

$$\frac{-\beta}{n(n-2)!} \int_0^1 \int_{\Lambda^n} V_{12} e^{-\beta\Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n; s_1, 0, 1, \dots, 1)} dx_1 \dots dx_n ds_1$$

$$+ \frac{-\beta}{n(n-2)!} \int_0^1 \int_0^1 \int_{\Lambda^n} V_{12} \frac{\partial}{\partial s_2} e^{-\beta\Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n; s_1, s_2, 1, \dots, 1)} dx_1 \dots dx_n ds_1 ds_2. \quad (8.33)$$

Usando novamente a Proposição 7.1 e as definições de  $Q_\Lambda^{(n)}$  e  $\Phi^{(n)}$  com parâmetros de acoplamento, obtemos que a soma acima vale

$$\left[ \frac{-\beta}{n} \int_0^1 \int_{\Lambda^2} V_{12} e^{-\beta\Phi^{(2)}(x_1, x_2; s_1)} dx_1 dx_2 ds_1 \right] Q_\Lambda^{(n-2)}(\beta) + \frac{(-\beta)^2}{n(n-3)!} \int_0^1 \int_0^1 \int_{\Lambda^n} V_{12}(s_1 V_{13} + V_{23}) e^{-\beta\Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n; s_1, s_2, 1, \dots, 1)} dx_1 \dots dx_n ds_1 ds_2. \quad (8.34)$$

Na última parcela, uma soma de  $n-2$  integrais de mesmo valor foi substituída por  $n-2$  vezes o valor de uma das integrais.

Portanto, definindo

$$K_\Lambda^{(1)} = |\Lambda|$$

e

$$K_\Lambda^{(2)} = \frac{-\beta}{2} \int_0^1 \int_{\Lambda^2} V_{12} e^{-\beta\Phi^{(2)}(x_1, x_2; s_1)} dx_1 dx_2 ds_1,$$

temos

$$Q_\Lambda^{(n)}(\beta) = \frac{1}{n} K_\Lambda^{(1)} Q_\Lambda^{(n-1)} + \frac{2}{n} K_\Lambda^{(2)} Q_\Lambda^{(n-2)} + \frac{(-\beta)^2}{n(n-3)!} \int_0^1 \int_0^1 \int_{\Lambda^n} V_{12}(s_1 V_{13} + V_{23}) e^{-\beta\Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n; s_1, s_2, 1, \dots, 1)} dx_1 \dots dx_n ds_1 ds_2, \quad (8.35)$$

completando mais um passo do procedimento indutivo. Podemos continuá-lo agindo sempre na última parcela e transformando-a segundo o teorema fundamental do Cálculo. A cada aplicação deste, um dos argumentos iguais a 1 em  $\Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n; s_1, s_2, 1, \dots, 1)$  é transformado em um parâmetro de acoplamento. Faremos isto até esgotar os argumentos iguais a 1. Para descrever o resultado final do procedimento indutivo e mostrar onde aparecem as árvores que definimos pouco atrás, definimos a contribuição de uma árvore  $t$  com vértices  $\{1, 2, \dots, n\}$  como

$$K_\Lambda^{(n)}(t) = \frac{(-\beta)^n \tau_t^{\frac{1}{2}}}{n \int_0^1 \dots \int_0^1 \int_{\Lambda^n} f(t; s_1, \dots, s_{n-1}) \prod_{v=1}^{n-1} V_{v+1, \eta_t(v+1)} e^{-\beta\Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n; s_1, \dots, s_{n-1})} dx_1 \dots dx_n ds_1 \dots ds_{n-1}, \quad (8.36)$$

onde

$$f(t; s_1, \dots, s_{n-1}) = \prod_{l=1}^{n-1} s_{l-1} s_{l-2} \dots s_{\eta_l(l+1)}. \quad (8.37)$$

**Observação:** No caso em que  $\eta_l(l+1) = l$ , o produto na fórmula acima não possui nenhum fator, devendo ser reinterpretado como igual a 1.

Para entender melhor estas definições, vejamos alguns exemplos. Primeiramente, para a única árvore  $t_1$  com 2 vértices temos  $n = 2$  e  $\eta(2) = 1$ , de forma que  $f(t_1, s_1) = 1$  e

$$\begin{aligned} K_{\Lambda}^{(2)}(t_1) &= \frac{-\beta}{2} \int_0^1 \int_{\Lambda^2} V_{12} e^{-\beta\Phi^{(2)}(x_1, x_2; s_1)} dx_1 dx_2 ds_1 \\ &= K_{\Lambda}^{(2)}. \end{aligned}$$

Para  $n = 3$  considere as 2 árvores mostradas na figura 5, que denotaremos respectivamente  $t_2$  e  $t_3$ . Teremos respectivamente  $f(t_2; s_1, s_2) = 1$  e  $f(t_3; s_1, s_2) = s_1$ , portanto

$$\begin{aligned} K_{\Lambda}^{(3)}(t_2) &= \frac{(-\beta)^2}{3} \int_0^1 \int_0^1 \int_{\Lambda^2} V_{12} V_{23} e^{-\beta\Phi^{(3)}(x_1, x_2, x_3; s_1, s_2)} dx_1 dx_2 dx_3 ds_1 ds_2 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} K_{\Lambda}^{(3)}(t_3) &= \frac{(-\beta)^2}{3} \int_0^1 \int_0^1 \int_{\Lambda^2} s_1 V_{12} V_{13} e^{-\beta\Phi^{(3)}(x_1, x_2, x_3; s_1, s_2)} dx_1 dx_2 dx_3 ds_1 ds_2 \end{aligned}$$

O leitor que tiver entendido bem o procedimento indutivo utilizado para chegar em (8.35) irá reconhecer a relação entre a última parcela nesta expressão e os valores acima para  $K_{\Lambda}^{(3)}(t_2)$  e  $K_{\Lambda}^{(3)}(t_3)$ : se aplicarmos mais uma vez o teorema fundamental do Cálculo sobre a última parcela de (8.35) iremos obter  $\frac{3}{n}(K_{\Lambda}^{(3)}(t_2) + K_{\Lambda}^{(3)}(t_3))Q_{\Lambda}^{(n-3)}(\beta)$  mais uma integral sobre a qual o teorema fundamental do Cálculo será novamente aplicado, dando origem às contribuições das árvores com 4 ou mais vértices. Portanto, se definirmos

$$K_{\Lambda}^{(n)} = \sum_{t \in T_n} K_{\Lambda}^{(n)}(t), \quad (8.38)$$

onde  $T_n$  é o conjunto de todas as árvores com vértices  $\{1, 2, \dots, n\}$ , teremos demonstrado

### Proposição 8.1

$$Q_\Lambda^{(n)}(\beta) = \sum_{j=1}^n \frac{j}{n} K_\Lambda^{(j)} Q_\Lambda^{(n-j)}(\beta) \quad (8.39)$$

Substituindo a expressão acima para  $Q_\Lambda^{(n)}$  na expressão (4.15) para a função partição grand-canônica, obtemos

### Proposição 8.2

$$Z_\Lambda(\beta, \lambda) = \exp \left( \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n K_\Lambda^{(n)} \right). \quad (8.40)$$

Conseqüentemente, os coeficientes da série de Mayer para a pressão, antes de tomar o limite termodinâmico, são dados por

$$b_{\Lambda n} = \frac{1}{\beta|\Lambda|} K_\Lambda^{(n)}. \quad (8.41)$$

**Prova:** Substituindo em (4.15) o resultado da proposição 8.1, derivando termo a termo a série de potências e multiplicando por  $\lambda$ , obtemos

$$\begin{aligned} \lambda \frac{\partial Z_\Lambda}{\partial \lambda} &= \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n \sum_{j=1}^n j K_\Lambda^{(j)} Q_\Lambda^{(n-j)} \\ &= Z_\Lambda \sum_{n=1}^{\infty} n \lambda^n K_\Lambda^{(n)}, \\ &= Z_\Lambda \lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n K_\Lambda^{(n)}, \end{aligned}$$

onde o resultado da segunda igualdade pode ser verificado fazendo o produto da série de potências (4.15) por  $\sum_{n=1}^{\infty} n \lambda^n K_\Lambda^{(n)}$ . Cancelando-se os  $\lambda$  em ambos os lados e integrando-se a equação diferencial  $\frac{\partial Z_\Lambda}{\partial \lambda} = Z_\Lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \sum_{n=1}^{\infty} \lambda^n K_\Lambda^{(n)}$  resultante com a condição inicial  $Z_\Lambda(\beta, 0) = 1$  obtemos a solução (8.40). Lembrando que  $b_{\Lambda n}$  é o coeficiente de  $\lambda^n$  em  $\frac{1}{\beta|\Lambda|} \log Z_\Lambda$  e usando-se (8.40) para calcular  $\log Z_\Lambda$  obtém-se (8.41).  $\square$

## 9 Convergência da série de Mayer

Lembrando que cada  $K_{\Lambda}^{(n)}$  é a soma de das contribuições  $K_{\Lambda}^{(n)}(t)$  das árvores  $t$  com vértices  $\{1, 2, \dots, n\}$  e usando a definição (8.36), obtemos uma forma explícita para os  $b_{\Lambda n}$  em termos das árvores com vértices  $\{1, 2, \dots, n\}$ :

$$b_{\Lambda n} = \frac{1}{\beta|\Lambda|} \sum_{t \in T_n} \frac{(-\beta)^{n-1}}{n} \int_0^1 \dots \int_0^1 \int_{\Lambda^n} f(t; s_1, \dots, s_{n-1}) \prod_{v=1}^{n-1} V_{v+1, \eta_t(v+1)} e^{-\beta \Phi^{(n)}(x_1, \dots, x_n; s_1, \dots, s_{n-1})} dx_1 \dots dx_n ds_1 \dots ds_{n-1}.$$

Usando o resultado de estabilidade da Proposição 7.2, temos

$$|b_{\Lambda n}| \leq \frac{\beta^{n-2} e^{\beta B n}}{n|\Lambda|} \sum_{t \in T_n} \int_0^1 \dots \int_0^1 \int_{\Lambda^n} f(t; s_1, \dots, s_{n-1}) \prod_{v=1}^{n-1} |V_{v+1, \eta_t(v+1)}| dx_1 \dots dx_n ds_1 \dots ds_{n-1}.$$

Podemos agora imitar a demonstração da Proposição 6.1, o que irá transformar a integral nas variáveis de posição acima em uma integral de um produto de funções cada uma delas dependendo de somente uma das novas variáveis, sendo a integração efetuada numa região  $\Lambda'$ . Novamente, haverá uma das novas variáveis da qual o integrando não irá depender. A integração nesta variável cancelará o fator  $|\Lambda|$  no denominador. Neste ponto, novamente imitando o argumento análogo na demonstração da Proposição 6.1 para obter a convergência da integral no limite termodinâmico e a cota resultante, seguem a existência do limite termodinâmico dos  $b_{\Lambda n}$ <sup>8</sup> e a cota

$$|b_n| \leq \frac{\beta^{n-2} e^{\beta B n}}{n} (\|V\|_1)^{n-1} \sum_{t \in T_n} \int_0^1 \dots \int_0^1 f(t; s_1, \dots, s_{n-1}) ds_1 \dots ds_{n-1}. \quad (9.42)$$

<sup>8</sup>De maneira independente da demonstração anterior do mesmo resultado.

Com isto, terminamos a chamada “parte de energia” na estimativa dos  $b_n$  e na prova do teorema 1. Para concluir a demonstração, basta mostrar que existe constante  $D > 0$  tal que

$$\sum_{t \in T_n} \int_0^1 \dots \int_0^1 f(t; s_1, \dots, s_{n-1}) ds_1 \dots ds_{n-1} < D^n.$$

Se o fizermos, então teremos que existe  $C > 0$  tal que  $|b_n| < C^n$ , o que terminará a demonstração. Note porém que o termo do lado esquerdo da desigualdade que nos resta demonstrar é puramente combinatório, dependendo somente da estrutura dos grafos árvore e não mais da energia de interação entre as partículas. Ou seja, o que nos resta a resolver é a “parte de entropia” do problema.

Na discussão que segue a demonstração da Proposição 6.1, vimos que se usarmos o formalismo de grafos de Mayer, o fator de entropia envolverá a soma de todos os grafos de Mayer conexos, que são em um número da ordem de  $2^{\frac{1}{2}n(n-1)}$ . Por outro lado, o formalismo dos parâmetros de acoplamento acabou organizando melhor a soma, de modo que agora só temos que somar sobre os grafos árvore, que são “somente”  $(n-1)!$ .

O resto da demonstração do teorema 1 seguirá então ao demonstrarmos a seguinte:

### Proposição 9.1

$$\sum_{t \in T_n} \int_0^1 \dots \int_0^1 f(t; s_1, \dots, s_{n-1}) ds_1 \dots ds_{n-1} < e^{n-1}. \quad (9.43)$$

**Prova:** Introduzindo um fator maior que 1 adequado no integrando do lado esquerdo de (9.43), temos

$$\begin{aligned} & \sum_{t \in T_n} \int_0^1 \dots \int_0^1 f(t; s_1, \dots, s_{n-1}) ds_1 \dots ds_{n-1} & (9.44) \\ & < \sum_{t \in T_n} \int_0^1 \dots \int_0^1 f(t; s_1, \dots, s_{n-1}) e^{\sum_{i=1}^{n-1} s_i s_{i+1} \dots s_{n-1}} ds_1 \dots ds_{n-1} \\ & = \sum_{t \in T_n} \int_0^1 \dots \int_0^1 f(t; s_1, \dots, s_{n-1}) e^{s_{n-1} v} ds_1 \dots ds_{n-1}, \end{aligned}$$

onde  $v = 1 + \sum_{l=1}^{n-2} s_l s_{l+1} \dots s_{n-2}$ . A soma sobre todas as árvores  $t$  em  $T_n$  pode agora ser decomposta como a soma sobre todas as árvores  $t' \in T_{n-1}$  seguida da soma sobre todos os possíveis valores de  $\eta_t(n)$ , uma vez que as árvores em  $T_n$  são indutivamente construídas a partir das árvores em  $T_{n-1}$  com a adição do vértice  $n$  em todas as possíveis maneiras. Usando a definição (8.37) pode-se ver ainda que

$$\sum_{\eta_t(n)=1}^{n-1} f(t; s_1, \dots, s_{n-1}) = v f(t'; s_1, \dots, s_{n-2}),$$

de forma que se chega a

$$\begin{aligned} & \sum_{t \in T_n} \int_0^1 \dots \int_0^1 f(t; s_1, \dots, s_{n-1}) ds_1 \dots ds_{n-1} \\ & < \sum_{t' \in T_{n-1}} \int_0^1 \dots \int_0^1 f(t'; s_1, \dots, s_{n-2}) ds_1 \dots ds_{n-2} \int_0^1 v e^{s_{n-1}v} ds_{n-1} \\ & < e \sum_{t' \in T_{n-1}} \int_0^1 \dots \int_0^1 f(t'; s_1, \dots, s_{n-2}) e^{v-1}, \end{aligned}$$

onde usamos que  $\int_0^1 v e^{sv} ds < e^v$  se  $v > 0$ . A soma neste último resultado é exatamente da forma (9.44), agora com um vértice a menos nas árvores, de forma que podemos iterar o procedimento para chegar de (9.44) até aqui, obtendo assim (9.43).  $\square$

## 10 Conclusão

Na literatura de Física, a existência do limite termodinâmico é quase sempre dada como um fato que não necessita demonstração. A demonstração da existência deste limite para potenciais entre pares estáveis e integráveis, através da prova da convergência da série de Mayer, é portanto um protótipo de toda uma classe de problemas matemáticos em Mecânica Estatística.

Um problema deste tipo ainda em aberto é o de encontrar uma prova direta da existência do limite termodinâmico para o gás de dipolos. O gás de dipolos é descrito por um potencial entre pares estável, porém



*não-integrável.* A existência do limite termodinâmico para o gás de dipolos foi obtida por métodos indiretos usando técnicas de grupo de renormalização, [8]. Por uma prova direta, entende-se por exemplo uma prova como a apresentada neste artigo, através de cotas para os coeficientes da série de Mayer suficientes para garantir a convergência desta. Sem a hipótese de integrabilidade, a própria finitude dos coeficientes da série de Mayer para o gás de dipolos, mesmo sem a demonstração da convergência da série, é não-trivial.

Há poucos anos publicamos [11] uma prova mais simples que as anteriores da finitude dos coeficientes da série de Mayer para o gás de dipolos, sem utilizar em nenhum lugar argumentos do tipo grupo de renormalização. Esta prova utiliza grafos de Mayer, não os grafos árvore, e explora as simetrias do potencial entre dipolos para poder prescindir da hipótese de integrabilidade. O motivo pelo qual não se consegue continuá-la até obter a convergência da série de Mayer é o mesmo pelo qual falhou a prova que apresentamos aqui na seção 6, ou seja, o mesmo fator de entropia ainda incontrolável. Já o formalismo dos parâmetros de acoplamento, que consegue resolver o problema no caso de potenciais integráveis, acaba falhando no caso do gás de dipolos, pois as modificações necessárias para resolver as dificuldades devidas à não-integrabilidade acabam causando uma “proliferação” das árvores, estragando o fator de entropia benévolo destas.

Acreditamos que seja possível dar uma demonstração do teorema deste artigo (interações estáveis e integráveis entre pares) utilizando somente os grafos de Mayer, sem utilizar as árvores. Obviamente estamos interessados em uma demonstração como esta na esperança de poder estendê-la para o gás de dipolos. Infelizmente ainda não alcançamos tal resultado.

Vale ainda lembrar, a título de comentário final, que aparecem em outras áreas da Física métodos que utilizam grafos os mais diversos para organizar as várias contribuições a quantidades físicas. Muitas vezes estes grafos são associados a séries cujas propriedades de convergência são em geral ainda pouco conhecidas. Os dois tipos de grafos que apareceram neste artigo são portanto somente um primeiro exemplo.

## Referências

- [1] S. G. Brush, *The Kind of Motion We Call Heat*, North-Holland, 1976.
- [2] S. G. Brush, *Statistical Physics and the Atomic Theory of Matter*, Princeton University Press, 1983.
- [3] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, 2nd edition, J. Wiley, 1985.
- [4] R. V. Churchill, *Variáveis Complexas e suas Aplicações*, Mc Graw-Hill, 1975.
- [5] D. G. Figueiredo, *Análise I*, 2a. edição, Livros Técnicos e Científicos, 1996.
- [6] G. Gallavotti, *Statistical Mechanics. A Short Treatise*, Springer-Verlag, 1999.
- [7] J. Glimm e A. Jaffe, *Quantum Physics - A Functional Integral Point of View*, 2nd. edition, Springer-Verlag, 1987.
- [8] K. Gawedzki, A. Kupiainen, *Block Spin Renormalization Group for Dipole Gas and  $(\nabla\phi)^4$* , Ann. Phys. **147**, 198 (1983).
- [9] K. Huang, *Statistical Mechanics*, John Wiley and Sons, 1963.
- [10] E. L. Lima, *Análise Real - vol. 1*, 2a. edição, Coleção Matemática Universitária, IMPA, 1993.
- [11] A. Procacci, E. Pereira, A. G. M. Neves e D. H. U. Marchetti, *Coulomb Interaction Symmetries and the Mayer Series for the Two-Dimensional Dipole Gas*, J. Stat. Phys., **87**, nr. 3/4, 877-889 (1997).
- [12] F. Reif, *Fundamental of Statistical and Thermal Physics*, Mc Graw-Hill, 1965.
- [13] D. Ruelle, *Statistical Mechanics: Rigorous Results*, W. A. Benjamin, 1969.
- [14] M. G. Soares, *Cálculo em Uma Variável Complexa*, Coleção Matemática Universitária, IMPA, 1999.

- [15] C. J. Thompson, *Mathematical Statistical Mechanics*, Princeton University Press, 1972.

Departamento de Matemática

UFMG

Av. Antônio Carlos, 6627 - Caixa Postal 702

30123-970 - B. Horizonte - MG

aneves@mat.ufmg.br